



HAL
open science

Plasmas micro-ondes en cavité résonnante à la pression atmosphérique : étude des plasmas d'hélium et applications au traitement des matériaux

Rodrigo Perito Cardoso

► To cite this version:

Rodrigo Perito Cardoso. Plasmas micro-ondes en cavité résonnante à la pression atmosphérique : étude des plasmas d'hélium et applications au traitement des matériaux. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2007. Français. NNT : 2007INPL103N . tel-01777346

HAL Id: tel-01777346

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01777346>

Submitted on 24 Apr 2018

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

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



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

**PLASMAS MICRO-ONDES EN CAVITÉ RÉSONNANTE À
LA PRESSION ATMOSPHÉRIQUE: ÉTUDE DES PLASMAS
D'HÉLIUM ET APPLICATIONS AU TRAITEMENT DES
MATÉRIAUX**

Thèse

Présentée devant
l'Institut National Polytechnique de Lorraine

pour obtenir le titre de

Docteur de l'INPL

École doctorale : Énergie, Mécanique, Matériaux
Discipline : Science et Ingénierie des Matériaux

Soutenue publiquement par

Rodrigo PERITO CARDOSO

le 14 décembre 2007 devant la commission d'examen

Rapporteurs	M. Khaled HASSOUNI	Professeur, LIMHP, Université Paris 13
	M. Pascal TRISTANT	Professeur, SPCTS, Université de Limoges.
Examineurs	M. Nader SADEGHI	Directeur de recherche, LSP, Université Joseph Fourier, Grenoble
	M. Antoine ROUSSEAU	Directeur de recherche, LPTP, École Polytechnique, Palaiseau
Directeur de thèse	M. Thierry BELMONTE	Directeur de recherche, LSGS, INPL, Nancy
Co-directeur de thèse	M. Gérard HENRION	Chargé de recherche, LSGS, INPL, Nancy

*« Il n'existe que deux choses
infinies, l'univers et la bêtise
humaine... mais pour l'univers, je
n'ai pas de certitude absolue. »*

Albert Einstein

À ma femme Lígia
À mes parents Pedro et Jane

R e m e r c i e m e n t s

C'est avec mon enthousiasme le plus vif et le plus sincère que je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué directement ou indirectement à l'aboutissement de ce travail de thèse.

Pour moi, ces quatre années au Laboratoire de Science et Génie des Surfaces se sont passées dans des conditions excellentes et l'encadrement y est pour beaucoup. Je voudrais remercier mon directeur de thèse Thierry Belmonte pour sa grande disponibilité, pour sa vivacité d'esprit et pour ses compétences scientifiques. Je voudrais également remercier Gérard Henrion, qui a assuré la co-direction de ma thèse, pour sa disponibilité, pour ses compétences scientifiques et pour son aide dans les mesures expérimentales. Je les remercie profondément pour leurs qualités personnelles, pour la confiance qu'ils m'ont toujours témoignée, pour la liberté de choix qu'ils m'ont donné pendant les travaux et pour la qualité de leur encadrement. Toutes ces qualités ont aidé grandement à ma formation scientifique et personnelle.

Je voudrais ensuite exprimer ma reconnaissance à tous les membres du jury pour le temps investi dans la réalisation ou l'évaluation de cette étude. Je remercie :

Khaled Hassouni et Pascal Tristant qui ont accepté de porter un jugement expert en tant que rapporteurs de cette thèse ;

Antoine Rousseau pour avoir participé à la soutenance en qualité d'examineur;

Nader Sadeghi pour toutes les discussions que nous avons eu à propos des décharges d'hélium et aussi pour m'avoir fait découvrir la technique d'absorption laser.

Parmi les autres personnes qui ont directement contribué à ces travaux, je voudrais remercier :

Jean-Marie Thiébaud pour toutes les journées passées en salle de manip avec moi, pour m'avoir fait découvrir les micro-ondes et pour l'aide qu'il m'a apporté entre le démarrage de ma thèse et son départ en retraite. Je le remercie aussi pour sa bonne humeur, ses qualités humaines et ses qualités de bricoleur;

Francis Kosior pour tous les efforts fournis en ce qui concerne la simulation électromagnétique, pour sa disponibilité, pour son amitié et pour tous les bons moments de discussions et détente qui nous avons partagé;

Pascal Keravec pour les efforts fournis en spectrométrie de masse;

Juan Miguel Arocas et Régis Peignier pour l'aide apportée dans les montages expérimentaux;

Cédric Noël pour les mesures réalisées lors de son stage de Master et également pour toutes les discussions scientifiques et tous les développements qui nous avons pu faire ensemble pendant ces années;

Christine Gendarme, Sylvain Weber et Pascal Boulet dont j'ai apprécié les compétences lors des analyses des échantillons;

Henri, Patrice et Jacques pour l'usinage des pièces nécessaires aux expériences.

Je remercie le gouvernement Brésilien qui par le biais de la CAPES a financé ma bourse pendant les quatre années de thèse.

Je voudrais remercier aussi tout le personnel du LSGS, en particulier Sylvie, Valérie et Martine. Je tiens à remercier aussi Henri Michel pour tout l'expérience qu'il a partagée avec moi dans plusieurs moments de discussions.

Je voudrais remercier également mes professeurs brésiliens, Ana Maria Maliska, Clovis R. Maliska et Joel L. R. Muzart (*in memoriam*), qui m'ont aidé dans mon parcours scientifique. Ces personnes ont non seulement dirigé mes travaux en master mais m'ont aussi donné des conseils précieux pour que je puisse réaliser ma thèse en France.

Pendant les quatre années de thèse, j'ai particulièrement apprécié les moments de détente et de discussion avec mes camarades doctorants, chercheurs, stagiaires... Merci à tous et je voudrais particulièrement témoigner ma gratitude envers mes collègues de bureau : Virginie, les deux Cédric (Jaoul et Noël), Marjorie, Sandrine, Juliano, Thomas Grégory, Tony et Rodrigo et particulièrement à Alain Daniel et Marcio Mafra.

Enfin, je remercie mes parents Pedro et Jane pour leur soutien inconditionnel et pour la grande liberté qu'ils m'ont laissée pendant tout mon parcours. Je remercie de tout mon cœur ma femme Lígia pour son soutien et sa patience tout au long de ma thèse.

TABLE DES MATIÈRES

Chapitre 1 – Introduction générale	- 1 -
Chapitre 2 - Plasmas micro-ondes à la pression atmosphérique : aspects théoriques et applications au traitement des surfaces	- 5 -
Les plasmas à la pression atmosphérique : introduction et généralités.....	- 5 -
Plasmas micro-ondes à la pression atmosphérique : sources, aspects théoriques et difficultés	- 7 -
Problème des données de base.....	- 8 -
Estimation du terme source.....	- 10 -
Estimation des termes de perte	- 10 -
Établissement du bilan.....	- 12 -
Problème du caractère local ou non local de la dissipation d'énergie	- 14 -
Autres aspects	- 16 -
Applications des plasmas micro-ondes au traitement des surfaces	- 17 -
Conclusions.....	- 19 -
Références.....	- 19 -
Chapitre 3 - Dispositifs expérimentaux et méthodes	- 25 -
Les réacteurs micro-ondes en cavité résonnante.....	- 25 -
Le système d'injection des gaz.....	- 28 -
Les gaz.....	- 29 -
Mesures par spectroscopie d'émission optique	- 30 -
Mesures moyennes sur le volume (non résolues spatialement).....	- 30 -
Mesures résolues spatialement.....	- 30 -
Mesures par spectroscopie d'émission optique haute résolution	- 31 -
Mesures par spectroscopie d'émission optique en plasma pulsé.	- 31 -
Mesures de température rotationnelle : technique du spectre synthétique.	- 33 -
Mesures d'absorption par diode laser.....	- 42 -
Technique et mesures en plasma continu.....	- 42 -
Mesures en plasma pulsé.....	- 46 -
Mesures des dimensions de la décharge par analyse d'image.....	- 47 -
Mesures par spectrométrie de masse	- 48 -
Application aux traitements de surface	- 49 -
Références.....	- 49 -
Chapitre 4 - Modèle collisionnel-radiatif du plasma d'hélium à la pression atmosphérique en cavité résonnante	- 51 -
Processus élémentaires.....	- 52 -
Ionisation	- 52 -
Excitation et collisions superélastiques	- 66 -
Recombinaison et diffusion ambipolaire.....	- 66 -
Création et perte d'excimères.....	- 69 -
Quenching	- 71 -
Radiation.....	- 71 -
Description du modèle.....	- 72 -

Résultats du modèle.....	- 76 -
Perspectives.....	- 84 -
Références.....	- 85 -

Chapitre 5 - Influence des impuretés sur les plasmas d'hélium en cavité résonnante à la pression atmosphérique - 89 -

Influence des impuretés sur le volume du plasma.....	- 90 -
Méthode de mesure du volume du plasma.....	- 90 -
Influence des impuretés sur le volume du plasma.....	- 92 -
Influence des impuretés sur les plasmas d'hélium.....	- 94 -
Spectres d'émission optique : rôle spécifique de la vapeur d'eau.....	- 94 -
Influence des impuretés sur la concentration de l'état He(2 ³ S) dans le plasma.....	- 97 -
Cas où la puissance est fixée.....	- 97 -
Cas où la puissance est variable.....	- 100 -
Rôle des impuretés sur la température de la décharge.....	- 102 -
Influence de la puissance sur la température de la décharge.....	- 103 -
Influence des impuretés sur la température de la décharge.....	- 104 -
Influence des impuretés sur le comportement de la post-décharge.....	- 106 -
Cas où la puissance est constante.....	- 107 -
Influence de l'oxygène sur le comportement de la post-décharge.....	- 107 -
Influence de l'azote sur le comportement de la post-décharge.....	- 113 -
Influence de l'hydrogène sur le comportement de la post-décharge.....	- 115 -
Influence de l'argon sur le comportement de la post-décharge.....	- 116 -
Discussion.....	- 119 -
Cas où la puissance est variable.....	- 122 -
Conclusion.....	- 127 -
Références.....	- 128 -

**Chapitre 6 – Dépôt de couches minces de SiO_x par RPECVD à la pression atmosphérique .
..... - 133 -**

Introduction.....	- 133 -
Dispositif expérimental.....	- 134 -
Résultats et discussions.....	- 135 -
Conclusions.....	- 139 -
Références.....	- 140 -

Chapitre 7 – Conclusion générale et perspectives - 141 -

Annexe A – Sections efficaces de collision électron-neutre pour l'hélium et comparaison des paramètres de transport avec les données expérimentales - 145 -

Références.....	- 165 -
-----------------	---------

Annexe B – Estimation de la concentration électronique par modélisation des équations de Maxwell..... - 167 -

Introduction	- 167 -
Définition du modèle	- 169 -
Équation générale du problème	- 169 -
Résolution des équations	- 169 -
Caractéristiques géométriques et physiques du modèle.....	- 170 -
Conditions aux limites.....	- 175 -
Maillage	- 176 -
Problème portant sur l’ajustement du système de couplage.....	- 177 -
Procédure pour la détermination de la concentration électronique.....	- 177 -
Problème portant sur le calcul des puissances.....	- 177 -
Résultats	- 178 -
Validation du code	- 178 -
Résultats avec un plasma d’hélium.....	- 180 -
Estimation de la concentration électronique du plasma.....	- 181 -
Références.....	- 185 -

**Annexe C – Application du plasma micro-ondes en cavité résonnante à la pression atmosphérique au traitement des matériaux : la nitruration du titane à haute température...
..... - 187 -**

Dispositif expérimental	- 188 -
Profil des couches et microstructure	- 189 -
Cinétique de traitement.....	- 193 -
Essai de production d’une couche monocristalline	- 195 -
Conclusions	- 196 -
Références.....	- 196 -

Chapitre 1

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Aujourd'hui, les développements technologiques et industriels exigent des produits de plus en plus performants élaborés avec des rendements sans cesse accrus. Il en résulte des problèmes écologiques graves ayant des conséquences mondiales qui conduisent certains pays à adopter des réglementations permettant de tendre vers une préservation de l'environnement. Ces réglementations portent non seulement sur la production, souvent dispendieuse en énergie, mais aussi sur le recyclage des produits. Ces règles concernent donc à la fois le produit et les traitements des résidus issus de sa production. Cette effort conduit certaines industries à substituer leurs traitements les plus polluants par des traitements plus respectueux de l'environnement. Néanmoins, cette substitution ne doit en aucun cas compromettre la performance du produit élaboré. Dans ce contexte, les traitements plasma, réputés peu polluants et performants, sont en train d'investir de nombreux domaines d'applications de l'industrie.

Les applications les plus répandues utilisent des plasmas à basse pression dont la physique est relativement bien connue et dont la maîtrise technologique est garantie. Les plasmas sous vide sont déjà très largement utilisés dans les industries électronique, métallurgique, verrière, ou optique. Ils servent à des traitements de gravure, de dépôt de couches minces, de fonctionnalisation, de nettoyage ou de traitement thermochimique (tels que la nitruration, la cémentation et la carbonitruration). En effet, les plasmas peuvent être employés de différentes façons : ils peuvent servir de source d'espèces actives (par exemple en PECVD – Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), de source de photons (dans les lampes), de source de chaleur (dans les traitements thermochimiques) ou encore de source de flux de matière (en PVD – Physical Vapor Deposition). Une meilleure compréhension de la physique des plasmas permet non seulement d'optimiser les procédés, mais aussi de développer de nouvelles applications, comme c'est le cas actuellement dans le domaine biomédical et dans celui du traitement des effluents gazeux.

Dans la plupart des traitements de surface, on utilise le plasma de façon à profiter de la réactivité élevée de ce milieu hors équilibre. Il sert alors surtout de source d'espèces actives. Il se trouve que cette caractéristique du plasma peut être maintenue dans les plasmas à la pression atmosphérique. Dans ce cas, leur mise en œuvre ne nécessite plus d'équipements de vide, généralement coûteux et peu simples à intégrer dans les lignes de traitement en continu.

La physique des plasmas hors équilibre à la pression atmosphérique est actuellement l'objet de beaucoup de travaux de recherche. C'est un domaine en plein essor. La diversité des sources de

plasma à la pression atmosphérique est remarquable. Différents types de plasmas, présentant des caractéristiques très différentes, peuvent être générés à la pression atmosphérique en changeant simplement la forme d'excitation et/ou la géométrie du réacteur. Actuellement, les décharges de type DBD (Dielectric Barrier Discharge), les torches micro-ondes et les microdécharges sont les plus étudiées. En ce qui nous concerne, nous allons focaliser notre attention dans cette thèse sur les plasmas en cavité résonnante micro-ondes.

Un réacteur plasma micro-ondes fonctionnant à la pression atmosphérique sur le principe d'une cavité résonnante a été développé au Laboratoire de Science et Génie des Surfaces (LSGS – UMR CNRS 7570), dans l'équipe ESPRITS (Équipe Science, PRocédés et Ingénierie de Traitement de Surface), en vue d'applications en traitement de surfaces. Actuellement, la physique de ce type de décharges atmosphériques nécessite d'importants développements. En effet, nous verrons que différents phénomènes physiques observés ne sont pas encore complètement compris.

Parvenir à mieux cerner la physique de base des décharges micro-ondes en cavité résonnante est l'un des objectifs importants que nous nous sommes fixé dans ce travail. Nous avons donc décidé de consacrer une partie significative de la thèse à l'étude et à la caractérisation de ce type de source.

Parmi les différents gaz plasmagènes, les gaz rares sont les plus utilisés pour les études à haute pression. Cela est dû non seulement à la relative simplicité de la chimie de ces gaz comparée à celle des gaz moléculaires mais aussi au grand nombre de données scientifiques de base disponibles sur les décharges de gaz rare. L'hélium est un gaz qui permet d'amorcer facilement une décharge à la pression atmosphérique. Il s'agit d'une décharge « non filamentaire », c'est-à-dire « homogène » où les gradients des propriétés physiques sont moins marqués que les décharges filamenteuses. Nous verrons aussi que la dissipation de l'énergie des électrons y est locale, ce qui facilite certains aspects de la modélisation.

Grâce au développement d'un modèle fiable, il est possible de décrire les processus les plus importants pour l'entretien de la décharge. Cette étape est très utile à la compréhension des phénomènes observés expérimentalement et permet également d'agir sur des paramètres clés afin d'optimiser les propriétés recherchées du plasma. Un modèle collisionnel-radiatif a donc été conçu pour faciliter la compréhension de la décharge d'hélium pur.

Une des caractéristiques connues des plasmas d'hélium est leur sensibilité aux impuretés, notamment à la pression atmosphérique. La maîtrise de la concentration des impuretés s'avère être un aspect fondamental car il suffit de quelques centaines de ppm pour induire un changement radical des caractéristiques de la décharge. Là encore, très peu de données sont disponibles dans la

littérature scientifique. Par conséquent, nous avons décidé de consacrer une partie de la thèse à l'étude de l'influence des impuretés sur un plasma majoritairement constitué d'hélium.

A la suite de cette thèse, il sera intéressant de valoriser nos travaux par des applications dans le domaine des traitements de surfaces. C'est ce que nous avons commencé d'entreprendre. Une première étude a été menée sur le dépôt de films minces de SiO_x à partir d'hexamethyldisiloxane, un composé organométallique très utilisé. Par ailleurs, nous avons également testé les possibilités offertes par nos sources micro-ondes dans le domaine de la nitruration du titane à haute température.

Par conséquent, le plan adopté dans ce mémoire est le suivant :

Dans le chapitre 2, nous présentons les résultats de la littérature scientifique permettant d'illustrer un ensemble de problèmes de base liés à la compréhension des plasmas micro-ondes à la pression atmosphérique et à leurs applications. Dans ce chapitre, nous abordons principalement le problème du manque de données relatives aux processus physiques importants à haute température. Nous illustrerons également le besoin de recourir à des méthodes de mesure disposant de fortes résolutions spatiales afin d'obtenir des données expérimentales suffisamment précises.

Dans le chapitre 3, nous présentons les dispositifs expérimentaux utilisés dans la thèse. Les principes des méthodes de mesure de la température rotationnelle par spectre synthétique et d'adsorption par diode laser sont décrits en détail. Dans cette discussion, nous présentons également les limitations des techniques employées.

Dans le chapitre 4, un modèle collisionnel-radiatif 0-dimensionnel dans le cas d'une décharge d'hélium pur est présenté. Les résultats du modèle sont comparés aux résultats expérimentaux de manière à définir les données importantes. Une discussion critique sur le rôle des différents processus cinétiques est menée afin de justifier les hypothèses émises. Par cette méthode, un jeu complet de sections efficaces et de constantes cinétiques valables dans nos conditions expérimentales est défini. Les processus dominants à chaque étape de la post-décharge temporelle sont aussi mis en évidence.

Dans le chapitre 5, les résultats expérimentaux concernant la caractérisation des plasmas d'hélium en présence d'impuretés connues et introduites en quantités contrôlées sont présentés. Nous établissons quelles sont les influences de la puissance micro-ondes, de la nature et de la concentration de l'impureté sur la température et le volume du plasma. Ces résultats sont ensuite discutés en comparant notamment les cinétiques établies à celles déduites des données de la littérature. Nous illustrerons ainsi l'importance des phénomènes thermiques et des processus de transfert de charge.

Dans le chapitre 6, nous cherchons à établir l'intérêt de la technologie choisie ici par une première étude relative au dépôt de films minces de SiO_x à partir d'hexamethyldisiloxane. Une autre application, la nitruration du titane à haute température, est également présentée en annexe C. Les résultats de ces études nous ont permis de démontrer la faisabilité de ces traitements et d'établir des perspectives prometteuses pour ces deux applications.

Enfin, au chapitre 7, nous présentons les principales conclusions obtenues lors de ce travail de thèse ainsi que les perspectives envisageables pour les travaux futurs.

Chapitre 2

PLASMAS MICRO-ONDES À LA PRESSION ATMOSPHÉRIQUE : ASPECTS THÉORIQUES ET APPLICATIONS AU TRAITEMENT DES SURFACES¹

Les plasmas à la pression atmosphérique : introduction et généralités

Les plasmas à la pression atmosphérique sont connus de la communauté scientifique depuis longtemps. En effet, les premières études sur les plasmas remontent au dix-huitième siècle et ont été réalisées à la pression atmosphérique [1]. Il est intéressant de remarquer qu'une des premières applications industrielles des plasmas à la pression atmosphérique date du dix-neuvième siècle : il s'agissait d'un ozoneur proposé par Siemens dans les années 1850. Cet équipement fonctionnait déjà sur le principe des décharges à barrière diélectrique (DBD), décharges intensément étudiées de nos jours.

Dans les années 1990, en raison des nouvelles potentialités d'applications des plasmas hors équilibre, l'étude des plasmas non thermiques à la pression atmosphérique connaît un nouvel essor. La génération de tels plasmas peut se faire par différentes sources d'excitation, ce qui explique la grande diversité de plasmas à la pression atmosphérique rencontrés dans la littérature scientifique. Un très bon aperçu des différents types de plasmas froids à la pression atmosphérique et de leurs applications est présenté par [2].

Parmi les différents types de plasmas rencontrés, les plasmas micro-ondes à la pression atmosphérique sont une alternative à certaines applications de traitement de surfaces réalisées aujourd'hui sous vide. Contrairement aux décharges à barrière diélectrique (DBD), qui fonctionnent à basse température de gaz, les plasmas micro-ondes, en mode continu, peuvent atteindre des températures très élevées, de l'ordre de 3000 K. Différents types de réacteur micro-ondes peuvent être utilisés : par exemple, les plasmas excités par onde de surface [3]-[7], les torches micro-ondes [8]-[14] et les plasmas en cavité résonnante [15]-[18]. Il existe même depuis peu des micro-plasmas micro-ondes [19]. Au-delà des efforts réalisés sur le développement des sources elles-mêmes, des études approfondies tant théoriques qu'expérimentales ont récemment été réalisées pour mieux comprendre la physique de base qui gouverne ces plasmas. Cependant, dans ces sources à haute température, beaucoup d'aspects restent encore à comprendre, notamment en raison du manque de

¹ Les discussions menés dans ce chapitre sur les plasmas atmosphériques font partie d'un article accepté dans l'European Physical Journal : Applied Physics.

données disponibles sur ces décharges de petites dimensions. Parmi les principales difficultés rencontrées dans ces recherches, il est possible d'évoquer :

- la nécessité de disposer de moyens de diagnostic à hautes résolutions spatiale et temporelle ;
- la connaissance et/ou la détermination expérimentale des constantes cinétiques des processus collisionnels sur une gamme étendue de température (typiquement entre 300 et 5000 K) ;
- la détermination de la distribution (si possible résolue spatialement) en énergie des principales espèces du plasma, notamment les électrons ;
- le développement de modèles collisionnel-radiatif auto-cohérents qui décrivent les processus de base dans un milieu optiquement épais ;
- la mesure de la concentration des dimères, entre autres...

À cause des températures élevées régnant dans ces plasmas micro-ondes à la pression atmosphérique, l'utilisation de ces plasmas est limitée au traitement de surfaces pas ou peu sensibles à la température. Parmi les applications possibles, citons le nettoyage de surfaces, la fonctionnalisation de surfaces ou encore le dépôt de films minces, chaque fois pour des applications dans l'industrie métallurgique ou verrière [2]. En effet, ces applications restent potentielles et n'ont pas encore été amplement étudiées. En réalité, plusieurs difficultés sont susceptibles d'apparaître lors du transfert de ces technologies au niveau industriel. Par exemple, si l'on considère le cas du procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) [20]-[22], le contrôle du flux des gaz est un paramètre clef pour assurer une vitesse de dépôt élevée tout en limitant les réactions en volume, qui créent des poudres [20]. La principale difficulté à résoudre est alors liée à la façon dont on mélange le flux des espèces provenant du plasma au flux du précurseur du dépôt.

Dans la suite de ce chapitre, on s'intéressera aux aspects les plus importants concernant les sources micro-ondes. On présentera également les derniers progrès réalisés dans la compréhension de la physique des plasmas micro-ondes à la pression atmosphérique, tout en décrivant les principales difficultés qu'il reste à surmonter tant pour améliorer notre compréhension de la physique de ces milieux que pour envisager leur utilisation dans différents traitements de surfaces. Dans ce dernier cas, nous mettrons particulièrement l'accent sur le procédé PECVD en post-décharge qui est le plus étudié aujourd'hui.

Plasmas micro-ondes à la pression atmosphérique : sources, aspects théoriques et difficultés

Trois designs courants de sources plasmas micro-ondes à la pression atmosphérique sont présentés Figure 1. Le plasma peut être créé soit dans l'air (a), soit dans une atmosphère contrôlée sans contact avec les parois de l'enceinte (b) soit le long d'un tube en silice fondue où l'onde électromagnétique se propage (c). À l'exception de la Torche à Injection Axiale ou TIA (a) [8], la puissance maximale de fonctionnement de ces sources est limitée par la température très élevée de la décharge.

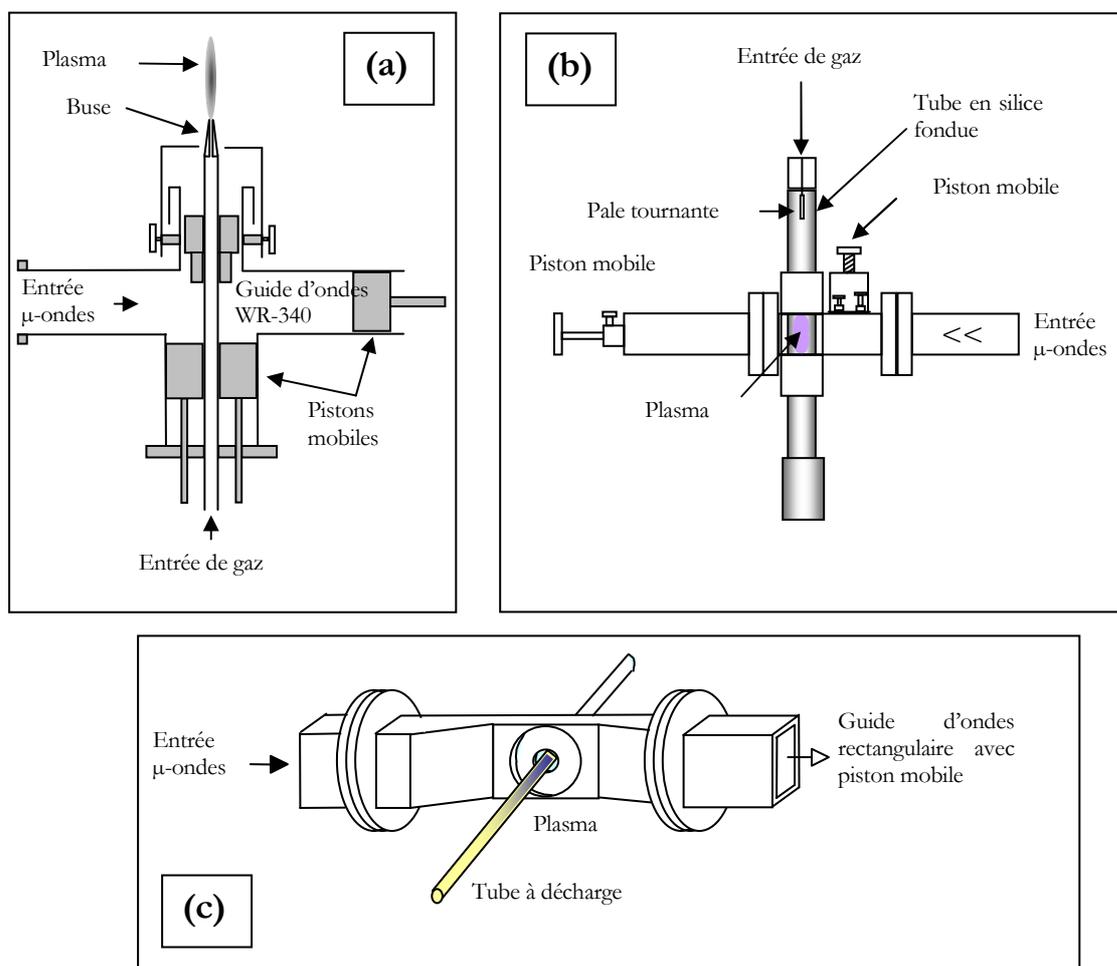


Figure 1 - Exemples de designs de sources plasmas micro-ondes à la pression atmosphérique. (a) La torche à injection axiale (TIA) [8], (b) la cavité résonnante [15] et (c) le surfaguide [3]. Le plasma est entretenu respectivement dans l'air, dans une atmosphère confinée sans contact avec les parois et guidé le long d'un diélectrique.

La silice fondue, communément employée comme matériau pour le tube à décharge, fond approximativement à 2000 K. L'idée qui a prévalu pour le design de la TIA était de coupler une structure d'excitation coaxiale à un guide d'ondes de manière à pouvoir dissiper des puissances très

élevées dans un plasma créé à l'extérieur de la structure d'excitation. L'objectif initial de Moisan et de ses collaborateurs était de développer ainsi une lampe de référence, simple d'utilisation. C'est pourquoi de nombreux travaux récents ont porté sur cette structure qui présente toutefois l'inconvénient de créer un plasma dans l'air. L'atmosphère environnante peut donc modifier les caractéristiques du plasma de la TIA, ce qui nécessite de confiner le plasma de manière à limiter l'influence de l'air. Cela se fait généralement au moyen d'un tube en silice.

Les décharges les plus étudiées d'un point de vue théorique sont générées dans des gaz rares, notamment dans l'argon et dans l'hélium. Ces décharges présentent des dimensions réduites, typiquement de l'ordre de quelques millimètres. De ce fait, on y trouve de forts gradients de température de gaz (~ 1000 K/cm) et de concentrations des espèces du plasma.

Les travaux de référence dans ce domaine ont été conduits par une équipe du département de physique appliquée d'Eindhoven aux Pays Bas [9]-[10], [23]-[24] et par une équipe du département de physique appliquée de Cordoba en Espagne [10]-[11], [25]. Leurs travaux ont permis d'établir le caractère hors équilibre de ces décharges [24]-[25], de mieux comprendre le rôle des ions moléculaires dans les décharges d'argon et d'hélium comme nous l'illustrerons plus loin [9]-[10], de déterminer les températures électroniques typiques de ces plasmas [23], de définir les dimensions caractéristiques des gradients de concentrations et d'établir les bilans de puissance (absorbée, irradiée, etc.) dans le plasma [9].

Comme nous allons le voir, une analyse détaillée de ces travaux soulève des interrogations qui nécessitent d'appréhender le plasma dans toute sa complexité pour en décrire précisément les mécanismes qui le gouvernent. Nous choisissons ici d'illustrer ces difficultés au travers de deux questions majeures qui sont d'une part, le problème des données de base et d'autre part, celui du caractère local ou non local de la dissipation d'énergie. Nous terminerons par des aspects encore en débat liés aux phénomènes connus sous les noms de « contraction » et de « filamentation » dans ces plasmas micro-ondes.

Problème des données de base

Une des difficultés fréquemment rencontrées dans la littérature est liée à la dépendance en températures des constantes cinétiques des réactions chimiques dans une gamme suffisamment étendue. En effet, selon la puissance délivrée au plasma, la température varie sur une gamme très importante de température. Il faut aussi préciser qu'à cause des forts gradients de température, la constante cinétique varie aussi spatialement. Une des principales conséquences de ces variations de température dans les plasmas de gaz rares est liée au contrôle de la cinétique des dimères (ions et

neutres). Actuellement, il n'existe pas de mesures de concentration ni de distribution rotationnelle de ces ions dimères au-dessus de 1500 K. Le problème que cela soulève est illustré par la Figure 2 qui donne un aperçu de la dépendance en température des constantes cinétiques de trois processus de recombinaison possibles de l'ion He_2^+ . Il s'agit des dépendances déterminées par les auteurs des travaux [27]-[30] sur une gamme étroite de température et extrapolées ici jusqu'à 3000 K. Comme on peut l'observer, ces données sont dispersées sur une large plage de valeurs et les données expérimentales sont toutes établies à des températures inférieures à 600 K. De plus, selon la référence, la valeur de la constante cinétique d'un processus peut varier de plusieurs ordres de grandeur.

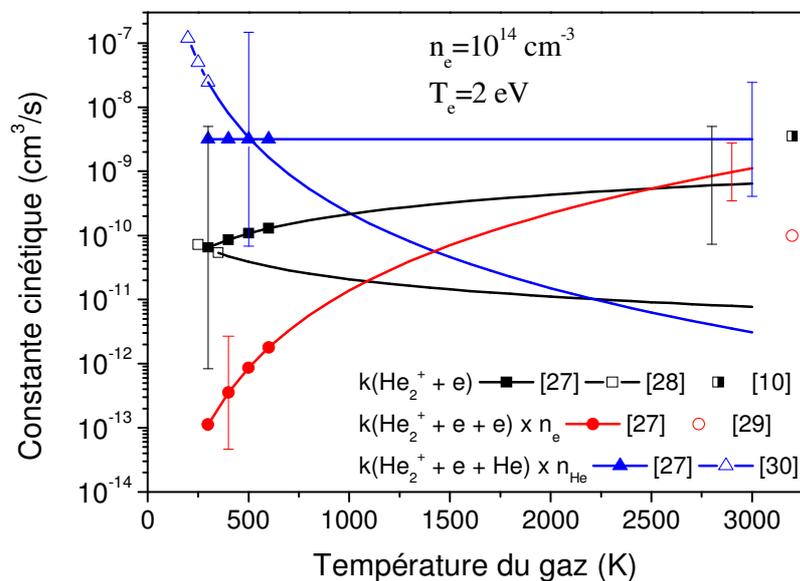


Figure 2 - Constantes cinétiques équivalentes à deux corps pour la recombinaison des ions He_2^+ en fonction de la température du gaz. Une température électronique de 2 eV et une concentration électronique de $10^{14} cm^{-3}$ ont été considérées. Les données expérimentales déduites par [27]-[30] et celles utilisées par [10] sont également présentées pour comparaison. L'extrapolation des données expérimentales dans la gamme de 300 à 3000 K est présentée (lignes continues). Quand, la précision des constantes cinétiques était disponible, elle a été représentée.

Evidemment, le choix des valeurs des constantes de recombinaison des ions dimères va conditionner le choix du processus majoritaire et sa cinétique. Il va donc directement agir sur le rapport des concentrations des ions He^+ et He_2^+ . Dans nos plasmas générés par micro-ondes à la pression atmosphérique, il est important de connaître la nature de l'ion majoritaire. Tâchons à présent d'en faire le bilan.

Estimation du terme source

Tout d'abord nous devons estimer le terme source de création des ions dimères. Selon [10], ils sont produits à partir de He^+ par la réaction à trois corps :



dont la constante cinétique est de $1,2 \pm 0,2 \times 10^{-31} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ à 300 K [31]-[32].

Considérons maintenant la dépendance en température du processus (A). La dépendance obtenue par extrapolation des données de Böhringer [31], mesurées entre 50 et 350 K (proportionnelle à $T_g^{-0,60 \pm 0,10}$), est différente de celle déterminée par Russel [32] à partir de mesures effectuées entre 80 et 300 K (proportionnelle à $T_g^{-0,38 \pm 0,06}$). Même si les données expérimentales de ces deux auteurs diffèrent de moins de 30%, la précision des mesures dans cette plage de température est certainement insuffisante pour une détermination correcte de l'exposant de la loi de puissance en T_g . Les données de Böhringer [31] ont été directement employées par [10] pour déterminer le rôle des ions dimères, entre 500 et 3000 K, dans une décharge micro-ondes à la pression atmosphérique.

Estimation des termes de perte

Dans un deuxième temps, nous devons définir les termes de perte pour estimer le rapport $[He_2^+]/[He^+]$. Trois principaux processus cinétiques ont été considérés par Jonkers *et al.* [10] : la recombinaison électronique directe du dimère, sa dissociation par la réaction inverse de (A) et la dissociation par impact électronique. Il en existe un quatrième qui est la diffusion ambipolaire dont on verra au chapitre suivant qu'elle n'est pas négligeable dans nos conditions. Connaissant ces processus de perte et le processus de création, il est alors possible d'établir un bilan simple qui donne accès au rapport $[He_2^+]/[He^+]$ recherché.

Examinons en détail les processus de perte décrits ci-dessus.

- La constante de recombinaison directe employée par Jonkers *et al.* [10] est de $5,0 \times 10^{-9} / T_e^{0,5} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, où T_e est la température électronique en eV. Cette constante est prise en compte sans dépendance vis-à-vis de la température du gaz. Néanmoins, cette dépendance existe, comme cela a été démontré dans les travaux très récents en anneau de stockage ou « ring storage » réalisés par [28]. En effet, dû à la position défavorable des courbes de potentiel des états doublement excités de l'hélium [33]-[35] (Figure 3), la constante de recombinaison ainsi que son

chemin réactionnel sont dépendants de l'énergie électronique et de la distribution rovibrationnelle de la molécule.

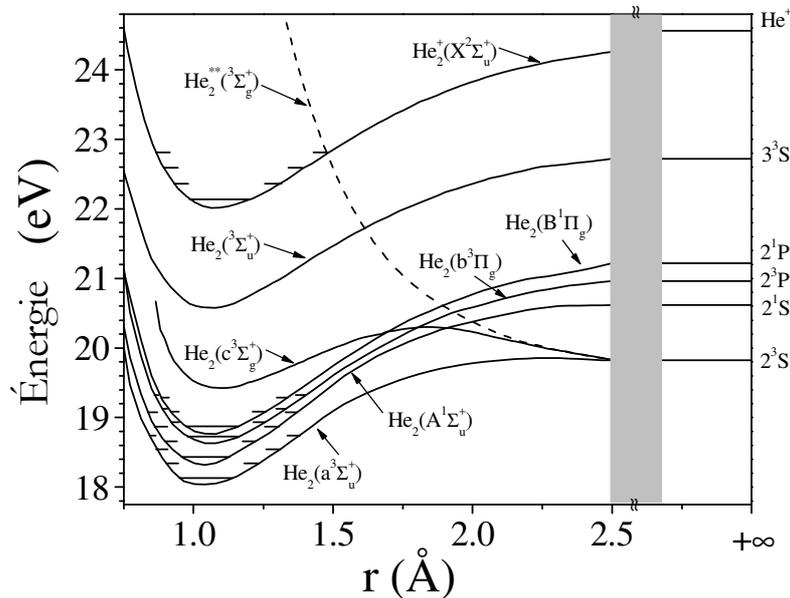
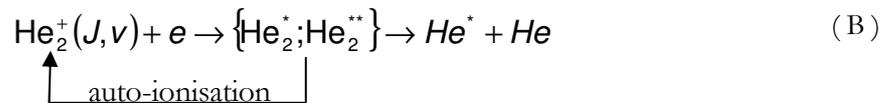


Figure 3 - Courbes de potentiel des dimères de l'hélium. L'état doublement excité He_2^{**} est un état triplet anti-liant parmi de nombreux possibles, plus énergétiques et non représentés, qui intercepte la courbe de potentiel de l'ion dimère proche de son niveau vibrationnel $v=3$.

La recombinaison du dimère s'accompagne d'un processus inverse qui doit être pris en compte. Il s'agit de l'auto-ionisation des niveaux de Rydberg des molécules neutres He_2^* ou He_2^{**} (réaction (B)), qui peuvent se fragmenter en formant un électron et un ion moléculaire dans un état rovibrationnel (J^v, v^v).



Par ce processus, on peut expliquer les faibles valeurs de la constante cinétique de la recombinaison directe mesurées expérimentalement (pour plus de détails voir [28] et [36]). La dépendance de cette constante avec la température électronique a été déterminée et elle est proportionnelle à $T_e^{-0.9}$ [36]. La dépendance par rapport à la température du gaz n'est pas disponible pour une large gamme de température. Cependant, cette dépendance est disponible pour l'ion dimère du néon [37]. Les résultats confirment une chute de l'efficacité de la recombinaison directe avec la température du gaz pour les états vibrationnels excités des ions dimères de gaz rares, sitôt

que l'auto-ionisation n'est plus négligeable [38]. La recombinaison directe n'est donc un processus significatif qu'à basse température de gaz.

Par conséquent, le processus de recombinaison à deux corps des ions dimères ne devrait pas être pris en compte à haute température comme cela est le cas dans les estimations de Jonkers [10].

- Ensuite, la constante cinétique de l'inverse du processus (A) n'est pas connue. Elle peut être estimée à partir de l'équilibre de Saha. Son calcul fait intervenir la fonction de partition des états rotationnels de l'ion dimère. Selon [10], cette constante vaudrait en m^3/s :

$$\frac{2,66 \times 10^{-15}}{\hat{T}_g^{0,67}} \exp\left(\frac{-2,421}{\hat{T}_g}\right) \text{ où } \hat{T}_g \text{ désigne la température du gaz exprimée en eV. La puissance}$$

de \hat{T}_g dans l'expression précédente est entre autres déterminée par le choix de la valeur de la puissance dans la constante cinétique du processus A.

- Il est facile de montrer que la dissociation par impact électronique s'avère être négligeable à faible concentration électronique, ce qui est le cas dans nos conditions.

- Enfin, nous établirons au chapitre suivant que la diffusion ambipolaire est un processus relativement lent.

Établissement du bilan

Le bilan sur les ions He_2^+ s'établit facilement. Il vient :

$$[\text{He}_2^+] = \frac{k_A [\text{He}]^2 [e]}{k_A [\text{He}]^2 + k_{-A} [\text{He}] + k_D [e] + D_A / \Lambda^2}$$

en ayant négligé la dissociation par impact électronique. k_D désigne la constante cinétique pour le processus de recombinaison directe. D_A et Λ désignent respectivement le coefficient de diffusion ambipolaire pour les ions dimères et la longueur caractéristique du gradient électronique.

En supposant comme Jonkers *et al.* [10] l'ont fait que la diffusion ambipolaire est négligeable et en prenant en compte la recombinaison directe avec la même amplitude que ces auteurs, on obtient que le rapport $[\text{He}_2^+]/[\text{He}^+]$ est voisin de 0,55 à 2500 K pour $n_e = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, soit des concentrations voisines pour les deux ions.

En supposant à présent comme l'ont montré les travaux de [36] que la recombinaison directe est négligeable et en négligeant aussi la diffusion ambipolaire, nous pouvons montrer que l'estimation conduite dans [10] ne change pas considérablement. Même si, comme nous le verrons la diffusion ambipolaire, processus négligé par Jonkers *et al.* [10], est le processus de perte de l'ion

dominant à 2500 K, avec une constante cinétique plus faible que la constante de recombinaison utilisée par [10], le rapport des concentrations $[He_2^+]/[He^+]$ obtenu avec des hypothèses correctes est pratiquement le même que celui calculé par les auteurs. Un des deux processus, l'association assistée par l'atome d'hélium (A) ou son processus inverse, a toujours une constante cinétique beaucoup plus élevée que celle des pertes de He_2^+ par recombinaison ou par diffusion ambipolaire, qui sont des processus bien plus lents (voir équation 10 page 466 de [10]). En effet pour modifier la dépendance en température du rapport $[He_2^+]/[He^+]$, il faut soit augmenter la constante cinétique de recombinaison soit diminuer la dissociation par impact atomique (inverse de A).

Une autre remarque concernant cet aspect relève de l'ionisation associative. Les constantes cinétiques de ce processus pour chaque état donnant lieu à ionisation sont inconnues à température élevée. Ce processus qui est un terme source de création des ions dimères, n'est peut-être pas négligeable et devrait alors être inclus dans le calcul du rapport $[He_2^+]/[He^+]$. Ce point sera discuté au chapitre 4 et nous montrerons que l'ionisation associative n'intervient qu'en faible proportion, de l'ordre de quelques pourcents, dans la création des ions dimères.

Considérons maintenant la dépendance en température déterminée par Russel [32] au lieu de celle de Böhringer [31], avec les mêmes hypothèses que celles faites antérieurement. On trouve un rapport $[He_2^+]/[He^+] = 9,2$ à 2500 K avec $n_e = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Cette estimation conduit à une présence majoritaire des ions He_2^+ . Cela illustre plus clairement le problème résultant de la connaissance des constantes cinétiques dans la large gamme de température étudiée.

Dans le cas des plasmas d'argon, les mêmes auteurs calculent un rapport $[Ar_2^+]/[Ar^+] = 3,0 \times 10^{-3}$ à 2500 K avec $n_e = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Ce résultat a été récemment employé par [6]. Cette différence entre l'hélium et l'argon est attribuée principalement à l'énergie de dissociation des ions dimères (2,4 eV pour He_2^+ contre 1,3 eV pour Ar_2^+). La différence en énergie est seulement partiellement compensée par la valeur élevée de la fonction de partition du dimère de l'argon, qui intervient dans les calculs de la constante cinétique de dissociation. Ici encore, les valeurs expérimentales des concentrations de ces espèces ne sont pas disponibles pour déterminer comment le rapport $[Ar_2^+]/[Ar^+]$ évolue avec la température.

En conclusion, il s'avère qu'en fonction des dépendances en température des constantes cinétiques, il est possible de considérer que l'ion majoritaire dans les décharges à hautes températures est tantôt l'ion atomique, tantôt l'ion dimère.

Problème du caractère local ou non local de la dissipation d'énergie

Un second aspect théorique important est lié au caractère local ou non local de la dissipation de l'énergie dans ces plasmas à la pression atmosphérique. Il semble surprenant de parler de cet aspect à haute pression car la fréquence de collision est souvent suffisamment élevée pour assurer une dissipation locale de l'énergie, c'est-à-dire au même endroit que celui où a lieu le gain d'énergie. Cependant, quand la température du gaz est élevée, la fréquence de collision décroît et de forts gradients sont générés.

Cette problématique doit être analysée par rapport aux longueurs caractéristiques suivantes : la longueur caractéristique du gradient de champ électrique L_E , la longueur caractéristique de relaxation de l'énergie des électrons L_e et la longueur caractéristique de l'inhomogénéité en densité L_n [39]. Si $L_E \gg L_e$ le régime de chauffage est local, mais il n'assure pas une dissipation locale de l'énergie. Une autre condition doit être vérifiée : $L_n \gg L_e$. La première inégalité signifie que l'énergie des électrons est dissipée par collisions sur une distance beaucoup plus courte que celle décrivant un changement significatif de l'intensité du champ électrique, $L_E \approx \frac{E^2}{|\nabla|E|^2}$. Quand la

diffusion ambipolaire est importante $L_n \ll L_e$, il apparaît alors une forte source de chauffage secondaire des électrons, générant de forts gradients, mais s'établissant sur une longueur L_n plus grande que celle caractéristique du chauffage par les micro-ondes. C'est ce chauffage par le champ ambipolaire qui se superpose à celui du champ électromagnétique et conduit à ce que les électrons se déplacent au travers de la décharge avec une énergie totale sensiblement constante. On admettra ici que $L_E \gg L_e$, L_E étant grossièrement égal au rayon de la décharge, soit approximativement 10 mm. Toutefois, même si cette inégalité est satisfaite, les électrons peuvent ne pas perdre leur énergie sur une distance caractéristique de l'inhomogénéité en densité, ce qui arrive quand la diffusion ambipolaire est importante. Dans ces conditions, L_n devient plus faible que L_e . Certainement, cette condition est dépendante de l'intensité des gradients qui sont plus ou moins prononcés selon le gaz plasmagène utilisé et selon les conditions de fonctionnement du plasma. La longueur caractéristique de perte d'énergie des électrons L_e inclut les processus élastiques et inélastiques. Elle est liée au libre parcours moyen des électrons (λ_e). On a donc :

$$L_e \approx \lambda_e \sqrt{\frac{\nu_m}{\delta\nu_m + \sum_{\text{tous les processus inélastiques}} \nu_j}} \quad [40]. \quad \nu_m \text{ et } \nu_j \text{ représentent respectivement la fréquence de}$$

collision élastique pour le transfert de quantité de mouvement et la fréquence du $j^{\text{ème}}$ processus inélastique. Dans l'hélium, les collisions élastiques sont le principal mécanisme de perte d'énergie des électrons. Dans l'argon, les pertes par collision élastique ne sont pas négligeables [9] ; mais si la puissance dissipée dans le plasma n'est pas trop élevée, l'ordre de grandeur de la somme des fréquences des collisions inélastiques est proche de la fréquence des collisions élastiques pondérée par le rapport des masses des espèces neutres et des électrons. Des valeurs typiques pour les plasmas entretenus dans ces deux gaz sont présentés Tableau 1. Logiquement, il s'avère que la dissipation d'énergie n'est pas locale pour l'argon. Cela est dû à plusieurs aspects. Premièrement, les gradients électroniques sont plus importants dans l'argon que dans l'hélium. Deuxièmement, le minimum de Ramsauer de la section efficace de transfert de quantité de mouvement de l'argon (0,2 eV) est assez proche de 1 eV, c'est-à-dire de l'énergie moyenne typique pour une décharge dans l'argon, ce qui assure une valeur faible de la section efficace. Ainsi, le chauffage par effet Joule s'opère sur une longueur caractéristique plus importante.

Tableau 1 - Longueurs caractéristiques estimées et conditions typiques de fonctionnement dans les plasmas d'hélium et d'argon. ²

	Hélium	Argon
Densité de puissance	$10^3\text{-}10^4 \text{ Wcm}^{-3}$	$10^3\text{-}10^4 \text{ Wcm}^{-3}$
Température du gaz	2500 K	2000 K
Concentration électronique	$1\text{-}5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$	$1\text{-}5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$
Température électronique	2 eV	1 eV
Section efficace de transfert de quantité de mouvement à T_e	$7 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$	$1,4 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$
$\nu_m (\delta\nu_m)$	$2,2 \times 10^{11} \text{ s}^{-1} (6,2 \times 10^7)$	$3,8 \times 10^{10} \text{ s}^{-1} (1,1 \times 10^6)$
$\sum \nu_j$	-	$3,8 \times 10^5 \text{ s}^{-1*} [6]$
L_n	0,5 mm [9]	0,05 mm [9]
L_g	0,3 mm	3,5 mm

* Ce terme dépend de la température électronique, c'est-à-dire de la densité de puissance, et augmente avec elle d'après [6]. Néanmoins, dans la gamme de puissance retenue, l'intensité de ce terme est proche de $\delta\nu_m$.

En conclusion, même si l'on estime le plus souvent qu'en argon la queue de la fonction de distribution en énergie des électrons est chauffée par les collisions électron-électron, ce qui doit conduire à une distribution Maxwellienne, il est très probable que le chauffage n'est pas uniforme spatialement. Ainsi, l'hypothèse d'une fonction de distribution Maxwellienne est probablement fautive dans les régions du plasma où l'énergie des électrons est principalement relaxée.

² Notons ici que les calculs dans l'hélium ont été réalisés pour une température électronique de 2 eV, selon les valeurs préconisées par [10]. Les mêmes calculs effectués à 1 eV pour l'hélium fournissent sensiblement les mêmes résultats, la section efficace pour le transfert de quantité de mouvement ne dépendant pratiquement pas de l'énergie pour ce gaz. Nous verrons en effet ultérieurement que la température électronique dans le cas de l'hélium est plus proche de 1 eV que de 2 eV.

Autres aspects

La contraction et la filamentation sont des aspects importants récemment illustrés dans les décharges micro-ondes à la pression atmosphérique. La contraction est définie dans les décharges à ondes de surface comme une « compression » du plasma (diminution de son rayon) le long de l'axe de la décharge (voir Figure 4 (a)). Elle peut être observée dans plusieurs gaz et pour divers types d'excitation. Elle est caractérisée par une variation locale de la concentration électronique et de la température du gaz. En revanche, la filamentation est un phénomène spécifique des plasmas excités par ondes à haute fréquence. Un filament se divise en deux ou en plusieurs filaments de diamètres inférieurs dès que la concentration électronique est suffisamment élevée pour que l'onde électromagnétique ne pénètre plus jusqu'au coeur de la décharge [41]-[42].

Récemment, les études sur le phénomène de contraction ont suscité un nouvel engouement en raison des potentialités d'applications que présentent les plasmas d'argon à la pression atmosphérique où ce phénomène est prononcé. Deux mécanismes principaux basés sur la même idée, à savoir la décroissance radiale du taux d'ionisation, sont évoqués pour expliquer le phénomène de contraction. Le premier repose sur les collisions électron-électron. Les électrons énergétiques sont refroidis par les collisions élastiques et réchauffés par les collisions électron-électron de sorte qu'ils gardent une distribution Maxwellienne. Néanmoins, ce mécanisme n'est possible qu'à haute concentration électronique, normalement à proximité de l'axe de la décharge. Ainsi, sur les bords du plasma, la queue de la fonction de distribution des électrons est dépeuplée et le taux d'ionisation décroît radialement [43]-[44]. La deuxième explication possible est le chauffage non uniforme du gaz dans la direction radiale de la décharge. Cette inhomogénéité crée une contraction du fait du rôle de la température sur la cinétique des ions dimères, qui contrôlent de bilan des particules chargés, ainsi que de celui du champ réduit (E/N) qui décroît lorsque la température diminue radialement, N augmentant.

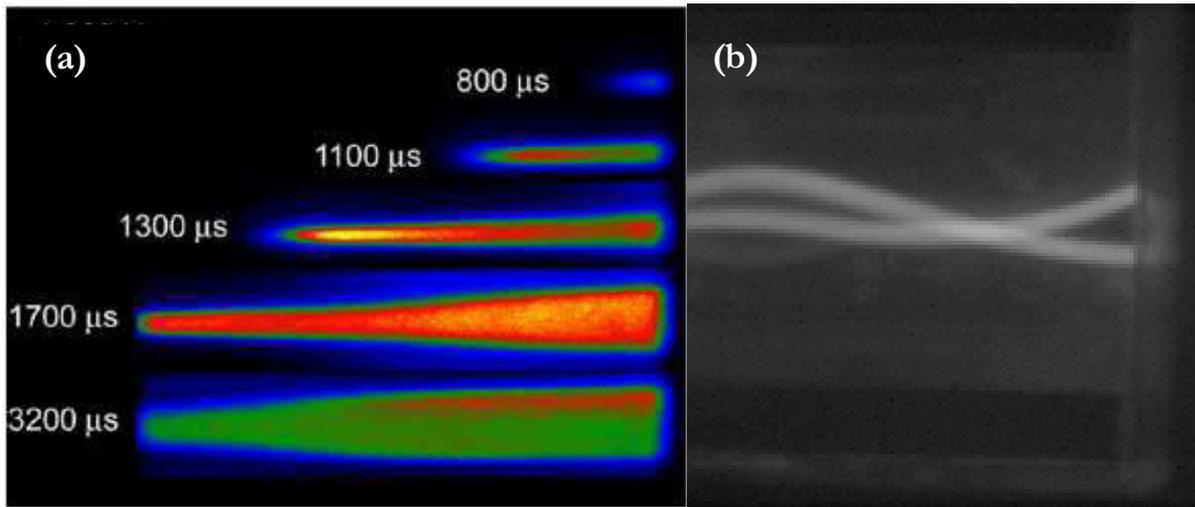


Figure 4 - Illustration des phénomènes de contraction (a) et de filamentation (b). La figure (a) présente l'évolution temporelle d'un plasma de néon pulsé à la pression atmosphérique généré par ondes de surface (selon [42]). La figure (b) présente un plasma d'argon généré en cavité résonnante à la pression atmosphérique.

Les phénomènes hydrodynamiques peuvent être très importants à la pression atmosphérique. Cet aspect joue un rôle primordial dans la stabilité des décharges micro-ondes. Cependant, l'influence de l'hydrodynamique sur les décharges commence seulement à être étudiée [7], [45].

Applications des plasmas micro-ondes au traitement des surfaces

Un article de revue récent sur tous les types de plasma à la pression atmosphérique et leurs applications a été présenté par C. Tendero *et al.* [2]. Parmi les potentialités d'applications des plasmas micro-ondes, le sujet le plus abordé en traitement de surface est de loin la PECVD [20]-[22],[46]-[48]. Le nettoyage [49] et la gravure [50] sont des sujets plus marginaux aujourd'hui. Aucun travail traitant de l'application de ces plasmas au traitement thermo-chimique des surfaces n'est encore disponible (une étude préliminaire à ce sujet est présentée dans l'annexe C). Dans la majorité des cas, l'interaction plasma-surface est le paramètre clef pour le contrôle du procédé. Dans cette partie, nous allons présenter les progrès accomplis récemment dans la compréhension de ces interactions pour les procédés PECVD à la pression atmosphérique qui est l'application la plus répandue. Des tests préliminaires de PECVD utilisant notre système ont été réalisés et sont présentés dans le chapitre 6.

Le paramètre le plus important en PECVD à la pression atmosphérique est l'injection du précurseur et son mélange avec le flux d'espèces actives issues du plasma. La dissociation du précurseur et la formation des espèces intermédiaires doit avoir lieu à proximité de la surface. Le principal paramètre est alors le temps de résidence nécessaire pour que les espèces actives puissent arriver à la surface. Si ce temps est trop élevé, la germination homogène mène à la formation de

poudres et la vitesse de dépôt décroît. Le transport des espèces actives à travers la couche limite nécessite un temps minimal qui dépend de la température du gaz et de la concentration des espèces. Pour des temps trop courts, la vitesse de dépôt décroît.

Une manière astucieuse d'assurer une distribution spatiale satisfaisante des espèces à la surface d'un substrat est décrite par Hopfe [46]. Les flux gazeux sont distribués par couches (voir Figure 5). La couche la plus proche de la surface est formée par le gaz contenant le précurseur, qui est injecté par une fente qui en détermine la distribution. Le gaz provenant du plasma est distribué au-dessus de cette première couche. La diffusion des espèces actives à travers l'interface existant entre ces deux couches à co-courant contrôle l'activation du précurseur. Le flux doit être contrôlé de telle façon que les précurseurs de la croissance du film puissent être transportés le plus rapidement possible à la surface afin d'éviter la formation d'agglomérats. Avec un tel arrangement, des vitesses de dépôt de 100 nm/s peuvent être obtenues. Ces valeurs très élevées permettent d'envisager de recourir à un tel procédé pour un dépôt au défilé avec des vitesses de défilement de plusieurs mètres par minute. Notons tout de même que dans le procédé mis au point et utilisé par l'équipe de Hopfe, où une ligne plasma d'environ 150 cm est créée par une cascade d'arcs [21], la puissance absorbée avoisine les 250 kW !

Jusqu'à maintenant, l'influence de la température du substrat sur la croissance et les propriétés du film n'a pas été étudiée. La température élevée des plasmas micro-ondes peut être utilisée dans ce cas comme source de chauffage des substrats. Le couplage entre la thermique et la diffusion, qui contrôle le transport des espèces actives, devrait donner des résultats inattendus. L'utilisation de codes de simulation en mécanique des fluides semble être la seule approche satisfaisante permettant d'optimiser les paramètres de dépôt et le design des réacteurs.

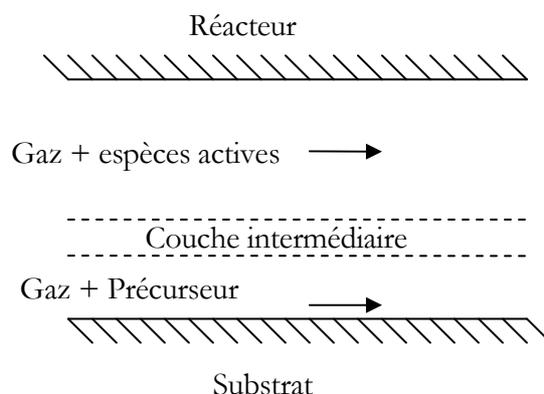


Figure 5 - Distribution des gaz dans la source linéaire à Arcs développé par [46].

En conclusion, il s'avère que le dépôt chimique en phase vapeur de silice assisté par des plasmas atmosphériques est le procédé le plus étudié actuellement et connaît une forte progression en raison de la possibilité de déposer à très grandes vitesses de dépôt.

Conclusions

Les plasmas micro-ondes à la pression atmosphérique sont des milieux à haute température et hors équilibre où des phénomènes complexes ont lieu et restent à étudier. Des moyens de diagnostic nécessitant de fortes résolutions spatiale et temporelle sont nécessaires pour obtenir les données de base de ces décharges. Ces données sont indispensables pour une description satisfaisante du comportement des espèces actives. Dans ce chapitre, nous avons fait l'inventaire des travaux effectués sur les plasmas atmosphériques et souligné certaines questions laissées en suspend. Parmi celles-ci, nous tâcherons de montrer quelle démarche doit être mise en œuvre pour progresser dans la maîtrise de ces sources atmosphériques en étudiant le cas spécifique de l'hélium dans les chapitres suivants. Le choix de l'hélium résulte principalement du caractère non local de la dissipation d'énergie qui simplifie grandement les études de modélisation, même s'il offre des complexités spécifiques que nous évoquerons ultérieurement. D'autres questions, comme celles de la filamentation, ne seront pas abordées dans ce travail, mais laissées à de futures études.

Parmi les applications dans le domaine des traitements de surfaces, le dépôt des films minces à pression atmosphérique semble être la seule application qui ait fortement progressé récemment. Une approche intéressante, basée surtout sur la modélisation, a permis l'amélioration de la distribution des gaz et l'augmentation des vitesses de dépôt. Ainsi, celles-ci peuvent être très élevées même si l'on ne connaît encore que peu de choses sur les corrélations entre les paramètres du procédé et la structure et les propriétés du film. Dans le dernier chapitre de cette thèse, nous ferons état de nos premiers résultats dans ce domaine.

Références

- [1] A BOUCHOULE, « Séminaire : Histoire des plasmas froids », 5^{èmes} Journées du réseau plasmas froids (2006) – CNRS, 3-6 octobre 2006 - Bonascre.
- [2] C TENDERO, C TIXIER, P TRISTANT, J DESMAISON et P LEPRINCE, « Atmospheric pressure plasmas: a review », Spectrochimica Acta B 61(2006) 2-30.
- [3] M MOISAN et Z ZAKRZEWSKI, « Plasma sources based on the propagation of electromagnetic surface waves », J. Phys. D: Appl. Phys. 24(1991) 1025-1048.

- [4] U KORTSHAGEN, H SCHÜTER et A V MAXIMOV, « Analytical study of the influence of electron-electron collisions on the high energy part of the electron energy distribution function », *Phys. Scr.* 46(1992) 450-456.
- [5] YU M ALIEV, H SCHÜTER et A SHIVAROVA, « A non-local hydrodynamic approach to plasma heating in surface wave sustained discharges », *Plasma Sources Sci. Technol.* 5(1996) 514-516.
- [6] E CASTAÑOS-MARTINEZ, Y KABOUZI, K MAKASHEVA et M MOISAN, « Modeling of microwave-sustained plasmas at atmospheric pressure with application to discharge contraction », *Phys. Rev. E* 70(2004) 066405 (12 pages).
- [7] Y KABOUZI, D B GRAVES, E CASTAÑOS-MARTINEZ et M MOISAN, « Modeling of atmospheric-pressure plasma columns sustained by surface waves », *Phys. Rev. E* 75(2007) 16402 (14 pages).
- [8] M MOISAN, G SAUVÉ, J ZAKRZEWSKI et J HUBERT, « An atmospheric pressure waveguide-fed microwave plasma torch: the TIA design », *Plasma Sources Sci. Technol.* 3(1994) 584-592.
- [9] J JONKERS, M van de SANDE, A SOLA, A GAMERO et J van der MULLEN, « On the differences between ionizing helium and argon plasmas at atmospheric pressure », *Plasma Sources Sci. Technol.* 12(2003) 30-38.
- [10] J JONKERS, M van de SANDE, A SOLA, A GAMERO, A RODERO et J van der MULLEN, « The role of molecular rare gas ions in plasmas operated at atmospheric pressure », *Plasma Sources Sci. Technol.* 12(2003), 464-474.
- [11] R ALVAREZ, M C QUINTERO et A RODERO, « Radial description of excitation processes of molecular and atomic species in a high-pressure helium microwave plasma torch », *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38(2005) 3768-3777.
- [12] S Y MOON et W CHOE, « A comparative study of rotational temperatures using diatomic OH, O₂ and N₂⁺ molecular spectra emitted from atmospheric plasmas » *Spectrochim. Acta Part B* 58(2003) 249-257.
- [13] R STONIES, S SCHERMER, E VOGES et J A C BROEKAERT, « A new small microwave plasma torch », *Plasma Sources Sci. Technol.* 13(2004) 604-611.
- [14] A I AL-SHAMMA'A, S R WYLIE, J LUCAS et C F PAU, « Design and construction of a 2.45 GHz waveguide-based microwave plasma jet at atmospheric pressure for material processing », *J. Phys. D: Appl. Phys.* 34(2001) 2734-2741.
- [15] R P CARDOSO, T BELMONTE, G HENRION et N SADEGHI, « Influence of trace oxygen on He(2³S) density in a He-O₂ microwave discharge at atmospheric

- pressure : behavior of the time afterglow », J. Phys. D: Appl. Phys. 39(2006) 4178-4185.
- [16] R P CARDOSO, T BELMONTE, P KERAVEC, F KOSIOR et G HENRION, « Influence of impurities on the temperature of an atmospheric helium plasma in microwave resonant cavity », J. Phys. D: Appl. Phys. 40(2007) 1394-1400.
- [17] A A SKOVORODA et A V ZVONKOV, « A stationary filamentary microwave discharge at a high pressure of argon », J. Exp. Theoret. Phys. 92(2001) 78-85.
- [18] H POTTS et J HUGILL, « Studies of high-pressure, partially ionized plasma generated by 2.45 GHz microwaves », Plasma Sources Sci. Technol. 9(2000) 18-24.
- [19] F IZA et J HOPWOOD, « Split-ring resonator microplasma: microwave model, plasma impedance and power efficiency », Plasma Sources Sci. Technol. 14(2005) 397-406.
- [20] V HOPFE, R SPITZL, I DANI, G MAEDER, L ROCH, D ROGLER, B LEUPOLD et B SCHOENEUCH, « Remote Microwave PECVD for Continuous, Wide-Area Coating Under Atmospheric Pressure », Chem. Vap. Dep. 11(2005) 497-509.
- [21] V HOPFE, D ROGLER, G MAEDER, I DANI, K LANDES, E THEOPHILE, M DZULKO, C ROHRER et C REICHHOLD, « Linear Extended ArcJet-CVD - a New PECVD Approach for Continuous Wide Area Coating Under Atmospheric Pressure », Chem. Vap. Dep. 11(2005) 510-522.
- [22] M BROWN, P HAYES et P PRANGNELL, « Characterisation of thin silica films deposited on carbon fibre by an atmospheric pressure non-equilibrium plasma (APNEP) », Composites Part A, 33(2002) 1403-1408.
- [23] E A H TIMMERMANS, M J van de SANDE et J J A M van der MULLEN, « Plasma characterization of an atmospheric microwave plasma torch using diode laser absorption studies of the argon $4s\ ^3P_2$ state », Plasma Sources Sci. Technol. 12(2003) 324-334.
- [24] J JONKERS, H P C VOS, J A M van der MULLEN et E A H TIMMERMANS, « On the atomic state densities of plasmas produced by the "torche injection axiale" », Spectrochimica Acta Part B 51(1996) 457-465.
- [25] A RODERO, M C GARCIA, M C QUINTERO, A SOLA et A GAMERO, « An experimental study of the deviation from equilibrium in a high-pressure microwave helium plasma produced by an axial injection torch », J. Phys. D: Appl. Phys. 29(1996) 681-686.

- [26] D A BENOY, J A M van der MULLEN et D C SCHRAM « Radiative energy loss in a non-equilibrium argon plasma », *J. Phys. D: Appl. Phys.* 26(1993) 1408-1413.
- [27] R DELOCHE, P MONCHICOURT, M CHERET et F LAMBERT, « High-pressure helium afterglow at room temperature », *Phys. Rev. A* 13(1976) 1140-1176.
- [28] L CARATA, A E OREL et A SUZOR-WEINER, « Dissociative recombination of He_2^+ molecular ions », *Phys. Rev. A* 59(1999) 2804-2812.
- [29] P C HILL et P R HERMAN, « Reaction processes in a $\text{He}_2^+(\ ^2\Pi_u \rightarrow A^2\Sigma_g^+)$ flash lamp », *Phys. Rev. A* 47(1993) 4837-4844.
- [30] R J van SONSBEEK, R COOPER et R N BHAVE, « Pulse radiolysis studies of ion–electron recombination in helium. Pressure and temperature effects », *J. Chem. Phys.* 97(1992) 1800-1808.
- [31] H BOHRINGER, W GLEBE et F ARNOLD, « Temperature dependence of the mobility and association rate coefficient of He^+ ions in He from 30-350K », *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* 16(1983) 2619-2626.
- [32] J E RUSSEL, « Analysis of the reaction $\text{He}^+ + \text{He} + \text{He} \rightarrow \text{He}_2^+ + \text{He}$. II. Improved sampling », *J. Chem. Phys.* 84(1986) 4394-4400.
- [33] J S COHEN, « Diabatic-states representation for $\text{He}^*(n \geq 3) + \text{He}$ collisions », *Phys. Rev. A* 13(1976) 86-98.
- [34] J B BIRKS, « Excimers », *Rep. Prog. Phys.* 38(1975) 903-974.
- [35] C FOCSA, P F BERNATH et R COLIN, « Pulsed-Field Ionization Zero-Kinetic-Energy Photoelectron Spectra of Ar_2 », *J. Molec. Spectr.* 191(1998) 209-217.
- [36] X URBAIN, N DJURIC, C P SAFVAN, M J JENSEN, H B PEDERSEN, L VEJBY SOGAARD et L H ANDERSEN, « Storage ring study of the dissociative recombination of He_2^+ », *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 38(2005) 43-50.
- [37] L JIANG, J A GUTHERIE, R C CHANEY et A J CUNNINGHAM, « Dissociative recombination measurements at elevated temperatures in helium-neon mixtures », *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 22(1989) 3047-3054.
- [38] A J CUNNINGHAM, T F O'MALLEY et R M HOBSON, « On the role of vibrational excitation in dissociative recombination », *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* 14(1981) 773-782.
- [39] YU M ALIEV, H SCHLÜTER et A SHIVAROVA, « Guided-Wave-Produced Plasmas », Ed. par G. Ecker, Springer Series on Atoms+Plasmas 24, Berlin (2000) p 13-15.

- [40] U KORTSHAGEN, C BUSCH et L D TSENDIN, « On simplifying approaches to the solution of the Boltzmann equation in spatially inhomogeneous plasmas », *Plasma Sources Sci. Technol.* 5(1996) 1-17.
- [41] N DJERMANOVA, D GROZEV, K KIROV, K MAKASHEVA, A SHIVAROVA et Ts TSVETKOV, « Self-organization of surface wave sustained discharges in the pressure range from 10 to 200 Torr », *J. Appl. Phys.* 86(1999) 738-745.
- [42] Y KABOUZI et M MOISAN, « Pulsed microwave discharges sustained at atmospheric pressure: study of the contraction and filamentation phenomena », *IEEE Trans. Plasma Sci.* 33(2005) 292-293.
- [43] G M PETROV et C M FERREIRA, « Numerical modeling of the constriction of the dc positive column in rare gases », *Phys. Rev. E* 59(1999) 3571-3582.
- [44] YU B GOLUBOVSKII, H LANGE, V A MAIOROV, I A POROKHOVA et V P SUSHKOV, « On the decay of metastable and resonance Xe atoms in the afterglow of a constricted discharge », *J. Phys. D* 36(2003) 694-703.
- [45] M N ROLIN, S I SHABUNYA, J C ROSTAING et J M PERRIN, « Self-consistent modelling of a microwave discharge in neon and argon at atmospheric pressure » *Plasma Sources Sci. Technol.*, 16(2007) 480-491.
- [46] V HOPFE et D W SHEEL, « Atmospheric-Pressure PECVD Coating and Plasma Chemical Etching for Continuous Processing », *IEEE Trans. Plasma Sci.* 35(2007) 204-214.
- [47] A PFUCH et R CIHAR, « Deposition of SiO_x thin films by microwave induced plasma CVD at atmospheric pressure », *Surf. Coat. Technol.* 183(2004) 134-140.
- [48] A I AL-SHAMMA'A, S R WYLIE, J LUCAS et R A STUART, « Microwave plasma jet for material processing at 2.45 GHz », *J. Mater. Process. Technol.* 121(2002) 143-147.
- [49] J M THIEBAUT, T BELMONTE, D CHALEIX, P CHOQUET, G BARAVIAN, V PUECH et H MICHEL, « Comparison of surface cleaning by two atmospheric pressure discharges », *Surf. Coat. Technol.* 169-170(2003) 186-189.
- [50] Y C HONG, J H KIM et H S UHM, « Simulated experiment for elimination of chemical and biological warfare agents by making use of microwave plasma torch », *Phys. Plasmas* 11(2004) 830-835.

Chapitre 3

DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX ET MÉTHODES

Ce chapitre a pour objectif de décrire en détail les dispositifs expérimentaux et les méthodes de mesure utilisés tout au long de la thèse.

Les réacteurs micro-ondes en cavité résonnante

Le principe de fonctionnement d'un réacteur plasma en cavité résonnante consiste à créer une onde stationnaire à l'intérieur d'une cavité de façon à obtenir une amplification du champ électrique de l'onde incidente (résonance de la cavité). On place alors un tube à décharge au centre de la cavité où le champ électrique est maximal. Le champ électrique transfère son énergie aux électrons libres du gaz en augmentant leur énergie cinétique. Quand l'énergie des électrons est suffisamment élevée, ses électrons vont exciter le gaz plasmagène et donner lieu au plasma.

Dans le cadre de cette thèse, pour étudier les plasmas générés par micro-ondes en cavité résonnante à la pression atmosphérique, trois cavités différentes ont été conçues et construites au Laboratoire de Science et Génie des Surfaces (LSGS). Chaque cavité présente un design particulier adapté à un certain type de mesure. Comme les dimensions du tube à décharge, la fréquence d'excitation et le principe de fonctionnement de ces cavités sont les mêmes, les plasmas générés par les trois cavités sont similaires.

La première cavité (Figure 1) est une cavité résonnante rectangulaire « conventionnelle », construite à partir d'un guide d'onde standard du type WR-340. Pour permettre les mesures par Spectroscopie d'Émission Optique (SEO), des trous ont été percés dans la paroi au centre de la cavité. Ces trous, alignés avec l'axe du tube à décharge, ont un diamètre de 2 mm, ce qui empêche toute fuite des micro-ondes. L'accord de cette cavité est obtenu par un piston court-circuit et un accordeur à 3 stubs.

La deuxième cavité (Figure 2) a été conçue avec deux ouvertures latérales donnant accès à la région centrale de la cavité, où le plasma est généré. Ces ouvertures ont la forme d'un tube de section carrée de côté égal à la hauteur du guide d'onde WR-340 (43 mm). La longueur de ces ouvertures (100 mm) est calculée de manière à éviter toute fuite des micro-ondes. L'accord de la cavité est assuré par un piston court-circuit et un accordeur à 1 stub mobile intégré à la cavité. Le stub mobile permet une certaine flexibilité dimensionnelle de la cavité et un meilleur centrage du plasma. Les plasmas générés par ces deux cavités sont complètement similaires.

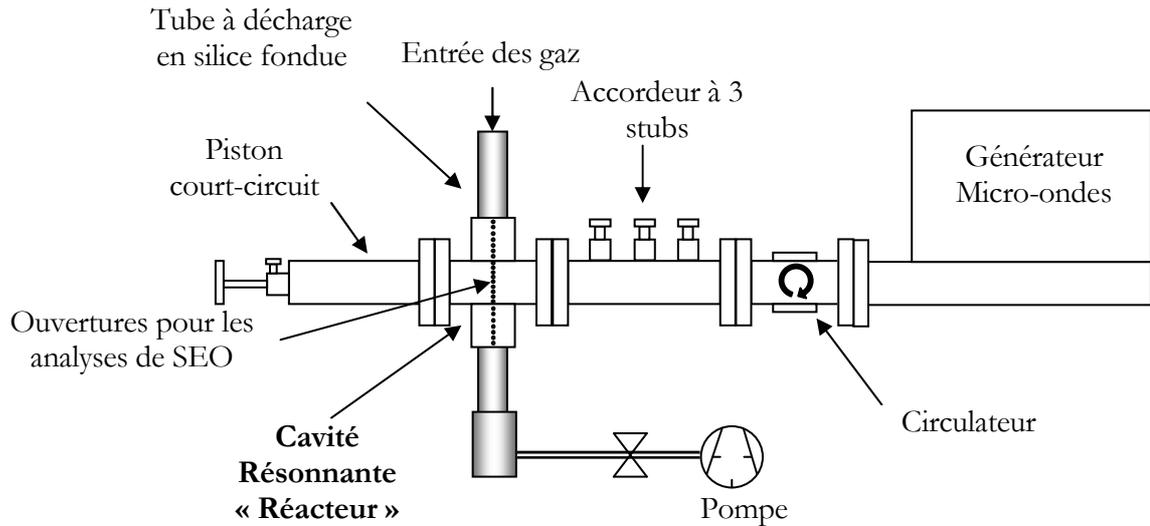


Figure 1 - Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les mesures de SEO.

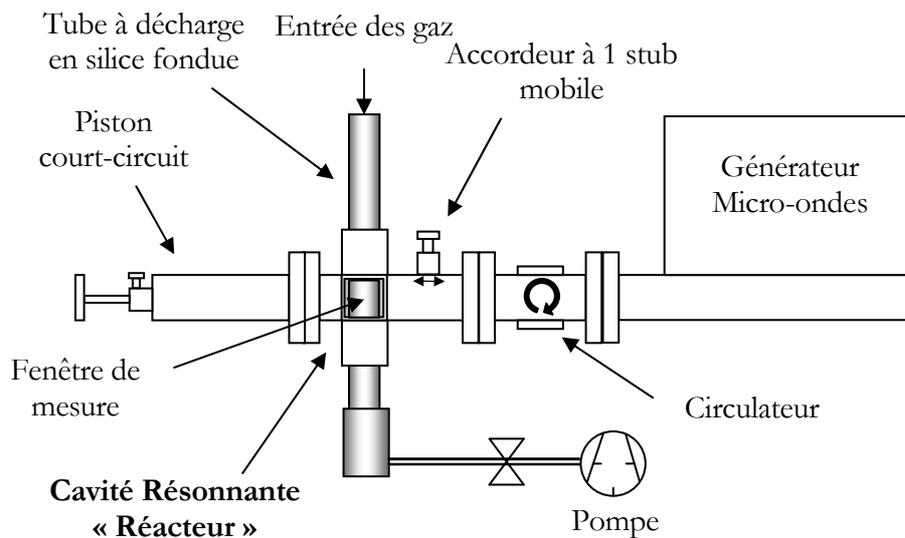


Figure 2 - Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les mesures de SEO résolues spatialement ou non et d'absorption laser.

Pour ces deux cavités, un système de pompage primaire peut être installé pour garantir une plus grande propreté du système et réduire la teneur des gaz résiduels avant l'amorçage du plasma. Dans ce cas, après pompage du système, le gaz est introduit à un débit donné et la pompe est isolée par une vanne. La pression remonte jusqu'à la pression atmosphérique, puis un clapet d'échappement des gaz s'ouvre.

Par ailleurs, une pale mise en rotation par un moteur continu est installée à l'entrée du tube de manière à imprimer au fluide une composante azimutale qui stabilise le plasma au centre du tube. Ce système est précisément décrit dans le paragraphe traitant de l'introduction des gaz.

La troisième cavité (Figure 3) est une cavité construite pour être couplée au spectromètre de masse, présentant des caractéristiques un peu différentes. Ses dimensions sont réduites et l'alimentation micro-ondes se fait par un câble coaxial et non par un guide d'ondes ; ainsi la puissance maximale appliquée à cette cavité est limitée à 300 W. Une puissance trop élevée pourrait abîmer le cône d'entrée du système de prélèvement (échantillonnage) du spectromètre de masse à cause des températures trop élevées dans le plasma. L'accord de cette cavité est fait par un système d'accord à deux barreaux en Téflon®. L'introduction des barreaux dans la cavité fait varier son impédance et donc la résonance de la cavité. La distance entre l'orifice de sortie de la cavité et le système de prélèvement est ajustée approximativement à 1 mm, ce qui permet de forcer la sortie du gaz dans cet interstice tout en évitant les remontées d'air.

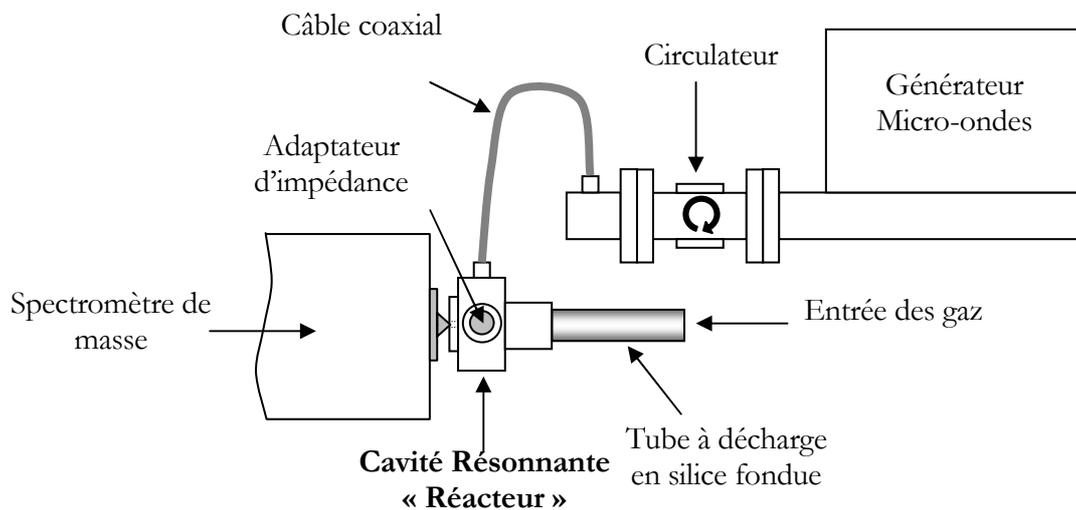


Figure 3 - Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les mesures de spectrométrie de masse.

Pour les trois cavités, le tube à décharge en silice fondue a un diamètre extérieur de 30 mm et un diamètre intérieur de 27 mm. Pour éviter que le tube à décharge soit endommagé par une élévation excessive de la température, un débit d'air comprimé est injecté dans le guide d'ondes de façon à refroidir les parois du tube. Pour éviter l'échauffement excessif des cavités, ce qui provoquerait une variation de ses dimensions et donc de son réglage d'accord, elles sont refroidies à l'eau.

Les générateurs micro-ondes utilisés travaillent à 2,45 GHz et peuvent délivrer une puissance maximale de 1200 W. Il s'agit de générateurs SAIREM GMP 12 KE/D. Ils peuvent fonctionner en

régime continue ou pulsé (jusqu'à 40 kHz). Pour la protection du magnétron contre les micro-ondes réfléchies, un circulateur est ajouté au système entre le magnétron et la cavité. Le circulateur a pour fonction de dévier les micro-ondes réfléchies vers une charge à eau, les empêchant ainsi de détruire le magnétron.

Le débit des gaz à l'entrée du tube à décharge est contrôlé par des débitmètres massiques. L'amorçage du plasma peut être réalisé soit à basse pression, cette étape étant alors suivie d'une montée en pression jusqu'à 1 atm, soit directement à la pression atmosphérique, par l'introduction temporaire d'une pointe métallique à l'intérieur de la cavité.

Le système d'injection des gaz

Les décharges à la pression atmosphérique sont fortement influencées par l'hydrodynamique de la décharge (voir par exemple [1]). Ainsi, pour augmenter le domaine de fonctionnement de la décharge en régime stable lorsque par exemple la puissance délivrée au plasma varie, tout en évitant l'accrochage du plasma sur le tube à décharge, il convient d'agir sur les paramètres hydrodynamiques de la décharge. En général, le principal paramètre permettant d'agir sur l'hydrodynamique de la décharge est le débit total de gaz injecté. Ce système demande habituellement de forts débits de gaz. Un système original d'entrée de gaz a été conçu pour augmenter le domaine de fonctionnement de la décharge. Avec ce système, présenté sur la Figure 4, les paramètres hydrodynamiques de la décharge peuvent être réglés indépendamment du débit des gaz.

Le principe de fonctionnement du système en question est basé sur l'augmentation du nombre de Reynolds en introduisant une composante de rotation dans l'écoulement. Comme il a été démontré par [2], le rapport Gr/Re (Gr est le nombre de Grashof et Re est le nombre de Reynolds) est très important pour la stabilité des écoulements mixtes (convection forcée + convection naturelle).

La vitesse de rotation est imposée par une pale plate tournante. Cette pale est liée directement à l'axe d'un moteur à courant continu, la vitesse de rotation de la pale pouvant être réglée en contrôlant la tension d'alimentation du moteur. L'introduction d'une composante azimutale de la vitesse augmente directement Re et réduit indirectement Gr par réduction des gradients de température dans le gaz. Ceci réduit le rapport Gr/Re et les instabilités hydrodynamiques.

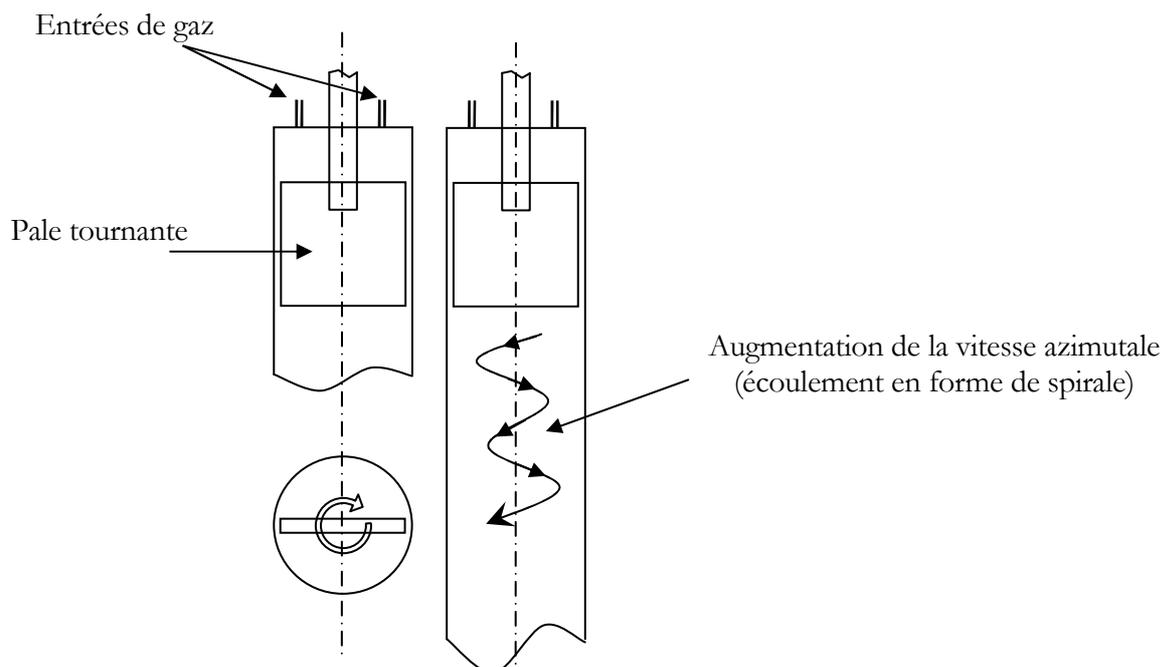


Figure 4 - Schéma du dispositif d'entrée des gaz utilisé pour assurer la stabilité des décharges.

Ce système joue également un rôle important dans le centrage du plasma par rapport au tube à décharge. Le centrage du plasma est fondamental car un défaut de centrage peut causer un échauffement inhomogène du tube en silice fondue, attirant le plasma dans les régions les plus chaudes. Une fois le plasma fixé dans une telle zone, la température s'élève encore et le plasma s'accroche à la paroi en produisant une émission lumineuse intense liée au relâchement du sodium présent dans la silice fondue. L'influence des parois sur le plasma devient donc importante et, dans les cas les plus extrêmes, le tube à décharge peut fondre.

Les gaz

Vu la sensibilité des décharges d'hélium aux impuretés (voir par exemple [3]), des gaz d'une pureté élevée ont été choisis. Les informations relatives à la concentration maximale en impureté des gaz utilisés sont présentées dans le Tableau 1. Tous les gaz utilisés ont été fournis par Air Liquide.

Même avec ces niveaux de pureté, il a été démontré par spectroscopie d'émission optique (voir chapitre 5), qu'il est encore possible d'améliorer la pureté de l'hélium en le faisant passer par un serpentin plongé dans l'azote liquide. En effet, des impuretés venant du système d'alimentation des gaz, la principale d'entre elles étant l'eau qui désorbe des parois, réduisent la pureté du gaz utilisé. Le serpentin est un simple tube en cuivre de diamètre intérieur 4 mm et de diamètre extérieur 6 mm. Sa longueur est de 2,1 m. Ce serpentin est positionné à environ 1 m en amont de

l'entrée du tube à décharge. Cette distance garantit une température du gaz à l'entrée du réacteur suffisamment proche de l'ambiante. La différence maximale de température mesurée à l'entrée du réacteur, avec et sans azote liquide, est de 2 K, ce qui a une influence négligeable sur la décharge.

Tableau 1 – Spécifications des gaz utilisés. Données fournies par Air Liquide.

Gaz	Code Gaz (Air Liquide)	Pureté (%)	Impuretés (ppm)
Hélium U	GA1520	(He + Ne) 99,995	O ₂ 5 ppm N ₂ 20 ppm H ₂ O 5 ppm
Hydrogène U	GA2100	H ₂ 99,995	O ₂ 5 ppm H ₂ O 5 ppm
Argon ARCAL 1	GA2680	Ar 99,997	O ₂ 5 ppm N ₂ 10 ppm H ₂ 5 ppm C _n H _m 3 ppm H ₂ O 3 ppm CO ₂ 5 ppm
Oxygène Alpha 1	PR1112	>99,995	H ₂ O < 3 ppm C _n H _m < 0,5 ppm
Azote U		N ₂ 99,995	H ₂ O < 3 ppm O ₂ < 2 ppm C _n H _m < 0,5 ppm

Mesures par spectroscopie d'émission optique

Mesures moyennes sur le volume (non résolues spatialement)

Les mesures par spectroscopie d'émission optique ont été réalisées avec un monochromateur Jobin Yvon - Triax 550 de distance focale de 550 mm, équipé d'une CCD (CCD 3000 – Jobin Yvon) et de 3 réseaux de diffraction, un de 100 traits/mm blasé à 450 nm et deux de 1200 traits/mm dont l'un blasé à 250 nm et l'autre à 500 nm. Le transport de la lumière jusqu'au monochromateur est assurée par fibre optique. La zone analysée est déterminée par l'angle solide de la fibre optique. Dans nos conditions de mesure, on peut considérer que le plasma est complètement inscrit dans l'angle solide vu par la fibre, ce qui permet de considérer que les spectres mesurés sont une moyenne pondérée de l'émission du plasma. La courbe de réponse relative en longueur d'onde de cet appareil a été obtenue à l'aide d'une lampe à ruban de tungstène calibrée.

Mesures résolues spatialement

Les mesures résolues spatialement ont été réalisées avec le monochromateur Triax 550 présenté antérieurement. Pour obtenir une résolution spatiale raisonnable, de l'ordre de 1 mm, un collimateur a été installé devant l'entrée de la fibre optique. Il s'agit d'un collimateur de 200 mm de

longueur et de 1 mm de diamètre. Le collimateur était fixé à un système de déplacement unidimensionnel permettant un ajustement de la position avec une précision de 0,1 mm.

Mesures par spectroscopie d'émission optique haute résolution

Pour les mesures à haute résolution, un monochromateur Jobin-Yvon THR 1500 de distance focale de 1500 mm, équipé d'un réseau de diffraction de 2400 traits/mm et d'un photomultiplicateur Hamamatsu R928 (gamme 185-900 nm, gain $\sim 10^7$), a été utilisé. Le signal du photomultiplicateur est amplifié par un amplificateur de courant à fort gain (Stanford Research Systems – Model SR570) et les données sont collectées par une carte d'acquisition installée sur un ordinateur.

Mesures par spectroscopie d'émission optique en plasma pulsé

Pour les mesures de spectroscopie d'émission optique en plasma pulsé, un système de détection synchrone avec un monochromateur muni d'un multiplicateur de photons et d'un compteur de photons a été utilisé (Figure 5). Il s'agit d'un compteur de photons modèle 914P (EG&G – Princeton Applied Research) disposant de 16384 canaux. Le nombre de canaux utilisés peut être ajusté entre 4 et 16384, selon l'usage. Le compteur permet de travailler avec des temps d'acquisition par canal compris entre 5 ns et 65535 s. Le signal d'entrée du compteur de photons provient d'un monochromateur HR 640 (Jobin Yvons), doté d'un réseau de 1200 traits/mm, blasé à 500 nm. Le système de détection de la lumière utilisé est un photomultiplicateur (PM) Hamamatsu R2949 (Low Dark Counts Type of R928 – adapté au comptage des photons, gamme 185-900 nm, gain $\sim 10^7$). Le signal du PM est amplifié par un préamplificateur large bande 350 MHz (modèle SR445A de Stanford Research Systems) avec un gain de 5 fois et une impédance d'entrée de 50 Ω . Ce dispositif produit un pic de 200 mV pour chaque photon arrivé au PM. Le seuil de détection du compteur de photons est fixé à 65 mV. Ce système de mesure permet une résolution temporelle d'environ 10 ns.

La résolution temporelle des mesures est donc déterminée exclusivement par la réponse temporelle du générateur micro-ondes. Dans notre cas, nous avons utilisé un générateur SAIREM GMP 12 KE/D qui présente, selon le constructeur, des temps de montée de la puissance (de 10 à 90%) et de descente (de 90 à 10%) de 10 et 20 μ s respectivement.

Le contrôle des pulses imprimés au générateur ainsi que la synchronisation du système d'acquisition est assuré par un générateur de fonctions à double sortie (Sony Tektronix – modèle AFG 320) avec des temps de montée et de descente inférieurs à 20 ns.

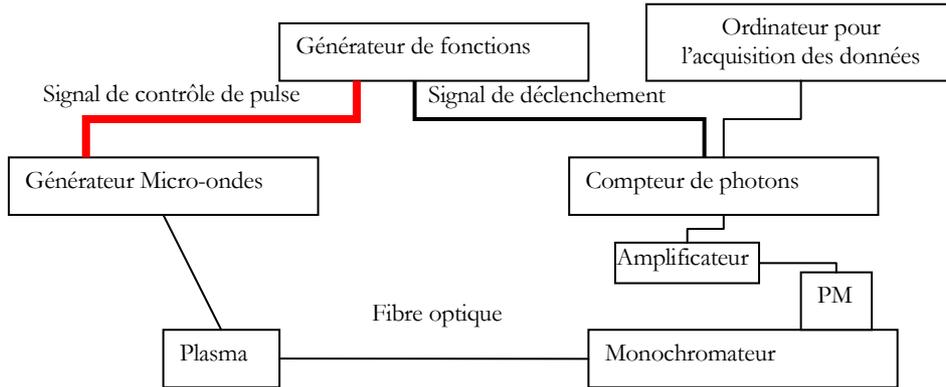
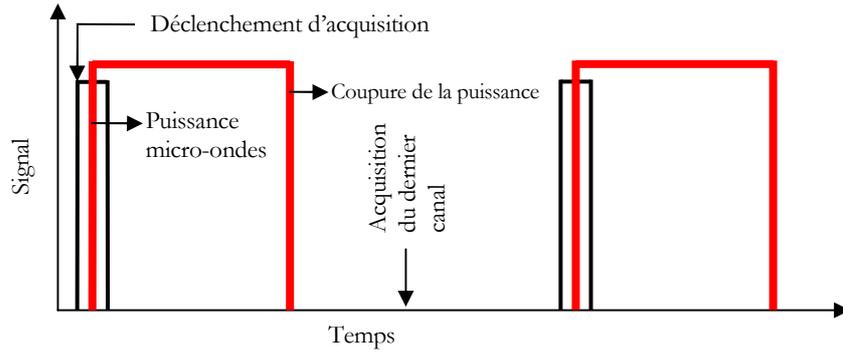


Figure 5 - Schéma du dispositif de mesure et de la synchronisation des signaux en plasma pulsé.

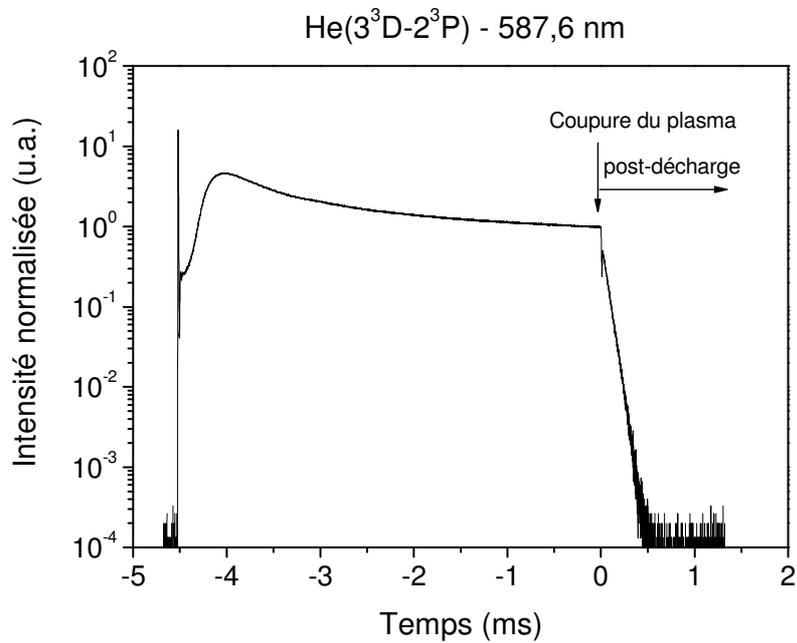


Figure 6 - Exemple montrant l'évolution de l'intensité de la transition à 587,6 nm – He(3^3D-2^3P) au cours du temps pendant un pulse pour un plasma d'hélium pur pulsé. Débit d'hélium de 2760 Ncm³/min et puissance incidente de 300 W. Fréquence de 90 Hz et rapport cyclique de 41%.

Un résultat typique de suivi de l'émission d'une transition observée dans le plasma est présenté sur la Figure 6. On observe un pic très intense au démarrage de la décharge suivi d'une période de stabilisation. Après la coupure du plasma (temps=0 ms) un pic d'intensité apparaît dans la post-décharge. Dans cette thèse, nous nous intéresserons seulement à la post-décharge.

Mesures de température rotationnelle : technique du spectre synthétique

La température rotationnelle d'une molécule est très souvent utilisée comme mesure de la température du gaz. En effet, l'écart d'énergie entre les niveaux rotationnels des molécules est très faible, de l'ordre de la température cinétique du gaz. Ainsi, les transferts rotation-translation sont-ils très rapides [4]. Pour les plasmas à la pression atmosphérique, le transfert rotation-translation présente une forte probabilité d'occurrence car la concentration des neutres est très importante. Par exemple, pour un plasma d'hélium à la pression atmosphérique à 2500 K, la fréquence de collision neutre-neutre est de l'ordre de 10^9 Hz. La fréquence de la transition optique de OH (coefficient d'Einstein), par exemple, est de l'ordre de 10^5 Hz, soit 4 ordres de grandeur inférieure. Cela assure la concordance entre la température rotationnelle de OH et la température de l'hélium à l'endroit où la radiation est émise car les molécules OH ont le temps d'être thermalisées avant la réalisation d'une transition optique. Selon [5], le nombre de collisions nécessaires pour que l'équilibre soit atteint, dans le cas de l'azote, est seulement 25. L'hypothèse d'égalité entre la température du gaz et la température rotationnelle est largement satisfaite pour la mesure de la température dans les plasmas à la pression atmosphérique [6]-[8] et dans les flammes [9]. Une étude de la validité de son application aux plasmas à la pression atmosphérique a été réalisée par [8]. Reste toutefois qu'il est nécessaire de vérifier à quelle zone du plasma la température ainsi mesurée, qui est une donnée locale, correspond.

Pour mesurer la température rotationnelle d'une molécule par spectroscopie d'émission, plusieurs transitions doivent être mesurées. Plus le nombre de transition est important, plus la mesure est précise car le coefficient d'Einstein pour les transitions optiques n'est pas toujours connu avec une précision satisfaisante.

Si la population des états rotationnels est en équilibre thermodynamique, cela signifie que la concentration de ces états suit une loi de Boltzmann. Ainsi, l'intensité d'une transition I_{nm} de l'état supérieur n vers l'état inférieur m est donnée par :

$$I_{nm} = \frac{N_0 A_{nm} g_n h \nu_{nm}}{Q(T_r)} \exp\left(\frac{-E_n}{k_B T_r}\right) \quad \text{Équation 1}$$

où A_{nm} est la probabilité de transition $n \rightarrow m$ (coefficient d'Einstein), h est la constante de Planck, ν_{nm} est la fréquence du photon émis, N_0 est la concentration totale de la molécule, $Q(T_r)$ est la fonction de partition, qui est dépendante de la température rotationnelle T_r , g_n est le poids statistique du niveau n , E_n est l'énergie du niveau n et k_B est la constante de Boltzmann.

La linéarisation de l'Équation 1 donne :

$$\ln\left(\frac{I_{nm}}{A_{nm} h \nu_{nm}}\right) = \left(-\frac{1}{k_B T}\right) E_n - \ln\left(\frac{Q(T)}{N_0 g_n}\right). \quad \text{Équation 2}$$

Pour une molécule donnée à une température donnée, N_0 , g_n et $Q(T_r)$ sont constants. En mesurant plusieurs transitions rotationnelles dont on connaît les données (A_{nm} , ν_{nm} et E_n), on peut déduire T_r . T_r est calculée à partir de la pente de la droite obtenue dans un tracé de Boltzmann $\ln\left(\frac{I_{nm}}{A_{nm} h \nu_{nm}}\right) = f(E_n)$ dont la pente est égale à $-\frac{1}{k_B T}$. Un exemple d'application de cette méthode à une décharge d'hélium est présenté Figure 7.

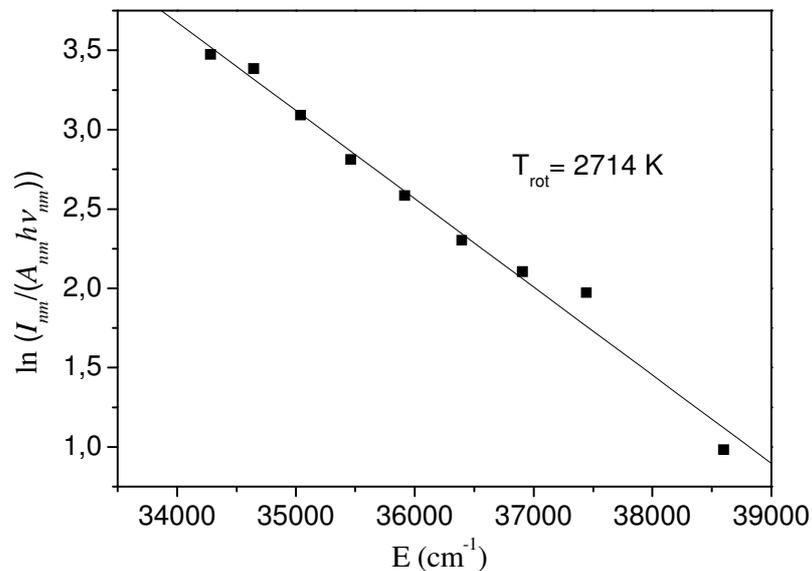


Figure 7 - Température rotationnelle déterminée par tracé de Boltzmann à partir de la transition OH(306,4 nm, $A^2\Sigma^+$; $v=0 - X^2\Pi$; $v'=0$). Débit d'hélium de 2000 Ncm³/min et puissance de 300 W.

La détermination d'une température rotationnelle nécessite un monochromateur de haute résolution car les pics des transitions rotationnelles sont très rapprochés en longueur d'onde. Pour obtenir les données présentées sur la Figure 7, il a été nécessaire de travailler au 2^{ème} ordre de

diffraction car la résolution du monochromateur utilisé, un Triax 550 Jobin-Yvon, n'était pas suffisante au 1^{er} ordre. Pour permettre à la fois l'utilisation d'un équipement de plus faible résolution et la prise en compte d'un nombre élevé de transitions, la technique du spectre synthétique est une bonne alternative [8]. Elle consiste à construire un spectre théorique et à le comparer au spectre mesuré. L'intensité mesurée par un monochromateur est la convolution de l'intensité définie par l'Équation 1, qui est une fonction de Dirac, avec les différentes sources d'élargissement de raie présentes dans la mesure. L'importance de chaque source d'élargissement de raie varie selon les conditions du plasma et les conditions de mesure. Les sources d'élargissement les plus courantes sont : l'élargissement d'appareil, dû à la résolution limitée de l'appareil, l'élargissement Doppler, dû au mouvement thermique de l'émetteur, l'élargissement Stark, dû au champ électrique généré par les particules chargées entourant l'émetteur et l'élargissement de pression (van der Waals), dû aux collisions de l'émetteur avec les atomes neutres environnants [10].

Pour les conditions étudiées dans le cadre de cette thèse, l'élargissement d'appareil est la source dominante d'élargissement des raies. En effet, comme la concentration électronique est faible dans les plasmas étudiés ici, l'élargissement Stark sur la raie H β ne peut pas être mesuré précisément. Avec l'équipement employé, un monochromateur THR 1500 équipé d'un réseau de 2400 traits/mm, cela signifie que la concentration électronique est inférieure à $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Selon [11], l'élargissement de pression de OH est négligeable. Nous nous en sommes assurés par des tests utilisant un profil de Voigt dans la construction du spectre synthétique. Cette approche, beaucoup plus coûteuse en temps de calcul, a permis de montrer que la température obtenue était bien la même que celle calculée avec un profil uniquement Gaussien. Ainsi nous avons opté pour l'utilisation d'un profil Gaussien dans l'exploitation de la méthode du spectre synthétique. L'élargissement Doppler ($\Delta\lambda_D = 0,0292 \text{ \AA}$ à $T_g = 3000 \text{ K}$ avec $\lambda = 3064 \text{ \AA}$) peut être négligé devant l'élargissement d'appareil ($0,79 \text{ \AA}$ pour le monochromateur TRIAX 550 avec un réseau 1200 traits/mm et une ouverture de la fente d'entrée de $60 \mu\text{m}$). Ainsi, seul l'élargissement d'appareil sera considéré dans les mesures de température rotationnelle.

Par conséquent, l'intensité mesurée s'exprime comme la convolution de l'Équation 1 avec une fonction Gaussienne qui rend compte de la fonction d'appareil :

$$I = \frac{I_{nm}}{w\sqrt{\pi/2}} \exp\left(\frac{-2(\lambda - \lambda_0)^2}{w^2}\right) \quad \text{Équation 3}$$

où I est l'intensité de la transition $n \rightarrow m$ mesurée par un monochromateur avec un pouvoir de résolution λ_0 / w_g . λ_0 est la longueur d'onde de la transition et w_g est la largeur à mi-hauteur de

la fonction d'appareil. w est défini comme $w = w_g / \sqrt{(\ln 4)}$. Pour une gamme de longueurs d'onde significative, la réponse d'appareil doit être prise en compte dans l'Équation 3. Le spectre synthétique est donc le résultat de la somme des contributions de chaque transition d'une bande moléculaire (Équation 3).

Cette méthode a été programmée sur Matlab® et la température rotationnelle est le résultat de la minimisation de la différence entre le spectre mesuré et le spectre synthétique. L'intensité des spectres mesuré et synthétique est normalisée avant comparaison et les paramètres d'optimisation sont w_g et T_r .

La gamme de longueurs d'onde d'une bande moléculaire utilisée pour le calcul de la température rotationnelle par la méthode en question ne doit pas contenir l'émission d'autres espèces. Par ailleurs, il est intéressant de choisir une région où la variation d'intensité relative avec T_r est la plus large possible, ce qui augmente la sensibilité de la mesure. Dans la décharge d'hélium étudiée, quelques bandes moléculaires provenant des impuretés peuvent être utilisées comme sonde de température. Dans le domaine UV-Visible, les émissions de trois espèces sont observées : OH ($A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$), NH ($A^3\Pi^+ - X^3\Sigma^-$) et N_2^+ ($B^3\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$). Pour OH (306,4 nm, $A^2\Sigma^+; v=0 - X^2\Pi; v'=0$) les conditions citées précédemment sont complètement vérifiées entre 302 et 313 nm. Pour NH (336,0 nm $A^3\Pi^+; v=0 - X^3\Sigma^-; v'=0$) les conditions sont remplies entre 333 et 340 nm. Cependant, dans certaines conditions expérimentales, l'émission du deuxième système positif de l'azote apparaît dans cette gamme de longueurs d'onde. Ainsi, l'utilisation de cette transition comme sonde doit être considérée avec beaucoup de précaution. Pour N_2^+ , le premier système négatif (391,4 nm $B^3\Sigma_u^+; v=0 - X^2\Sigma_g^+; v'=0$) est perturbé par l'émission de la transition He(3^3P-2^3S) à 388,9 nm. Il est donc préférable d'utiliser une autre portion de la bande $\Delta v=-1$ (427,8 nm $B^3\Sigma_u^+; v=0 - X^2\Sigma_g^+; v'=1$). Les valeurs de A_{nm} , ν_{nm} et E_n ont été compilées et amicalement fournies par Hornkohl [12]-[14].

Une grande attention a été prêtée à la sensibilité de la méthode par rapport aux paramètres expérimentaux liés surtout à l'acquisition des spectres. La Figure 8 montre l'influence de la fente d'entrée du monochromateur sur la mesure de la température rotationnelle de OH. La largeur à mi-hauteur des transitions rotationnelles utilisée pour la construction du spectre synthétique de OH est comparée à la largeur à mi-hauteur d'une transition d'un état singulet de l'hélium ($3^1P - 2^1S$ à 501,5 nm). Le coefficient de régression de l'interpolation de cette transition par une gaussienne est aussi présenté. Il s'avère dans cette étude qu'il existe une largeur de fente voisine de 60 μm permettant d'obtenir un optimum de l'accord entre interpolation et données expérimentales. Comme le montre le coefficient de régression de l'interpolation de la transition de l'état singulet de

l'hélium, cet optimum correspond à la largeur de fente pour laquelle la fonction d'appareil est la mieux approximée par une gaussienne. Néanmoins, pour des largeurs de fente allant jusqu'à 100 μm , la valeur de la température rotationnelle mesurée est satisfaisante. Le temps d'acquisition peut aussi influencer l'incertitude des mesures : il doit être suffisamment élevé pour que le rapport signal/bruit soit le plus élevé possible. Des résultats similaires à ceux présentés Figure 8 sont obtenus pour NH et N_2^+ , mais nous ne les détaillerons pas ici.

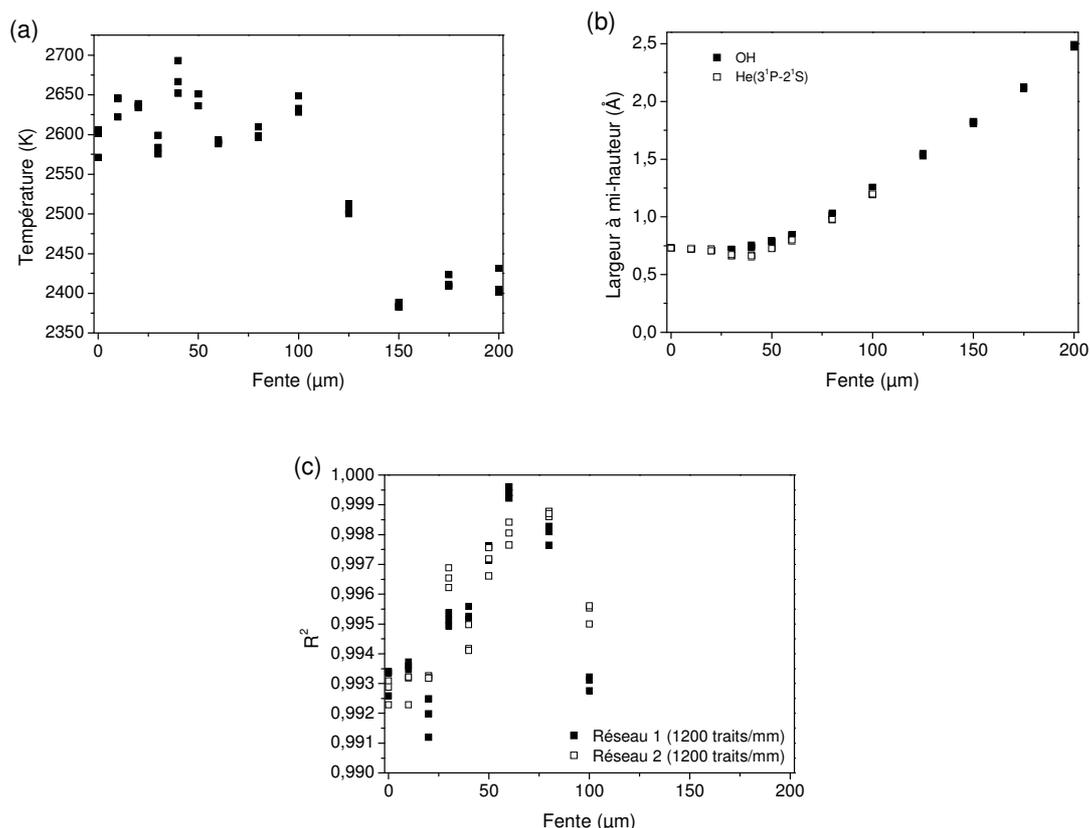


Figure 8 - (a) Température rotationnelle de OH déterminée par la transition OH(306,4 nm, $\text{A}^2\Sigma^+; \nu=0 - \text{X}^2\Pi; \nu'=0$) (b) Largeur à mi-hauteur des transitions rotationnelles de OH(306,4 nm, $\text{A}^2\Sigma^+; \nu=0 - \text{X}^2\Pi; \nu'=0$) et de la transition He(501,5 nm - 3¹P-2¹S) (c) Coefficient de régression de l'interpolation de He(501,5 nm - 3¹P-2¹S) par une gaussienne pour deux réseaux de 1200 traits/mm, basés respectivement à 250 et 500 nm, en fonction de la largeur de la fente d'entrée. Pour chaque condition, plusieurs mesures ont été réalisées pour vérifier leur reproductibilité. Débit d'hélium : 1380 Ncm^3/min et puissance de 300 W.

L'utilisation d'un réseau à 100 traits/mm, produisant un spectre moins résolu, conduit à une dispersion plus importante des résultats et à une température moyenne légèrement inférieure aux valeurs déterminées à plus haute résolution (Figure 9). La reproductibilité des mesures de température est de $\pm 5\%$ pour le réseau à 100 traits/mm et de $\pm 0,5\%$ pour le réseau à 1200 traits/mm. La Figure 10 présente la comparaison entre les spectres synthétique et mesuré pour les deux réseaux. La différence de reproductibilité est due à la fois à la plus faible résolution

(minimum moins bien défini pour l'optimisation) et au nombre de points acquis (un nombre de points plus élevé doit réduire d'avantage l'erreur due aux incertitudes de mesure).

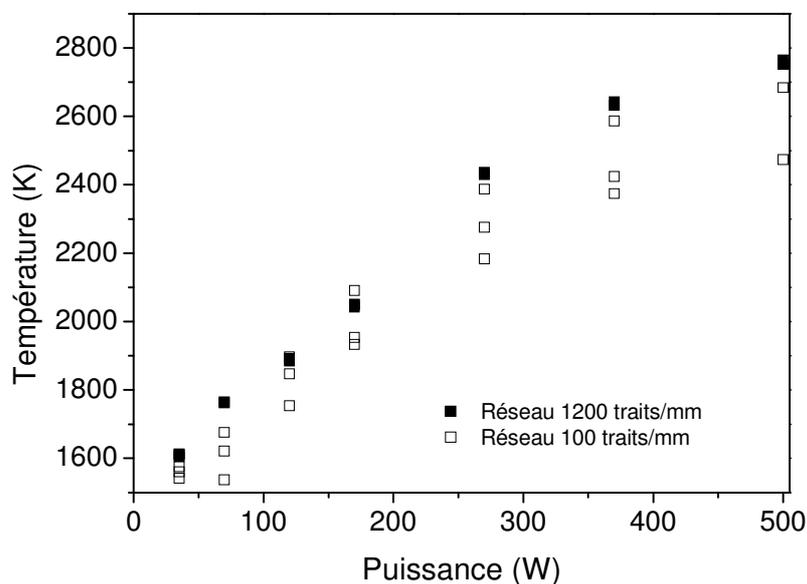


Figure 9 - Température rotationnelle mesurée pour la transition OH(306,4 nm, $A^2\Sigma^+$; $v=0 - X^2\Pi$; $v'=0$) avec deux réseaux de diffraction (deux résolutions différentes). Pour chaque condition, plusieurs mesures ont été réalisées pour vérifier leur reproductibilité. Débit d'hélium : 2760 Ncm³/min.

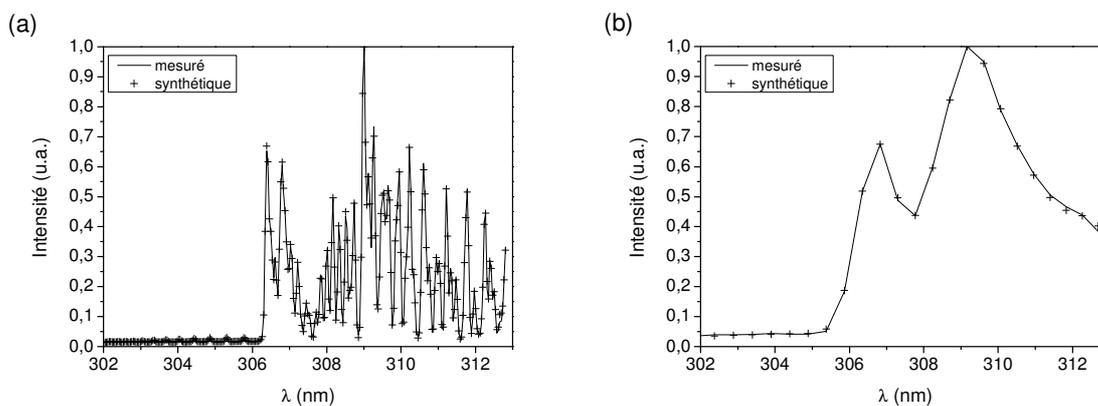


Figure 10 - Comparaison entre les spectres mesuré et synthétique pour la transition OH(306,4 nm, $A^2\Sigma^+$; $v=0 - X^2\Pi$; $v'=0$) avec : (a) un réseau de 1200 traits/mm ($T_{rot}=2770$ K) et (b) un réseau de 100 traits/mm ($T_{rot}=2660$ K). Débit d'hélium : 2760 Ncm³/min et puissance de 340 W.

La Figure 11 compare les spectres synthétiques et les spectres mesurés pour les trois molécules sonde. Un accord peu satisfaisant est obtenu dans l'optimisation du spectre synthétique de N_2^+ lorsqu'on le compare aux accords obtenus pour OH et NH.

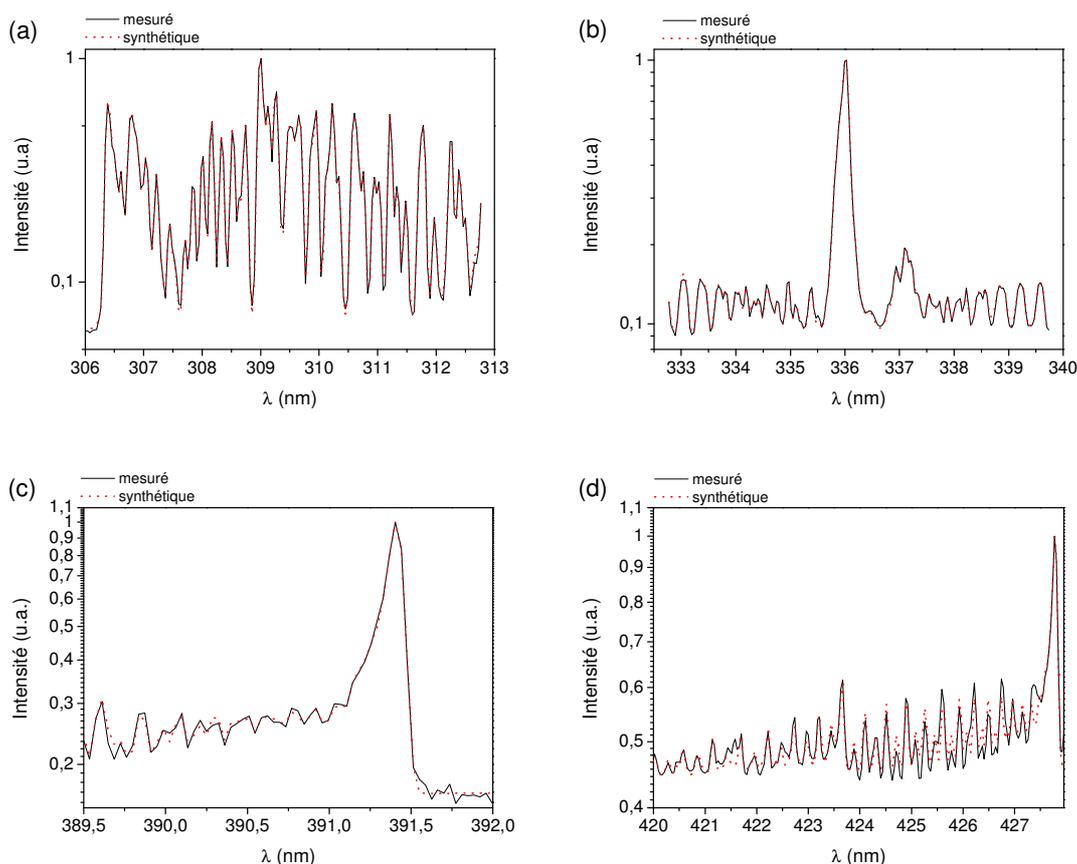


Figure 11 - Spectres mesurés et synthétiques pour les transitions suivantes : (a) OH(306,4 nm, $A^2\Sigma^+; v=0 - X^2\Pi; v'=0$) à 270 W ; (b) NH (336,0 nm $A^3\Pi^+; v=0 - X^3\Sigma^-; v'=0$) à 270 W ; (c) N_2^+ (391,4 nm $B^3 \Sigma_u^+; v=0 - X^2\Sigma_g^+; v'=0$) à 70 W ; (d) N_2^+ (427,8 nm $B^3 \Sigma_u^+; v=0 - X^2\Sigma_g^+; v'=1$) à 70 W. Débit d'hélium : 2760 Ncm³/min. L'axe des ordonnées est présenté en échelle log pour améliorer la visualisation des détails.

La Figure 12 présente l'évolution des températures rotationnelles obtenues à partir des molécules sonde OH et NH en fonction de la puissance. A priori, la mesure de température utilisant différentes molécules sonde devrait donner le même résultat. Cependant, on observe que les températures mesurées sont différentes.

Les résultats de la cavité couplée au spectromètre de masse ont été utilisés pour comprendre l'origine des différences mesurées entre OH et NH. La température du gaz a pu en effet être mesurée par spectrométrie de masse en analysant l'intensité du pic de l'hélium ($m/z=4$) préalablement calibré à l'aide d'un four entre 300 et 1173 K. Pour les températures plus élevées (la température maximale du plasma déterminée par la méthode du spectre synthétique étant de 1360 K) une extrapolation linéaire de la courbe de calibration obtenue par spectrométrie de masse a été employée. Ces résultats sont présentés sur la Figure 13. On observe que la température mesurée à partir de OH est la plus satisfaisante.

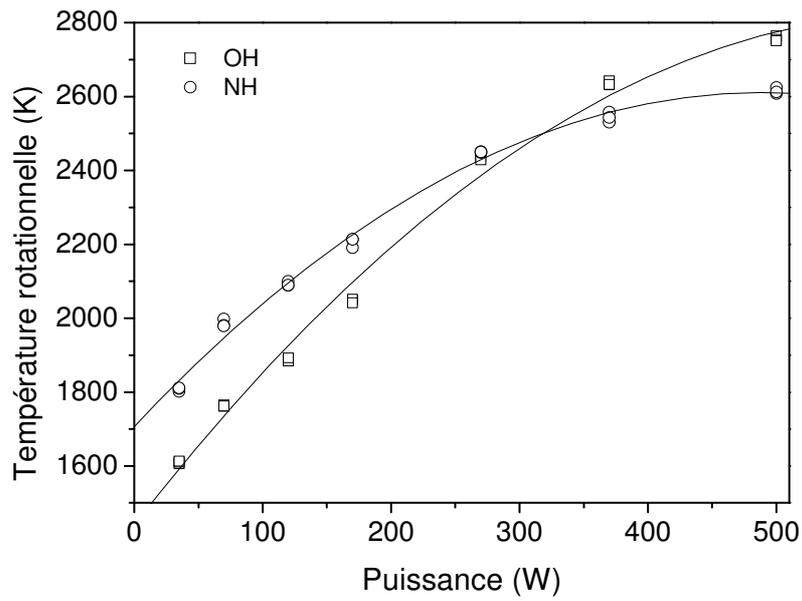


Figure 12 - Température rotationnelle déterminée par les transitions OH(306,4 nm, $A^2\Sigma^+; v=0 - X^2\Pi; v'=0$) et NH (336,0 nm $A^3\Pi^+; v=0 - X^3\Sigma^-; v'=0$) en fonction de la puissance. Débit d'hélium : 2760 Ncm³/min.

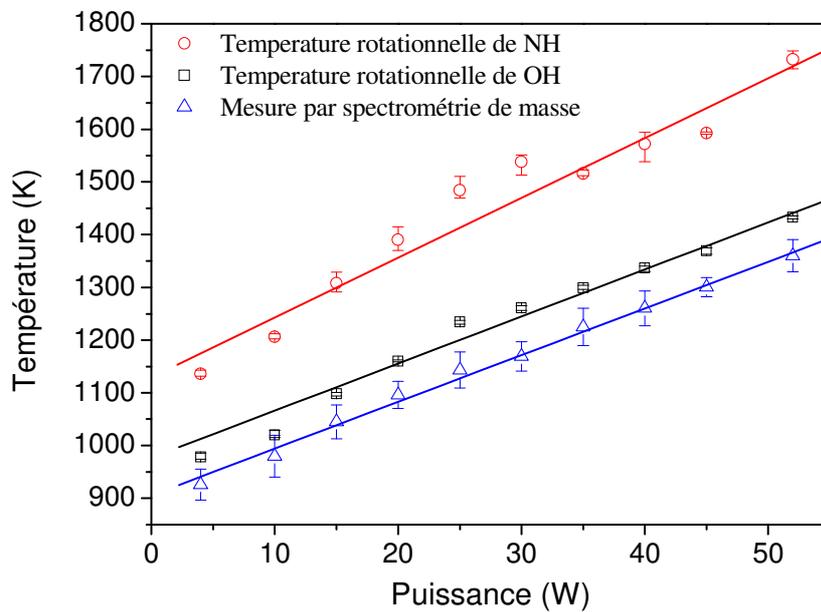


Figure 13 - Comparaison des températures mesurées par la méthode du spectre synthétique avec OH et NH comme molécules sonde et par spectrométrie de masse.

La distribution spatiale des émissions de NH et OH (Figure 14) montre que ces molécules ne se désexcitent pas au même endroit. Nous utilisons ici la raie de l'hélium comme un traceur de la

concentration électronique puisque cette transition, qui a lieu entre deux niveaux séparés de 2,1 eV, est excitée par impacte électronique à partir de He(2^3S). Les distributions spatiales de l'hélium et de NH peuvent être représentées par une gaussienne. Pour OH, il est possible d'approximer la distribution par la somme de deux gaussiennes. Clairement, l'excitation de OH a lieu dans un anneau de rayon 3 mm, tandis que NH présente une distribution similaire à celle de l'hélium avec une largeur à mi-hauteur plus grande. L'excitation de NH(A) à partir du fondamental requiert 3,7 eV. Ainsi, si cette excitation se faisait par impact électronique, le profil spatial d'émission devrait être plus étroit que celui de l'hélium, ce qui n'est pas le cas. Aussi, une excitation par des états métastables est probable. Pour OH, H₂O est probablement ionisée par les métastables. OH est ensuite produit dans l'état excité par recombinaison dissociative de l'eau ionisée [15], processus qui a lieu au bord du plasma. Ceci peut expliquer la distribution spatiale observée. Nous reviendrons sur le rôle de la vapeur d'eau (cf. page 94 du chapitre 5).

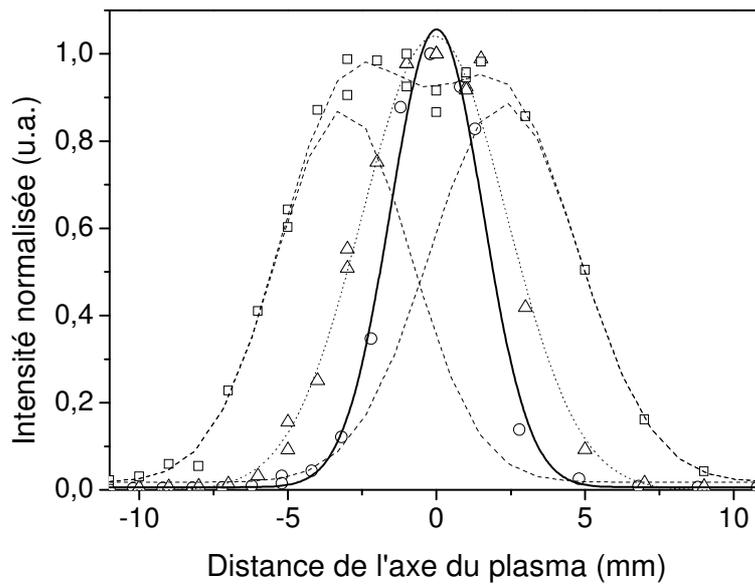


Figure 14 - Distribution spatiale de l'émission des transitions suivantes : He(587,6 nm - 3^3D-2^3P) en ligne continue, OH(306,4 nm, $A^2\Sigma^+; v=0 - X^2\Pi; v'=0$) en ligne discontinue et NH (336,0 nm $A^3\Pi^+; v=0 - X^3\Sigma^-; v'=0$) en pointillé. Les symboles représentent quelques uns des points expérimentaux : cercles pour He, carrés pour OH et triangles pour NH.

Mesures d'absorption par diode laser

Technique et mesures en plasma continu

La technique de mesure de la concentration d'une espèce atomique par absorption par diode laser est largement décrite dans la littérature [16]-[19]. Le principe de la mesure consiste à balayer un laser réglable en longueur d'onde sur une raie d'absorption de l'espèce considérée. La concentration de l'espèce est déterminée par le rapport entre le signal transmis en présence de plasma et celui mesuré sans plasma. Pour nos mesures, la radiation laser est produite par une diode laser et la longueur d'onde est contrôlée à la fois par la dimension d'une cavité externe contenant un réseau de diffraction et par le courant imposé à la diode. Il s'agit d'une diode DBR du type SDL-6702-H1 réglée sur la transition $\text{He}(2^3\text{S}-2^3\text{P})$ (1083,0 nm). Cette diode a une puissance effective de 75 mW, mais elle est atténuée par des filtres neutres pour éviter la saturation de la raie d'absorption. Le diamètre du faisceau laser est approximativement de 2 mm. Le balayage en longueur d'onde est assuré par la variation de tension imposée sur le piézoélectrique qui définit la dimension de la cavité externe de la diode. Nous utilisons un signal en forme de dent de scie pour moduler le piézoélectrique, avec une fréquence de 100 Hz environ. L'intensité transmise est mesurée par une photodiode amplifiée de haute sensibilité. Son signal est acquis à l'aide d'un oscilloscope numérique (Agilent Infiniium 54832 DSO – bande passante de 1 GHz et fréquence d'échantillonnage de 4GSa/s). Conjointement à l'acquisition du signal transmis après absorption par le plasma, le signal issu d'un interféromètre de Fabry-Perot (0,375 GHz entre deux pics) ainsi que le signal transmis issu d'une cellule de référence (lampe d'hélium à basse pression) sont acquis. Le Fabry-Perot permet de transformer les temps de balayage en longueurs d'onde relatives tandis que la lampe donne une référence absolue en longueur d'onde. Avec ces données, on obtient l'intensité transmise en fonction de la longueur d'onde du faisceau incident. Un schéma du système de mesure est présenté sur la Figure 15.

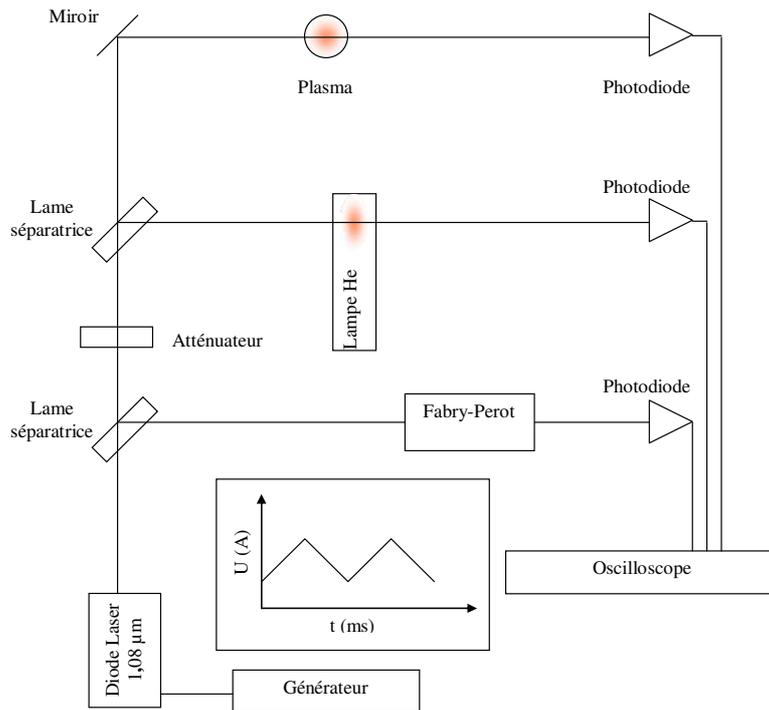


Figure 15 - Schéma du système employé pour les mesures d'absorption laser.

La concentration n du métastable est reliée à l'intégrale de l'absorption $\alpha(\nu)$ par :

$$\int_{\text{ligne}} \alpha(\nu) d\nu = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\pi e^2}{m_e c} f n \quad \text{Équation 4}$$

où f est la force d'oscillateur, c est la vitesse de la lumière, ϵ_0 est la permittivité du vide. m_e et e sont respectivement la masse et la charge de l'électron.

Si l'on utilise la loi d'absorption de Beer-Lambert :

$$I_T^\nu = I_0^\nu \exp\left(-\int_L \alpha(\nu, x) dx\right) \quad \text{Équation 5}$$

où L indique la longueur d'intégration correspondant au chemin optique du faisceau laser dans le plasma, la concentration intégrée sur la raie est donc :

$$\int_L n(x) dx = \frac{4\pi\epsilon_0}{f} \frac{m_e c}{\pi e^2} \int_{\text{ligne}} \ln\left(\frac{I_0^\nu}{I_T^\nu}\right) d\nu \quad \text{Équation 6}$$

où I_0^ν et I_T^ν sont respectivement l'intensité transmise avec (index T) et sans (index 0) absorption à la fréquence ν .

Si l'on note :

$$S = \int_{\text{ligne}} \ln \left(\frac{I_0^\nu}{I_T^\nu} \right) d\nu \quad \text{Équation 7}$$

la surface du pic d'absorption, la concentration moyenne de l'atome absorbant $\langle n \rangle$ sur le parcours L du faisceau, il vient :

$$\langle n \rangle = \frac{4\pi\epsilon_0}{f} \frac{m_e c}{\pi e^2 L} S \quad \text{Équation 8}$$

Les forces d'oscillateur des raies entre les deux niveaux étudiés (2^3S-2^3P) sont [20] :

$$f = 0,05993 \text{ pour la transition à } 1082,90911 \text{ nm He}(2^3S_1-2^3P_0)$$

$$f = 0,1798 \text{ pour la transition à } 1083,02501 \text{ nm He}(2^3S_1-2^3P_1)$$

$$f = 0,2997 \text{ pour la transition à } 1083,03397 \text{ nm He}(2^3S_1-2^3P_2)$$

L'absorption de la première transition est assez intense pour disposer de mesures fiables en plasma pulsé mais ne l'est pas assez en continu et en simple passage. Cette différence est essentiellement due à la détection synchrone du signal. C'est pour cette raison que l'on exploitera tantôt la première transition seule, tantôt les deux autres. Dans ce dernier cas, les deux autres raies sont bien détectées. Néanmoins, elles ne sont pas résolues à cause des différents types d'élargissement de raie. Par conséquent, les valeurs de f des deux transitions doivent être sommées avant d'être utilisées dans l'Équation 8. La valeur de L (diamètre du plasma) peut varier avec la puissance micro-ondes et la composition du mélange gazeux (voir chapitre 5).

Pour nos conditions expérimentales, les sources d'élargissement qui doivent être prises en compte sont l'élargissement de pression (van der Waals) et l'élargissement Doppler. L'élargissement Stark est négligeable car la concentration électronique est faible, comme expliqué antérieurement. Le pic résultant présente donc un profil de Voigt, la composante Lorentzienne est liée à l'élargissement van der Waals et la composante Gaussienne est liée à l'élargissement Doppler.

La largeur à mi-hauteur due à l'élargissement van der Waals $\Delta\lambda_w$ (en cm) est donnée par [21] :

$$\Delta\lambda_w \approx 8,18 \times 10^{-13} \lambda^2 (\bar{\alpha} \bar{R}^2)^{\frac{2}{5}} \left(\frac{T_g}{\mu} \right)^{\frac{3}{10}} n_{He} \quad \text{Équation 9}$$

où λ est la longueur d'onde en Å. $\bar{\alpha}$ est la polarisabilité moyenne du perturbateur neutre (ici He). \bar{R}^2 , qui s'exprime en cm^2 , est déterminé par l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène et les niveaux supérieur et inférieur de la transition $\text{He}(2^3S_1-2^3P_{1,2})$. T_g est la température du gaz en K. μ , égal à 2, est la masse réduite du système émetteur-perturbateur et n_{He} est la concentration du gaz

en cm^{-3} . Selon la loi des gaz parfaits, n_{He} est une fonction de la température et l'on obtient donc que $\Delta\lambda_{\text{W}}$ est proportionnel à $T_g^{-0,7}$.

La largeur à mi-hauteur due à l'élargissement Doppler $\Delta\lambda_D$ est donnée par :

$$\Delta\lambda_D = 7,16 \times 10^{-7} \lambda \sqrt{\frac{T_g}{M}} \quad \text{Équation 10}$$

où λ est la longueur d'onde de la raie, T_g la température du gaz en K et M la masse de l'état absorbant en u.m.a.

Un exemple de profil d'absorption mesuré dans un plasma d'hélium en cavité résonnante à la pression atmosphérique est présenté sur la Figure 16. Théoriquement, il est possible d'extraire la température du gaz par déconvolution. Cependant, cette méthode n'est pas adaptée dans notre cas car deux profils de Voigt (un pour chaque transition) sont nécessaires pour réaliser l'interpolation du signal mesuré et le nombre de paramètres à ajuster est trop important. Il est en effet possible de trouver des jeux de solution très différents les uns des autres conduisant à une interpolation présentant un coefficient de régression supérieur à 0,99. De plus, la plage de balayage sans saut de mode du laser (16 GHz) est trop faible pour avoir une définition satisfaisante de la composante Lorentzienne. Afin d'obtenir une interpolation correcte physiquement, le nombre d'inconnus doit être réduit au maximum. On peut notamment imposer l'égalité entre les largeurs des deux pics, la différence entre les centres des pics (2,29 GHz) et le rapport entre les surfaces des pics, qui doit être égale au rapport des forces d'oscillateur. Cependant, les résultats des mesures de température par cette méthode sont encore de mauvaise qualité compte tenu de la forte dispersion que présentent les mesures brutes et ne sont donc pas raisonnablement exploitables. Par conséquent, nous avons choisi de fixer la température du gaz grâce aux estimations faites préalablement sur les spectres synthétiques de OH.

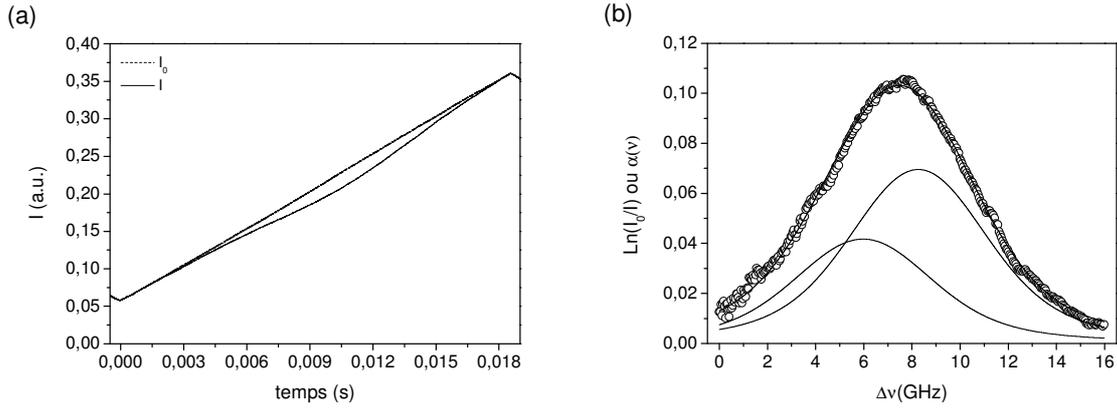


Figure 16 - (a) Exemple de signal transmis sans absorption (I_0) et avec absorption (I). (b) Raie d'absorption de l'hélium ($2^3S_{1,2}-2^3P_0$) mesurée par absorption laser résultant de la mesure (a). La déconvolution réalisée considère un élargissement de pression $\Delta\lambda_W$ (2500 K)=3,08 GHz et un élargissement Doppler $\Delta\lambda_D$ (2500 K)=4,96 GHz.

Mesures en plasma pulsé

Dans le cas des mesures en plasma pulsé, le système est pratiquement le même que celui utilisé pour les mesures en continu. Néanmoins, la diode laser n'est pas balayée en longueur d'onde et une photodiode amplifiée à large bande passante est utilisée (350 MHz). Le signal est acquis par un oscilloscope numérique (Agilent Infiniium 54832 DSO – bande passante de 1 GHz et fréquence d'échantillonnage de 4GSa/s) synchronisé avec les pulses imposés au générateur micro-ondes. Par cette méthode, il est possible d'acquérir l'évolution temporelle du signal transmis. En fixant le laser à différentes longueurs d'onde, il est possible de reconstruire le profil de la raie d'absorption. On obtient donc l'évolution du profil de la raie d'absorption avec le temps au cours d'un pulse. La diode DBR du type SDL-6702-H1, employée pour les mesures, ne peut pas être balayée en longueur d'onde manuellement, sans saut de mode, sur toute la raie. La page maximale de balayage disponible est d'environ 10 GHz, ce qui est peu, et empêche le calcul de la surface de la raie d'absorption et donc de la concentration absolue. Nous avons alors choisi de fixer le laser à la longueur d'onde où l'absorption de la transition $\text{He}(2^3S_1-2^3P_0)$ est maximale (1082,909 nm).

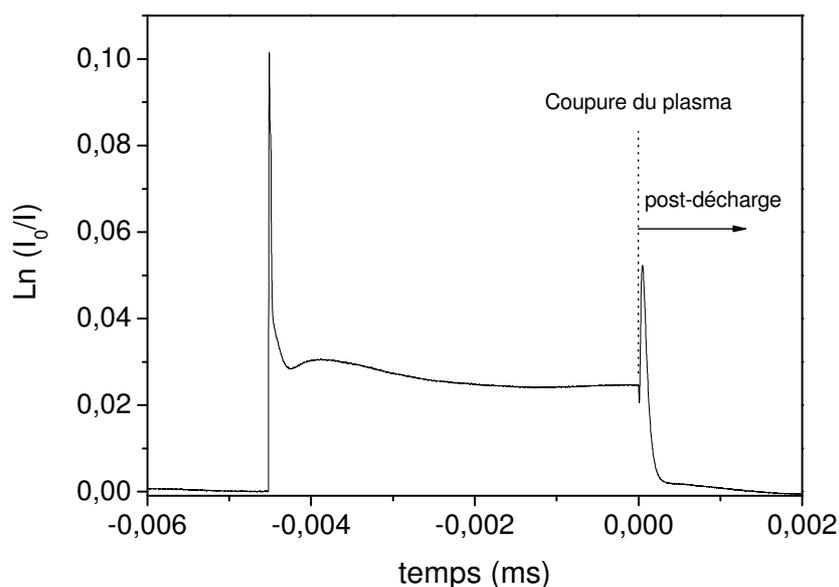


Figure 17 - Évolution temporelle de $\text{Ln}(I_0/I)$ pour un plasma d'hélium pur pendant un pulse. Débit d'hélium de $4140 \text{ Ncm}^3/\text{min}$ et puissance incidente de 300 W . Fréquence de 90 Hz et rapport cyclique de 41% .

La Figure 17 présente un signal typique obtenu par cette technique. Il est assez semblable à celui présenté Figure 6. On observe un pic très intense au démarrage de la décharge suivi d'une période de stabilisation. Après la coupure du plasma (temps=0 ms), un pic d'intensité apparaît dans la post-décharge. Dans cette thèse, nous nous intéresserons seulement à la post-décharge. Dans cette phase, la concentration est proportionnelle à la valeur maximale d'absorption si l'on suppose que la forme du pic d'absorption ne varie pas (voir chapitre 5 pour plus de détail).

Mesures des dimensions de la décharge par analyse d'image

Pour réaliser les mesures des dimensions du plasma par analyse d'image, on mesure l'intensité lumineuse produite par le plasma. Aussi, l'étape de prise d'image est extrêmement importante. Pour que la comparaison entre deux photos soit possible, les conditions de réalisation des photos doivent être strictement les mêmes. L'appareil photo doit être fixé sur un support. Tous les paramètres de l'appareil (distance focale, temps d'exposition, ouverture du diaphragme) doivent aussi être inchangés. Ces paramètres doivent être fixés de telle façon que, dans tous les cas étudiés, l'émissivité du plasma ne sature pas le détecteur de l'appareil photo. Pour calibrer les dimensions des photos, on compte le nombre de pixels le long du diamètre du tube à décharge (30 mm). Ainsi, on détermine la dimension d'un pixel.

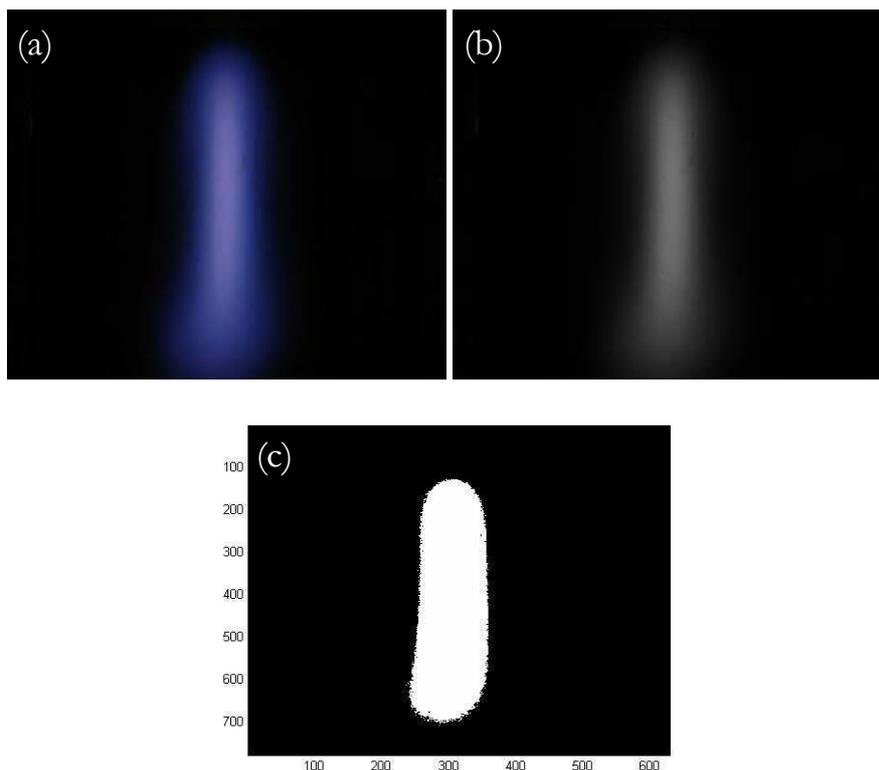


Figure 18 - Étapes de l'analyse d'image : (a) photo avant analyse, (b) photo convertie en niveaux de gris et (c) photo binarisée et seuillée. Les mesures sont réalisées sur le cliché en format binaire par comptage de pixels.

Une fois la photo prise, elle est convertie en niveaux de gris. Ainsi le niveau de gris représente l'intensité lumineuse du plasma. Ensuite, la photo est binarisée et seuillée en fixant un ton de gris (pour en connaître les critères, voir chapitre 5). Toutes les étapes d'analyse sont présentées sur la Figure 18. Les photos ont été prises à l'aide un appareil photo numérique (Sony SDC-P93) et le traitement et l'analyse des images ont été programmés sur Matlab®.

Mesures par spectrométrie de masse

Les mesures de spectrométrie de masse sont réalisées avec un spectromètre Hiden Analytical, doté d'un système de prélèvement supersonique à la pression atmosphérique. L'échantillon prélevé atteint la chambre d'ionisation par un système de pompage différentiel à trois étages. Le système d'analyse de masse fonctionne avec un filtre quadripolaire et la détection est faite par un channeltron® (*channel electron multiplier*). Le système permet l'analyse des espèces neutres ou chargées du plasma avec une sélection en énergie. Pour les mesures des espèces chargées, la chambre d'ionisation est désactivée.

Application aux traitements de surface

Les moyens expérimentaux utilisés dans le cas des applications seront présentés conjointement aux résultats dans le chapitre 7 et dans l'annexe C.

Références

- [1] N H BROOKS, T H JENSEN et C M MOELLER, « High-pressure discharges with imposed stability resulting in reduced power requirements »; J. Appl. Phys. 94(2003) 1401-1407.
- [2] H van SANTEN, C R KLEIJN et H E A van den AKKER, « On multiple stability of mixed-convection flows in a chemical vapor deposition reactor », Int. J. Heat Mass Transfer 44(2001) 659-672.
- [3] X YAUAN et L L RAJA, « Computational study of capacitive coupled high-pressure glow discharge in helium », IEEE Trans. Plasma Sci. 31(2003) 495-503.
- [4] A RICARD, « Reactive plasmas », Paris:SFV (1996).
- [5] P C JAIN, « Rotational collision number for nitrogen », J. Phys. D: Appl. Phys. 13(1980) 25-28.
- [6] S PELLERIN, J M CORMIER, F RICHARD, K MUSIOL et J CHAPELLE, « A spectroscopic diagnostic method using UV OH band spectrum », J. Phys. D: Appl. Phys. 29(1996) 726-739.
- [7] A RICARD, L ST-ONGE, H MALVOS, A GICQUEL, J HUBERT et M MOISAN, « Torche à plasma à excitation micro-onde : deux configurations complémentaires », J. Phys. III France 5(1995) 1269-1285.
- [8] S Y MOON et W CHOE, « A comparative study of rotational temperatures using diatomic OH, O₂ and N₂⁺ molecular spectra emitted from atmospheric plasmas », Spectrochim. Acta Part B 58(2003) 249-257.
- [9] E MAVRODINEANU et H BOITEUX. « Flame spectroscopy », New York :John Wiley and Sons (1965).
- [10] B M SMIRNOV, « Physics of ionized gases », London: Wiley (2001) p.94-100.
- [11] V L KASYUTICH, « Pressure broadening parameters of the hydroxyl radical $A^2\Sigma^+(v'=0) \leftarrow X^2\Pi_{2/3}(v''=0)$ transitions at ca. 308 nm », Eur. Phys. J. D 33(2005) 29-33.

- [12] C G PARIGGER, G GUAN et J O HORNKOHL, « Measurement and Analysis of OH Emission Spectra Following Laser-Induced Optical Breakdown in Air », *Appl. Opt.* 42(2003) 5986-5991.
- [13] D H PLEMMONS, C PARIGGER, J W L LEWIS et J O HORNKOHL, « Analysis of Combined Spectra of NH and N₂ », *Appl. Opt.* 37(1998) 2493-2498.
- [14] C PARIGGER, D H PLEMMONS, J O HORNKOHL et J W L LEWIS, « Temperature measurements from first-negative N₂⁺ spectra produced by laser-induced multiphoton ionization and optical breakdown of nitrogen », *Appl. Opt.* 34(1994) 3331-3335.
- [15] A RICARD, Ph DÉCOMPS et F MASSINES, « Kinetics of radiative species in helium pulsed discharge at atmospheric pressure », *Surface and Coatings Technology* 112(1999) 1-4.
- [16] C PENACHE, M MICLEA, A BRÄUNING-DEMIAN, O HOHN, S SCHÖSSLER, T JAHNKE, K NIEMAX et H SCHMIDT-BÖCKING, « Characterization of a high-pressure microdischarge using diode laser atomic absorption spectroscopy », *Plasma Sources Sci. Technol.* 11(2002) 476-483.
- [17] T LOKAJCZYK, S MAURMANN, R DENKELMANN, H-J KUNZE et R CASTELL, « A simple method for the measurement of the electron temperature in a helium plasma by means of laser atomic absorption spectroscopy », *J. Phys. D: Appl. Phys.* 31(1998) 1706-1711.
- [18] N SADEGHI, « Molecular spectroscopy techniques applied for processing plasma diagnostics », *J. Plasma Fusion Res. (The Journal of the Japan Society of Plasma Science and Nuclear Fusion Research)* 80(2004) 767-776.
- [19] M W MILLARD, P P YANEY, B N GANGULY et C A DEJOSEPH Jr, « Diode laser absorption measurements of metastable helium in glow discharges », *Plasma Sources Sci. Technol.* 7(1998) 389-394.
- [20] National Institute of Standards and Technology, Atomic Spectra Database Lines Form. Disponible en ligne en http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html.
- [21] N KONJEVIC, « Plasma broadening and shifting of non-hydrogenic spectral lines: present status and applications », *Phys. Rep.* 316(1999) 339-401.

Chapitre 4

MODÈLE COLLISIONNEL-RADIATIF DU PLASMA D'HÉLIUM À LA PRESSION ATMOSPHÉRIQUE EN CAVITÉ RÉSONNANTE¹

En raison d'une part du fort couplage existant entre les différents processus ayant lieu dans les plasmas d'hélium à la pression atmosphérique, et d'autre part des températures élevées que ces milieux atteignent, la description de tels plasmas est relativement complexe. Ainsi, il est nécessaire de développer un modèle collisionnel-radiatif qui est un outil important pour identifier les principaux mécanismes de la décharge. Ce modèle peut contribuer à une compréhension plus approfondie du comportement de la décharge en donnant accès par exemple aux processus cinétiques les plus importants ainsi qu'aux espèces majoritaires. La première étape dans le développement d'un tel modèle consiste généralement à mettre en œuvre une approche 0-dimensionnelle. C'est ce que nous avons choisi de faire dans ce travail afin de cerner au mieux la physique de ces décharges dont nous verrons qu'elle requiert encore des approfondissements. Pour que cette approche soit rigoureuse dans le cas spécifique de l'hélium où l'ionisation se fait par étape, un grand nombre de processus cinétiques doivent être pris en compte. Nous avons choisi de nous limiter aux quatre premiers niveaux d'excitation de l'hélium, ce qui représente déjà 18 espèces excitées. De plus, nous verrons qu'il était nécessaire d'aller jusqu'au nombre quantique principal 4 pour pouvoir comparer le modèle aux expériences. Enfin, l'équation de Boltzmann doit être couplée aux équations cinétiques, et donc être résolue au même temps, ce qui devient assez vite coûteux en temps de calcul.

Les plasmas d'hélium à la pression atmosphérique font l'objet d'intenses investigations expérimentales et théoriques. Par exemple, les décharges luminescentes à barrière diélectrique, qui sont très utilisées pour les traitements de surfaces à température ambiante, peuvent être facilement créées dans l'hélium [1]-[3]. Dans les décharges de type torche, une comparaison phénoménologique entre des décharges dans l'argon et dans l'hélium a été réalisée. Il s'avère que dans un plasma d'hélium où les espèces ont une faible masse, la diffusion est rapide, assurant ainsi un transfert de quantité de mouvement qui permet un chauffage efficace du gaz. Ainsi, la concentration électronique dans le plasma est relativement faible. L'énergie très élevée du premier état excité de l'hélium (19,8 eV), conjointement à sa faible masse, fait que la distribution des états excités ne suit pas une distribution de Boltzmann [4]-[5]. Les états les plus énergétiques se distribuent en concentration avec une pente plus forte que celle prévue par l'équilibre. Les niveaux

¹ Les données présentées dans ce chapitre font partie d'un article accepté dans le Journal of Physics D: Applied Physics.

excités sont donc surpeuplés par rapport à la distribution d'équilibre, ce qui définit le caractère fortement « ionisant » des plasmas d'hélium. Par ailleurs, la distribution spatiale des électrons et des espèces excitées est régie par de forts gradients, ce qui requiert des méthodes de diagnostic disposant d'une résolution spatiale très élevée [6]-[7].

Comme cela a été présenté dans le chapitre 2, certains processus élémentaires dans les plasmas d'hélium ne sont pas connus de façon précise. Par exemple, la dépendance en température des constantes cinétiques de certains processus n'est fournie qu'avec de très fortes incertitudes et sur des plages de températures trop limitées. Il en résulte que les données utilisées présentent de grandes variations d'un modèle à l'autre. Dans ce chapitre, nous cherchons à préciser l'importance des phénomènes à haute température afin d'établir un jeu fiable de données cinétiques relatives aux principaux processus élémentaires. Dans un premier temps, une revue critique des données de base sera menée puis nous comparerons les résultats du modèle avec les résultats obtenus dans un plasma d'hélium à la pression atmosphérique généré en cavité résonnante à 2,45 GHz.

Processus élémentaires

Notre revue bibliographique sur les processus élémentaires est basée sur un nombre limité d'articles [3], [8]-[19] qui présentent un jeu cohérent de données dérivées de comparaisons entre des valeurs expérimentales et des résultats théoriques disponibles à basse température (inférieure à 1000 K typiquement). Le modèle est complété par des aspects spécifiques, importants à haute température. La méthode employée ici consiste à préférer les données de base des références sans introduire de nouveaux processus ou de nouvelles dépendances en température. De cette façon, nous obtenons un jeu complet de constantes cinétiques par une analyse critique des travaux précédents que nous complétons grâce à une comparaison des résultats du modèle avec nos mesures expérimentales établies à 2450 K.

Ionisation

Il est connu que l'ionisation de l'hélium se fait par étapes. L'ionisation directe de l'hélium à l'état fondamental est moins probable que l'ionisation à partir des états excités (voir réactions 1, 2, 6 et 8 dans le Tableau 1). Par conséquent, le coefficient d'ionisation de Townsend dépend de la température électronique par le biais d'une énergie d'activation qui correspond précisément à l'énergie du premier niveau d'excitation He(2^3S) [4]. L'ionisation à partir des dimères neutres peut avoir un rôle non négligeable dans le processus d'ionisation comme cela a été suggéré par Yuan et Raja [8]. Cependant, l'importance de ce mécanisme (réaction 3 dans le Tableau 1) à haute

température n'est pas connue. Nous le négligeons dans ce travail. L'ionisation par collision entre états excités (parfois rencontrée sous le vocable « chemionisation » en anglais et que nous nommerons ici ionisation chimique) ou encore entre un état excité de haute énergie ($n \geq 3$) et un atome d'hélium à l'état fondamental encore appelée ionisation associative, sont d'autres chemins réactionnels possibles pour la création des ions. Ces processus sont décrits dans le Tableau 1, respectivement par les réactions 4, 5, 10 et 7, 9. Dans les milieux optiquement épais, ces processus sont aussi valables pour les états radiatifs. En effet, le temps de vie apparent des états radiatifs peut être fortement augmenté par absorptions et réémissions successives des photons dans un milieu dense. Par conséquent, le coefficient d'ionisation de Townsend peut aussi dépendre de l'épaisseur optique du plasma.

La dépendance en température des processus d'ionisation chimique (réaction 4 dans le Tableau 1) introduite par Alves [11] sera discutée par la suite. La production d'électrons chauds par ce processus est connue comme étant un processus fondamental dans l'entretien de la post-décharge temporelle de l'hélium. Ces électrons chauds sont produits avec différentes énergies selon le bilan énergétique entre les deux états excités et l'ion formé. Ce bilan est présenté dans le Tableau 2. Pendant la relaxation d'énergie dans la post-décharge temporelle, les électrons chauds créés par ionisation chimique sont une source de chauffage de la fonction distribution en énergie des électrons (fdec) et sont traités en conséquence dans l'équation de Boltzmann (plus de détails seront fournis sur cet aspect ultérieurement). L'ionisation associative est couramment négligée car les constantes cinétiques relatives aux différents niveaux fortement excités ne sont pas connues avec précision. Par exemple, la section efficace moyenne pour l'ionisation associative à partir du niveau $\text{He}(4^1\text{P})$ est donnée par [16] et vaut $13 \pm 13 \text{ \AA}^2$. Une présentation des données disponibles est fournie Tableau 3. Pour les niveaux triplets $n=3$ et $n=4$, la dépendance en température des réactions a été évaluée par [18] jusqu'à 5000 K et mesurée expérimentalement par [20] entre 300 et 600 K. A en croire les résultats établis par ces travaux, il s'avère que ces processus ne sont pas négligeables à haute température. Un jeu de constantes cinétiques est également proposé par [11] sur la base de travaux conduits à la température ambiante. Dans nos conditions expérimentales, la température du gaz est élevée et le jeu de constantes cinétiques pour l'ionisation associative doit être réévalué. En effet, Cohen suggère que la section efficace pour l'ionisation associative des états $\text{He}(3^3\text{S})$ serait comparable à celles des autres états triplets $n=3$ à 2450 K. Ici, nous avons choisi la dépendance en température déterminée par [18] pour les états triplets, dépendance que nous avons également utilisée pour les états singulets correspondants, faute de données plus précises. Pour les états $\text{He}(4^{1,3}\text{F})$, la même dépendance que celle calculée pour l'état $\text{He}(4^3\text{D})$ a été employée. Concernant les valeurs des sections efficaces à 300 K pour toutes les transitions qui n'ont pas été

traitées par Cohen, nous avons procédé comme suit : à partir des données mesurées à température ambiante par [15] pour les états $\text{He}(3^1\text{P})$ et $\text{He}(3^1\text{D})$, par [16] pour les états $\text{He}(4^1\text{S})$, $\text{He}(4^1\text{P})$ et $\text{He}(4^1\text{D})$ et par [17] pour les états $\text{He}(4^1\text{F})$ et $\text{He}(4^3\text{F})$, nous avons choisi de conserver le rapport entre les sections efficaces des états singulets et celles des états triplets correspondants.

Finalement, pour l'état $\text{He}(3^1\text{S})$, la section efficace à 300 K est considérée comme étant 10 fois supérieure à celle de l'état $\text{He}(3^3\text{S})$, comme cela a été proposé par [13] et [15]. Les résultats de cette évaluation sont présentés Tableau 3. Convenons que ce sont là des approximations assez grossières qui ne fournissent qu'un ordre de grandeur de ce qu'elles peuvent être réellement. En conclusion, il est important de rappeler que ces processus ne sont pas négligeables dans nos conditions expérimentales.

Tableau 1 - Liste des processus élémentaires utilisés dans le modèle cinétique. Les constantes cinétiques sont données en $\text{cm}^3\alpha\text{s}^{-1}$ ($\alpha=0, 1$ ou 2). T_e (température électronique) et T_g (température du gaz) sont données en K. \hat{T}_e est donnée en eV (1 eV \approx 11604,5 K). f(E/N) signifie que la constante cinétique est une fonction du champs réduit.

	Réaction	BR	Constante cinétique ($\text{cm}^3\alpha\text{s}^{-1}$)	Réf.	Valeur retenue
<i>IONISATION</i>					
1	$He + e \longrightarrow He^+ + e + e$		$1,5 \times 10^{-9} T_e^{0,68} \exp\left(-\frac{24,6}{\hat{T}_e}\right)$	[8]	f(E/N)
2	$\begin{cases} He(2^1P) \\ He(2^3P) \\ He(2^1S) \\ He(2^3S) \end{cases} + e \longrightarrow He^+ + e + e$	$\begin{cases} 19\% \\ 56\% \\ 6\% \\ 19\% \end{cases}$	$1,28 \times 10^{-7} T_e^{0,6} \exp\left(-\frac{4,78}{\hat{T}_e}\right)$	[8]	f(E/N)
3	$He_2^* + e \longrightarrow He_2^+ + e + e$		$9,75 \times 10^{-10} T_e^{0,71} \exp\left(-\frac{3,40}{\hat{T}_e}\right)$	[8]	Improbable à température élevée
4	$He(2) + He(2) \longrightarrow \begin{cases} He^+ + He + e \\ He_2^+ + e \end{cases}$	$\begin{cases} 30\% \\ 70\% \end{cases}$	$1,5 \times 10^{-9}$	[9] [10]	La dépendance en température est discutée dans le texte. $\frac{2,9 \times 10^{-9}}{T_g^{0,5}}$
			$\begin{cases} 2,7 \times 10^{-10} \\ - \end{cases}$	[8]	
		$\begin{cases} 30\% \\ 70\% \end{cases}$	$2,9 \times 10^{-9} \left(\frac{T_g}{300}\right)^{0,5}$	[11]	
5	$He(2) + He_2^* \longrightarrow \begin{cases} He^+ + He + He + e \\ He_2^+ + He + e \end{cases}$	$\begin{cases} 15\% \\ 85\% \end{cases}$	$1,5 \times 10^{-10}$	[10]	Faible à température élevée
		$\begin{cases} 15\% \\ 85\% \end{cases}$	$2,5 \times 10^{-9}$	[9]	

6	$He(3) + e \longrightarrow He^+ + e + e$				$f(E/N)$
7	$\left\{ \begin{array}{l} He(3^1 S) \\ He(3^1 P) \\ He(3^1 D) \\ He(3^3 S) \\ He(3^3 P) \\ He(3^3 D) \end{array} \right. + He \longrightarrow He_2^+ + e$		$2,90 \times 10^{-10}$ $8,60 \times 10^{-12}$ $2,30 \times 10^{-10}$ $2,90 \times 10^{-11}$ $3,40 \times 10^{-11}$ $3,60 \times 10^{-11}$	[11-15]	La dépendance en température de ces réactions est décrite dans le texte. Voir Tableau 3.
8	$He(4) + e \longrightarrow He^+ + e + e$				$f(E/N)$
9	$\left\{ \begin{array}{l} He(4^3 S) \\ He(4^1 S) \\ He(4^3 P) \\ He(4^3 D) \\ He(4^1 D) \\ He(4^3 F) \\ He(4^1 F) \\ He(4^1 P) \end{array} \right. + He \longrightarrow He_2^+ + e$		$3,80 \times 10^{-11}$ $3,40 \times 10^{-11}$ $7,80 \times 10^{-11}$ $1,50 \times 10^{-10}$ $2,50 \times 10^{-10}$ $1,10 \times 10^{-10}$ $2,00 \times 10^{-10}$ $4,20 \times 10^{-11}$	[11] [16-18]	La dépendance en température de ces réactions est décrite dans le texte. Voir Tableau 3.
10	$He_2^* + He_2^* \longrightarrow e + \left\{ \begin{array}{l} He^+ + 3He \\ He_2^+ + 2He \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 15\% \\ 85\% \end{array} \right.$	$1,5 \times 10^{-9}$	[9]	Faible à température élevée
		$\left\{ \begin{array}{l} 15\% \\ 85\% \end{array} \right.$	$2,7 \times 10^{-10}$	[8]	
			$\left\{ \begin{array}{l} - \\ 1,5 \times 10^{-9} \end{array} \right.$	[3]	

<i>EXCITATION</i>					
11	$He + e \longrightarrow \begin{cases} He(2^1P) \\ He(2^3P) \\ He(2^1S) \\ He(2^3S) \end{cases} + e$	$\begin{cases} 19\% \\ 56\% \\ 6\% \\ 19\% \end{cases}$	$4,2 \times 10^{-9} T_e^{0,31} \exp\left(-\frac{19,80}{\hat{T}_e}\right)$	[8]	f(E/N)
12	$He + e \longrightarrow He(3) + e$				f(E/N)
13	$He + e \longrightarrow He(4) + e$				f(E/N)
14	$He(2) + e \longrightarrow He(2' > 2) + e$				f(E/N)
15	$He(2) + e \longrightarrow He(3) + e$				f(E/N)
16	$He(2) + e \longrightarrow He(4) + e$				f(E/N)
17	$He(3) + e \longrightarrow He(3' > 3) + e$				f(E/N)
18	$He(3) + e \longrightarrow He(4) + e$				f(E/N)
19	$He(4) + e \longrightarrow He(4' > 4) + e$				f(E/N)
<i>RÉACTIONS DE CHANGEMENT DE l</i>					
20	$\begin{cases} He(3^3D) + He \longleftarrow He(3^3P) + He \\ He(3^1P) + He \longleftarrow He(3^1D) + He \end{cases}$		$\begin{cases} 6,7 \times 10^{-11} \\ 5,8 \times 10^{-10} \end{cases} \begin{cases} 8,1 \times 10^{-11} \\ 3,3 \times 10^{-10} \end{cases}$	[11]	La dépendance en température de ces réactions est décrite dans le texte.

21	$\left\{ \begin{array}{l} He(4^3P) + He \longleftrightarrow He(4^3S) + He \\ He(4^3D) + He \longleftrightarrow He(4^3P) + He \\ He(4^3D) + He \longleftrightarrow He(4^3S) + He \\ He(4^1D) + He \longleftrightarrow He(4^1S) + He \\ He(4^3F) + He \longleftrightarrow He(4^3D) + He \\ He(4^3F) + He \longleftrightarrow He(4^3P) + He \\ He(4^3F) + He \longleftrightarrow He(4^3S) + He \\ He(4^1F) + He \longleftrightarrow He(4^1D) + He \\ He(4^1F) + He \longleftrightarrow He(4^1S) + He \\ He(4^1P) + He \longleftrightarrow He(4^1F) + He \\ He(4^1P) + He \longleftrightarrow He(4^1D) + He \\ He(4^1P) + He \longleftrightarrow He(4^1S) + He \end{array} \right.$		$\left\{ \begin{array}{l} 1,0 \times 10^{-10} \\ 9,3 \times 10^{-11} \\ 5,8 \times 10^{-11} \\ 2,2 \times 10^{-10} \\ 1,8 \times 10^{-10} \\ 6,6 \times 10^{-11} \\ 4,1 \times 10^{-11} \\ 5,9 \times 10^{-10} \\ 1,6 \times 10^{-10} \\ 7,6 \times 10^{-10} \\ 7,4 \times 10^{-10} \\ 3,6 \times 10^{-10} \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} 1,7 \times 10^{-10} \\ 1,4 \times 10^{-10} \\ 1,5 \times 10^{-10} \\ 8,2 \times 10^{-10} \\ 2,5 \times 10^{-10} \\ 1,3 \times 10^{-10} \\ 1,5 \times 10^{-10} \\ 8,3 \times 10^{-10} \\ 8,3 \times 10^{-11} \\ 3,2 \times 10^{-10} \\ 4,3 \times 10^{-10} \\ 7,8 \times 10^{-10} \end{array} \right.$	[11]	La dépendance en température de ces réactions est décrite dans le texte.
RECOMBINAISON					
22	$He_2^+ + e + e \longrightarrow \left\{ \begin{array}{l} He_2^* \\ prod \end{array} \right. + e$	$\left\{ \begin{array}{l} 75\% \\ 25\% \end{array} \right.$	$4,0 \times 10^{-20} \left(\frac{T_g}{T_e} \right)^4$	[10]	$\frac{1,1 \times 10^{-14}}{T_e^{4,5}} T_g^{2,3}$ $prod = He(2^3S)$
		$\left\{ \begin{array}{l} - \\ 100\% \end{array} \right.$	$4,0 \times 10^{-20} \left(\frac{T_g}{T_e} \right)^{4 \pm 0,5}$	[9]	

23	$He_2^+ + e \longrightarrow \begin{cases} He(2^1P) \\ He(2^3P) \\ He(2^1S) \\ He(2^3S) \end{cases} + He$		$5 \times 10^{-9} T_e^{-0,5}$ à 300 K	[8]	Ce processus est négligeable dans nos conditions (voir commentaire dans le texte)
			$8,9 \times 10^{-9} \left(\frac{T_g}{T_e} \right)^{1,5}$	[3]	
		$\begin{cases} - \\ - \\ - \\ 100\% \end{cases}$	$5,0 \times 10^{-9} \left(\frac{T_g}{T_e} \right)$	[11]	
		$\begin{cases} - \\ 30\% \\ - \\ 70\% \end{cases}$	$< 5 \times 10^{-10} \left(\frac{T_g}{T_e} \right)^{1\pm 1}$	[9]	
24	$He_2^+ + e + He \longrightarrow \begin{cases} He(2^1P) \\ He(2^3P) + He + He \\ He(2^3S) \end{cases}$	$\begin{cases} 25\% \\ 75\% \\ - \end{cases}$	$1,0 \times 10^{-26} \left(\frac{T_g}{T_e} \right)^2$	[10]	Ce processus est négligeable dans nos conditions (voir commentaire dans le texte)
		$\begin{cases} - \\ - \\ 70\% \end{cases}$	$5,0 \times 10^{-27} \left(\frac{T_g}{T_e} \right)^{1\pm 1}$	[9]	

25	$He^+ + e + e \longrightarrow \begin{cases} He(2^1P) \\ He(2^3P) \\ He(2^1S) \\ He(2^3S) \end{cases} + e$	$\begin{cases} 19\% \\ 56\% \\ 6\% \\ 19\% \end{cases}$	$6,0 \times 10^{-20} \left(\frac{T_g}{T_e} \right)^4$	[10]	$\frac{1,1 \times 10^{-14}}{T_e^{4,5}} T_g^{2,3}$
		$\begin{cases} - \\ - \\ - \\ 100\% \end{cases}$	$6,0 \times 10^{-20} \left(\frac{T_g}{T_e} \right)^{4 \pm 0,5}$	[9]	
<i>CRÉATION D'EXCIMÈRES</i>					
26	$He^+ + He + He \longrightarrow He_2^+ + He$		$1,0 \times 10^{-31}$	[10]	<p>La dépendance en température est discutée dans le texte</p> $1,4 \times 10^{-31} \left(\frac{T_g}{300} \right)^{-0,6}$
			$1,0 \times 10^{-31}$	[8]	
			$1,4 \times 10^{-31} \left(\frac{T_g}{300} \right)^{-0,6}$	[5] [11]	
			$1,1 \times 10^{-31}$	[3]	
			$6,50 \times 10^{-32}$	[9]	
	$He_2^+ + He \longrightarrow He^+ + He + He$		$\frac{1,40 \times 10^{-6}}{T_g^{0,67}} \exp\left(-\frac{28100}{T_g}\right)$	[5]	$\frac{1,40 \times 10^{-6}}{T_g^{0,67}} \exp\left(-\frac{28100}{T_g}\right)$
27	$He(2^3P) + He + He \longrightarrow He_2^* + He$		$1,6 \times 10^{-32}$	[10]	$1,6 \times 10^{-32}$
			$1,3 \times 10^{-33}$	[8]	
			$1,6 \times 10^{-32}$ pour $He_2(A^1\Sigma_u^+)$	[3]	
	$He_2^* + He \longrightarrow He(2^3P) + He + He$		$3,6 \times 10^{-14}$		Voir commentaire dans le texte

28	$He(2^3S) + He + He \longrightarrow He_2^* + He$		$1,5 \times 10^{-34}$	[10]	$1,5 \times 10^{-34}$
			$1,3 \times 10^{-33}$	[8]	
			$2,0 \times 10^{-34}$ pour tous les He^m	[3]	
			$2,0 \times 10^{-34}$	[9]	
<i>COLLISIONS SUPERÉLASTIQUES</i>					
29	$He(2^1P) + e \longrightarrow \begin{cases} He(2^3P) \\ He(2^1S) \\ He(2^3S) \\ He \end{cases} + e$		$1,8 \times 10^{-7} / (1 + 0,47 \hat{T}_e)$ $3,7 \times 10^{-7} / (1 + 0,37 \hat{T}_e)$ $3,1 \times 10^{-8} / (1 + 0,13 \hat{T}_e^2)$ $5,0 \times 10^{-10}$	[10]	f(E/N)
30	$He(2^3P) + e \longrightarrow \begin{cases} He(2^1S) \\ He(2^3S) + e \\ He \end{cases}$		$3,1 \times 10^{-8} / (1 + 0,94 \hat{T}_e)$ $2,2 \times 10^{-7} \hat{T}_e^{1/3}$ $2,4 \times 10^{-10}$	[10]	f(E/N)
31	$He(2^1S) + e \longrightarrow \begin{cases} He(2^3S) \\ He \end{cases} + e$		$3,8 \times 10^{-7} / (1 + \hat{T}_e)$ $3,0 \times 10^{-9}$	[10]	f(E/N)
32	$He(2^3S) + e \longrightarrow He + e$		$4,1 \times 10^{-9} / (1 + \hat{T}_e)$	[10]	f(E/N)
			$4,2 \times 10^{-9}$ $(1,5 \times 10^{-10} T_e^{0,5})$	[9]	
33	$He_2^* + e \longrightarrow 2He + e$		$4,0 \times 10^{-9}$	[10]	$4,0 \times 10^{-9}$
			$3,8 \times 10^{-9}$ $(9,0 \times 10^{-11} T_e^{0,5})$	[9]	

34	$He(3) + e \longrightarrow He(2) + e$				f(E/N)
35	$He(3) + e \longrightarrow He(3' < 3) + e$				f(E/N)
36	$He(4) + e \longrightarrow He(2) + e$				f(E/N)
37	$He(4) + e \longrightarrow He(3) + e$				f(E/N)
38	$He(4) + e \longrightarrow He(4' < 4) + e$				f(E/N)
<i>QUENCHING</i>					
39	$He(2^1P) + He + He \longrightarrow He + He + He$		$1,8 \times 10^{-31}$	[10]	Improbable.
40	$He(2^1S) + He + He \longrightarrow He + He + He$		$1,3 \times 10^{-33}$	[10]	Improbable.
<i>RADIATION</i>					
41	$He(2^3P) \longrightarrow He(2^3S) + h\nu$	10830 Å	$1,022 \times 10^7$	[19]	
42	$He(2^1P) \longrightarrow He(2^1S) + h\nu$	20586 Å	$1,976 \times 10^6$	[19]	
43	$He(2^1P) \longrightarrow He + h\nu$	584,3 Å	$1,799 \times 10^9$	[19]	Transition résonnante (g=0)
44	$He(3^1S) \longrightarrow He(2^1P) + h\nu$	7281,4 Å	$1,81 \times 10^7$	[19]	
45	$He(3^1P) \longrightarrow He(2^1S) + h\nu$	5015,7 Å	$1,338 \times 10^7$	[19]	
46	$He(3^1P) \longrightarrow He + h\nu$	537,0 Å	$5,66 \times 10^8$	[19]	Transition résonnante (g=0)
47	$He(3^1D) \longrightarrow He(2^1P) + h\nu$	6678,2 Å	$6,38 \times 10^7$	[19]	
48	$He(3^3S) \longrightarrow He(2^3P) + h\nu$	7065,2 Å	$1,54 \times 10^7$	[19]	
49	$He(3^3P) \longrightarrow He(2^3S) + h\nu$	3888,6 Å	$9,478 \times 10^6$	[19]	
50	$He(3^3D) \longrightarrow He(2^3P) + h\nu$	5875,6 Å	$7,06 \times 10^7$	[19]	
51	$He(4^1S) \longrightarrow He(2^1P) + h\nu$	5047,7 Å	$6,55 \times 10^6$	[19]	
52	$He(4^1S) \longrightarrow He(3^1P) + h\nu$	21137 Å	$4,59 \times 10^6$	[19]	
53	$He(4^1P) \longrightarrow He(2^1S) + h\nu$	3964,7 Å	$7,17 \times 10^6$	[19]	

54	$He(4^1P) \longrightarrow He + h\nu$	522,2 Å	$2,46 \times 10^8$	[19]	Transition résonnante (g=0)
55	$He(4^1D) \longrightarrow He(2^1P) + h\nu$	4921,9 Å	$2,02 \times 10^7$	[19]	
56	$He(4^1D) \longrightarrow He(3^1P) + h\nu$	19089 Å	$7,11 \times 10^6$	[19]	
57	$He(4^1F) \longrightarrow He(3^1D) + h\nu$	18697 Å	$1,38 \times 10^7$	[19]	
58	$He(4^3S) \longrightarrow He(2^3P) + h\nu$	4713,2 Å	$5,89 \times 10^6$	[19]	
59	$He(4^3S) \longrightarrow He(3^3P) + h\nu$	21125 Å	$3,62 \times 10^6$	[19]	
60	$He(4^3P) \longrightarrow He(2^3S) + h\nu$	3187,7 Å	$5,05 \times 10^6$	[19]	
61	$He(4^3D) \longrightarrow He(2^3P) + h\nu$	4471,5 Å	$2,51 \times 10^7$	[19]	
62	$He(4^3D) \longrightarrow He(3^3P) + h\nu$	17002 Å	$6,68 \times 10^6$	[19]	
63	$He(4^3F) \longrightarrow He(3^3D) + h\nu$	18685 Å	$1,39 \times 10^7$	[19]	

Tableau 2 - Processus d'ionisation chimique et énergie de l'électron créé.

Processus d'ionisation chimique		Énergie de l'électron
He(2 ³ S) + He(2 ³ S)	→ He ⁺ + He + e	15,05 eV
	→ He ₂ ⁺ + e	17,24 eV
He(2 ³ S) + He(2 ¹ S)	→ He ⁺ + He + e	15,85 eV
	→ He ₂ ⁺ + e	18,04 eV
He(2 ³ S) + He(2 ¹ P)	→ He ⁺ + He + e	16,45 eV
	→ He ₂ ⁺ + e	18,64 eV
He(2 ³ S) + He(2 ³ P)	→ He ⁺ + He + e	16,19 eV
	→ He ₂ ⁺ + e	18,38 eV
He(2 ¹ S) + He(2 ¹ S)	→ He ⁺ + He + e	16,64 eV
	→ He ₂ ⁺ + e	18,83 eV
He(2 ¹ S) + He(2 ¹ P)	→ He ⁺ + He + e	17,24 eV
	→ He ₂ ⁺ + e	19,43 eV
He(2 ¹ S) + He(2 ³ P)	→ He ⁺ + He + e	16,99 eV
	→ He ₂ ⁺ + e	19,18 eV
He(2 ¹ P) + He(2 ¹ P)	→ He ⁺ + He + e	17,85 eV
	→ He ₂ ⁺ + e	20,04 eV
He(2 ¹ P) + He(2 ³ P)	→ He ⁺ + He + e	17,59 eV
	→ He ₂ ⁺ + e	19,78 eV
He(2 ³ P) + He(2 ³ P)	→ He ⁺ + He + e	17,34 eV
	→ He ₂ ⁺ + e	19,53 eV
He(2 ³ S) + He ₂ [*]	→ He ⁺ + He + He + e	13,33 eV
	→ He ₂ ⁺ + He + e	15,52 eV
He(2 ¹ S) + He ₂ [*]	→ He ⁺ + He + He + e	14,12 eV
	→ He ₂ ⁺ + He + e	16,31 eV
He(2 ¹ P) + He ₂ [*]	→ He ⁺ + He + He + e	14,74 eV
	→ He ₂ ⁺ + He + e	16,92 eV
He(2 ³ P) + He ₂ [*]	→ He ⁺ + He + He + e	14,47 eV
	→ He ₂ ⁺ + He + e	16,66 eV
He ₂ [*] + He ₂ [*]	→ He ⁺ + He + He + e	11,61 eV
	→ He ₂ ⁺ + He + e	13,80 eV

Tableau 3 - Comparaison entre les données disponibles pour l'ionisation associative (Sections efficaces exprimées en Å²) et estimation à 2450 K. Les constantes cinétiques et les valeurs modifiées pour le jeu amélioré utilisé dans le modèle sont aussi présentées.

État	[12]	[13] (320 K)	[14] (450 K)	[15] (325 K)	[16] (340 K)	[17]	[18] (300 K)	[18]* (2450 K)	estimation (300 K)	estimation (2450 K)	Constante cinétique (cm ³ /s – 2450 K)	Constante modifiée (cm ³ /s – 2450 K)
3 ¹ S		<0,1		<3,7					0,60	8,00	2,9 x 10 ⁻¹⁰	8,0 x 10 ⁻¹⁰
3 ¹ P		3,1±1		1±1					0,50	0,24	8,6 x 10 ⁻¹²	1,0x 10 ⁻¹¹
3 ¹ D		20±4		15±4					18,00	6,25	2,3 x 10 ⁻¹⁰	1,0 x 10 ⁻¹³
3 ³ S	0,07	<0,01		<0,3			0,06	0,80	0,06	0,80	2,9 x 10 ⁻¹¹	1,0 x 10 ⁻¹³
3 ³ P	1,9	1,6±0,1		4±0,5			1,99	0,95	1,99	0,95	3,4 x 10 ⁻¹¹	2,5 x 10 ⁻¹¹
3 ³ D	2,8	4,5±0,5	26	<2,4			2,88	1,00	2,88	1,00	3,6 x 10 ⁻¹¹	1,0 x 10 ⁻¹³
4 ¹ S					19±15				0,54	0,95	3,4 x 10 ⁻¹¹	1,5 x 10 ⁻⁹
4 ¹ P					13±13	94			0,90	1,16	4,2 x 10 ⁻¹¹	1,0 x 10 ⁻¹⁰
4 ¹ D					45±21	56			7,46	6,92	2,5 x 10 ⁻¹⁰	1,0 x 10 ⁻¹³
4 ¹ F					25**±6	40			5,33	5,40	2,0 x 10 ⁻¹⁰	2,0 x 10 ⁻¹¹
4 ³ S					21±2	0,6	0,6	1,05	0,6	1,05	3,8 x 10 ⁻¹¹	2,0 x 10 ⁻¹⁰
4 ³ P					24±7	31	1,66	2,15	1,66	2,15	7,8 x 10 ⁻¹¹	1,0 x 10 ⁻¹³
4 ³ D					26±8	19	4,31	4,00	4,31	4,00	1,5 x 10 ⁻¹⁰	1,0 x 10 ⁻¹³
4 ³ F					25**±6	13			2,95	2,99	1,1 x 10 ⁻¹⁰	5,0 x 10 ⁻¹²

* valeur extrapolée

**pour 4¹F+4³F

Excitation et collisions superélastiques

Tous les processus d'excitation de l'hélium (réactions 11-19 dans le Tableau 1) sont calculés en utilisant les sections efficaces présentées dans l'annexe A. Ils représentent en effet 171 réactions car toutes les combinaisons possibles entre les états $n \leq 4$ doivent être prises en compte. Les constantes cinétiques des collisions superélastiques (réactions 29-32 et 34-38 dans le Tableau 1), correspondant au processus inverse de l'excitation, sont calculées par le principe de micro-réversibilité :

$$\sigma_{ji}(\varepsilon) = \frac{g_i}{g_j} \frac{(\varepsilon + \varepsilon_{ij}^*)}{\varepsilon} \sigma_{ij}(\varepsilon + \varepsilon_{ij}^*) \quad \text{Équation 1}$$

où σ_{ji} est la section efficace du processus superélastique, g_i et g_j sont les poids statistiques du niveau inférieur et du niveau supérieur, ε est l'énergie de l'électron et ε_{ij}^* est le seuil d'énergie pour l'excitation de l'état i vers l'état j .

La dissociation de He_2^* par impact électronique (réaction 33 dans le Tableau 1) peut être importante à toute pression. La dépendance de cette réaction par rapport à la température électronique, premièrement proposée par Deloche *et al.*, a ensuite été supprimée par les mêmes auteurs [9]. Nous avons choisi la valeur de $4,0 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ qui a été adoptée par Emmert *et al.* [10] et Hill et Hermann [21].

Recombinaison et diffusion ambipolaire

Les processus de recombinaison électron-ion doivent être examinés en détail (réactions 22-25 dans le Tableau 1). En effet, les constantes cinétiques et les produits de ces processus de recombinaison ne sont pas connus avec précision. Quatre réactions principales doivent être prises en compte, la recombinaison assistée par un neutre et la recombinaison à deux corps étant négligeables [9]. Emmert *et al.* [10] affirment qu'à haute pression (entre 0,5 et 8 bar dans leurs études) la recombinaison génère des états hautement excités qui se dés excitent par collisions superélastiques vers les niveaux de plus faible énergie. Ils supposent que les états $\text{He}(n=2)$ sont peuplés par ce processus selon leurs poids statistiques. Dans la mesure où se sont les seuls auteurs à proposer ce mécanisme, nous avons estimé que cette approximation ne devait être valable que dès que le plasma est suffisamment dense. Par conséquent, nous considérerons que la recombinaison de He^+ produit exclusivement $\text{He}(2^3\text{S})$.

Comme cela a déjà été décrit dans le chapitre 2, la recombinaison de l'ion He_2^+ (réaction 23 dans le Tableau 1) présente des aspects particuliers à prendre en compte. La recombinaison

dissociative des états de Rydberg a été proposée par Bates [22] pour expliquer les valeurs trop importantes de l'intensité de la raie à 1083 Å obtenues par Collins et Hurt [23]. Une description cohérente a émergé des études récentes cherchant à interpréter des données expérimentales relatives à une post-décharge spatiale [9], [24]-[28]. En raison de la position des courbes de potentiel des états doublement excités dans le diagramme d'énergie de He_2^+ (voir Figure 3 dans le chapitre 2), le chemin réactionnel de la recombinaison de cet ion avec un électron dépend de l'énergie de l'électron et de la distribution rovibrationnelle de l'ion, l'auto-ionisation pouvant avoir un rôle important dans ce processus (pour une discussion plus complète voir chapitre 2). La dépendance de la constante cinétique du processus de recombinaison directe par rapport à la température électronique est en $T_e^{-0,9}$ selon [27]. La dépendance en température n'est pas disponible dans une large gamme de température. Cependant, elle est disponible dans le cas de l'ion dimère du néon [29]. Ces résultats confirment une chute de l'efficacité de la recombinaison directe pour les états vibrationnels excités avec l'augmentation de la température, dès que la contribution de l'auto-ionisation n'est plus négligeable [30]. Il faut donc considérer que l'extrapolation simple des anciennes valeurs fournies Tableau 1 à haute température n'est pas pertinente et que la recombinaison directe n'intervient qu'à faible température comme le prédisent les travaux les plus récents.

Pour la recombinaison assistée par un atome neutre de l'ion He_2^+ (réaction 24 dans le Tableau 1), nous allons montrer que la constante cinétique est probablement faible comparée à la diffusion ambipolaire, indiquant ainsi que la dépendance en température donnée par [9] n'est probablement pas valable à haute température. Dans un article récent, Sonsbeek *et al.* [31] ont démontré dans une gamme étroite de températures faibles (de 200 à 295 K) que la dépendance en température de la recombinaison de He_2^+ assistée par un atome neutre est donnée par $1,60 \times 10^{-27} (T_g/300)^{-2,9 \pm 1,2}$. La constante cinétique décroît donc avec la température, ce qui est en accord avec les prédictions théoriques existantes mais qui est contraire à la dépendance donnée par [9]-[10].

Selon Deloche *et al.* [9], il faut considérer la recombinaison assistée par un électron de He_2^+ (réaction 22 dans le Tableau 1) car elle est importante non seulement à pression réduite mais aussi en début de post-décharge au voisinage de la pression atmosphérique. La constante cinétique pour ce processus est la même que celle de la recombinaison de He^+ assistée par un électron (réaction 25 dans le Tableau 1). Dans la post-décharge, la chute de la température électronique fait que cette constante croît fortement par rapport aux autres processus de recombinaison. Il est important de remarquer que les chemins réactionnels des ions He^+ et He_2^+ peuvent être « substitués ». En d'autres termes, cela signifie qu'il est difficile a priori de discerner les comportements de ces deux

ions. Cet aspect sera approfondi ultérieurement. Néanmoins, la dépendance du processus de recombinaison assisté par un électron avec la température du gaz doit être examinée en détail. En effet, cette dépendance est donnée avec le même exposant que la température électronique, ce qui est surprenant et ne doit être valable que dans une gamme étroite de températures.

À haute température, une constante cinétique est disponible pour la recombinaison de He^+ et de He_2^+ assistée par un électron. Elle vaut $3,55 \times 10^{14} T_e^{-11} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ à 3200 K selon Hill et Herman [21], c'est-à-dire $\sim 1,0 \times 10^{-24} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ pour $T_e = T_g$. Cette valeur est 10^4 fois plus faible que la valeur extrapolée de [9], ce qui suggère que la présente dépendance en température doit être ré-estimée.

La diffusion ambipolaire est introduite dans le bilan 0D des espèces chargées de la manière suivante :

$$\left. \frac{dn}{dt} \right|_{\text{ambipolar}} = -\nabla \cdot (D_a \bar{\nabla} n) \approx -\frac{D_a}{(\Lambda / 2,405)^2} n \quad \text{Équation 2}$$

où n est la concentration des espèces chargées, D_a est le coefficient de diffusion ambipolaire et Λ est la longueur du gradient pour la géométrie cylindrique retenue ici. Quand les deux ions ont des concentrations similaires, comme dans le cas présent, les expressions pour les coefficients de diffusion ambipolaire des différentes espèces chargées sont :

$$D_{ae} = \frac{n_{i1}(\mu_{i1}D_e - \mu_e D_{i1}) + n_{i2}(\mu_{i2}D_e - \mu_e D_{i2})}{n_{i1}\mu_{i1} + n_{i2}\mu_{i2} - n_e\mu_e} \quad \text{Équation 3}$$

$$D_{ai1} = \frac{n_e(\mu_{i1}D_e - \mu_e D_{i1}) + n_{i2}(\mu_{i2}D_{i1} - \mu_{i1}D_{i2})}{n_{i1}\mu_{i1} + n_{i2}\mu_{i2} - n_e\mu_e} \quad \text{Équation 4}$$

$$D_{ai2} = \frac{n_e(\mu_{i2}D_e - \mu_e D_{i2}) + n_{i1}(\mu_{i1}D_{i2} - \mu_{i2}D_{i1})}{n_{i1}\mu_{i1} + n_{i2}\mu_{i2} - n_e\mu_e} \quad \text{Équation 5}$$

Les indices e, i1 et i2 représentent respectivement les électrons, l'ion de type 1 (He^+) et l'ion de type 2 (He_2^+). n et μ représentent respectivement la concentration et la mobilité des différentes espèces.

Quand l'un des ions est dominant, le coefficient de diffusion ambipolaire est une fonction linéaire de la température électronique. Les paramètres de transport sont fournis dans le Tableau 4. La dépendance en température des coefficients de transport est également évaluée à partir de divers articles [8], [9], [11], [32] et [33]. Nous avons employé la théorie de transport de Viehland et Mason [33] pour déduire le coefficient de diffusion pour les ions à partir de leurs mobilités dans un champ de charge d'espace qui est déduit à partir du modèle ($\sim 0,4 \text{ Td}$). L'énergie moyenne des ions est de 0,21 eV, c'est-à-dire donnée par la température du gaz puisque leur énergie dans le champ de charge

d'espace est négligeable. La longueur du gradient Λ est alors déterminée de façon à obtenir le meilleur accord possible entre les données calculées et les mesures expérimentales.

Finalement, la perte d'espèces par diffusion jusqu'aux parois (localisées à 14 mm du cœur du plasma qui est approximativement un cylindre de rayon 6 mm) est négligée dans nos calculs.

Tableau 4 - Dépendance en température du coefficient de diffusion et de la mobilité de quelques espèces.

Espèce	Coefficient diffusion (m ² /s) à 393 K [8] et à 300 K [9]	Réf.	Dépendance en température choisie pour le modèle	Réf.	Valeurs typiques (m ² /s) à 2450 K
He	$4,116 \times 10^{-4}$	[8]	$1,12 \times 10^{-3} \frac{T_g^{1,705}}{P}$	[34]	$6,87 \times 10^{-3}$
He*	$4,116 \times 10^{-4}$ $5,840 \times 10^{-5}$	[8] [9]	$9 \times 10^{-4} \frac{T_g^{3/2}}{P}$	[11]	$1,11 \times 10^{-3}$
He ₂ *	$2,029 \times 10^{-4}$ $4,856 \times 10^{-5}$	[8] [9]			
e	$1,737 \times 10^{-1} \frac{T_e}{17406}$	[8]	f(E/N)		0,96
He ⁺	$5,026 \times 10^{-5}$ $5,381 \times 10^{-5}$	[8] [9]		[35]	$1,18 \times 10^{-4}$
He ₂ ⁺	$8,148 \times 10^{-5}$ $8,399 \times 10^{-5}$	[8] [9]		[35]	$1,91 \times 10^{-4}$
Espèce	Mobilité (m ² /V/s) à 393 K		Dépendance en température choisie pour le modèle		Valeurs typiques (m ² /V/s) à 2450 K
e	$-1,132 \times 10^{-1}$	[8]			-1,0
He ⁺	$1,482 \times 10^{-3}$	[8]	$10^{-4} (2,96 \times 10^{-3} \sqrt{T_g} + 3,11 \times 10^{-2})^{-1}$	[11]	$5,58 \times 10^{-4}$
He ₂ ⁺	$2,403 \times 10^{-3}$	[8]			$9,04 \times 10^{-4}$

Création et perte d'excimères

Les problèmes relatifs aux processus impliquant des excimères ont été largement abordés dans le chapitre 2 pour expliquer les difficultés rencontrées. Les principaux processus de création et de perte d'excimères sont représentés par les réactions 26 à 28 dans le Tableau 1. Cependant, l'ionisation associative (réactions 7 et 9 dans le Tableau 1), même si elle est faible (de l'ordre de quelques pourcents), n'est pas négligeable à 2450 K si les constantes cinétiques que nous avons définies sont correctes. Enfin, nous n'avons pas considéré dans nos calculs l'ion He₃⁺ car son

énergie de liaison est de seulement 0,17 eV [37], c'est-à-dire plus faible que l'énergie cinétique des atomes d'hélium.

En ce qui concerne les dimères neutres, la création de He_2^* est entre 10 et 100 fois supérieure à partir de l'état $He(2^3P)$ que celle ayant lieu à partir de l'état $He(2^3S)$ (réactions 27 et 28 dans le Tableau 1) comme proposé par [3] et [10]. Cette molécule est probablement créée à de hauts niveaux vibrationnels et dans différents états électroniques selon son processus de création. La constante cinétique de dissociation de cette molécule à haute température doit être élevée. Toutefois, elle n'est pas connue [3]. L'énergie de liaison de $He_2^*(a)$ est de 1,7 eV, ce qui est bien inférieur à celle de ion qui est de 2,4 eV. Nous pouvons donc nous attendre à ce que la dissociation thermique puisse intervenir à 2450 K et affecter la concentration de ce dimère.

Nous pouvons conduire l'estimation suivante. La réaction de création du dimère à partir de He^* qui ici il représente l'état $He(2^3P)$, est une réaction à trois corps irréversible à 300 K dont la constante cinétique vaut $k=1,6 \times 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$. Cette réaction se décompose en deux parties. La première est une réaction binaire réversible de formation d'un état de transition qui est une molécule dans un état excité instable :



suivie de la stabilisation de l'état de transition selon :



Nous allons d'abord estimer k_{+2} à l'aide de la constante globale de cette réaction à 300 K, puis nous obtiendrons k_2 en appliquant le principe de micro-réversibilité dans des conditions de haute température.

On peut faire une estimation de la constante cinétique de la réaction (1) en posant $k_{+1} = \sigma \langle v \rangle$ où σ est la section efficace des collisions entre He^* et He et $\langle v \rangle$ la vitesse relative des collisions. On peut déduire σ à partir du coefficient de diffusion de He^* dans l'hélium, que l'on prend ici égal à celui donnée dans le Tableau 4, $D_M = 440 \text{ cm}^2 \cdot \text{torr} \cdot \text{s}^{-1}$ pris à 300 K et de la relation suivante :

$$D_M = \frac{\pi}{8} \frac{1}{N\sigma} \langle v \rangle$$

où N est la concentration des atomes d'hélium. On obtient une section efficace $\sigma = 3,22 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$, soit une valeur tout à fait raisonnable.

Pour la constante cinétique k_{-1} , on a approximativement $k_{-1} \approx \langle v \rangle / b$ où b est le paramètre d'impact de la collision qui sera de l'ordre de $b \approx (\sigma / \pi)^{1/2}$.

k_{+2} est obtenu en considérant que $k_{+2} = k_{+1}/k_{+1}$ [M A Lieberman et A J Lichtenberg, Principles of Plasma Discharges and Material Processing, ed. John Wiley & sons, inc., New York (1994) p 275]. On obtient $k_{+2} = 1,55 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

A partir de là, le principe de micro-réversibilité donne $k_{-2} = k_{+2} \exp(\Delta E/kT_g)$ où $\Delta E = E(\text{He}_2^*) - E(\text{He}_2^{**})$ est l'écart d'énergie entre He_2^* et He_2^{**} . Sachant que $\text{He}_2(a^3\Sigma_u^+)$ est à 17,86 eV, il vient en considérant que He_2^{**} est énergétiquement au même niveau que He^* , $\Delta E \approx -1,8 \text{ eV}$. Puis, à 2500 K, $k_{-2} = 3,6 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Par conséquent, la dissociation thermique de He_2^* n'est pas négligeable mais elle reste un processus lent.

Quenching

Le quenching des états 2^1S et 2^1P (réactions 39 et 40 dans le Tableau 1) proposé par Emmert *et al.* [10] peut peut-être se produire dans les plasmas à haute pression ($> 1 \text{ atm}$). Cependant, comme dans la plus grande partie des travaux disponibles, nous allons négliger ce processus à 1 atm.

Radiation

Dans la modélisation des plasmas à la pression atmosphérique, le traitement de la radiation est un aspect important. Une approche simplifiée a été proposée par Holstein [38]. Même si ce modèle est d'une portée limitée, il est largement employé dans ce type de problème. Dans l'hélium, les transitions résonnantes ont lieu dans le VUV et ces transitions sont normalement considérées comme étant optiquement épaisses. Ainsi, il n'est pas nécessaire de mesurer l'épaisseur optique de ces transitions et le facteur d'échappement que l'on définira ci-après peut être considéré comme nul. Pour une transition donnée, le traitement consiste à considérer un profil spectral du type Voigt :

$$k(\nu) = k_0 \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-x^2)}{a^2 + \left(\frac{c}{c_0} \frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} - x \right)^2} dx \quad \text{Équation 6}$$

où k_0 est le coefficient d'absorption au centre de la raie, a est un coefficient d'amortissement, ν_0 est la fréquence centrale de la transition, c_0 est la vitesse la plus probable de l'espèce atomique et c est la vitesse de la lumière. Le facteur d'échappement g pour une transition donnée, considérant simultanément l'emprisonnement dû aux effets d'élargissement Doppler et de pression, est fourni par :

$$g = g_d \exp\left(-\frac{\pi g_{dp}^2}{4 g_p^2}\right) + g_p \operatorname{erf}\left(-\frac{\sqrt{\pi} g_{dp}}{2 g_p}\right) \quad \text{Équation 7}$$

où g_d et g_p sont respectivement les facteurs d'échappement pour une raie élargie seulement par Doppler et pour une raie élargie seulement par collision, et g_{dp} est le facteur d'échappement pour un profil mixte. Pour une colonne cylindrique, ces facteurs d'échappement sont :

$$g_d = \frac{1,6}{k_0 R \sqrt{\pi \ln k_0 R}} ; g_p = \sqrt{\frac{a}{\sqrt{\pi k_0 R}}} ; g_{dp} = \frac{2a}{\pi \sqrt{\ln k_0 R}} \quad \text{Équation 8}$$

où R est le rayon du plasma. Dans notre cas, toutes les transitions intenses dans le visible ont été soigneusement analysées et elles peuvent être considérées comme étant optiquement minces. Toutes les transitions radiatives prises en compte sont représentées par les réactions 41 à 63 dans le Tableau 1. Un diagramme contenant les différents états d'énergie de l'hélium et les principales transitions radiatives est présenté sur la Figure 1.

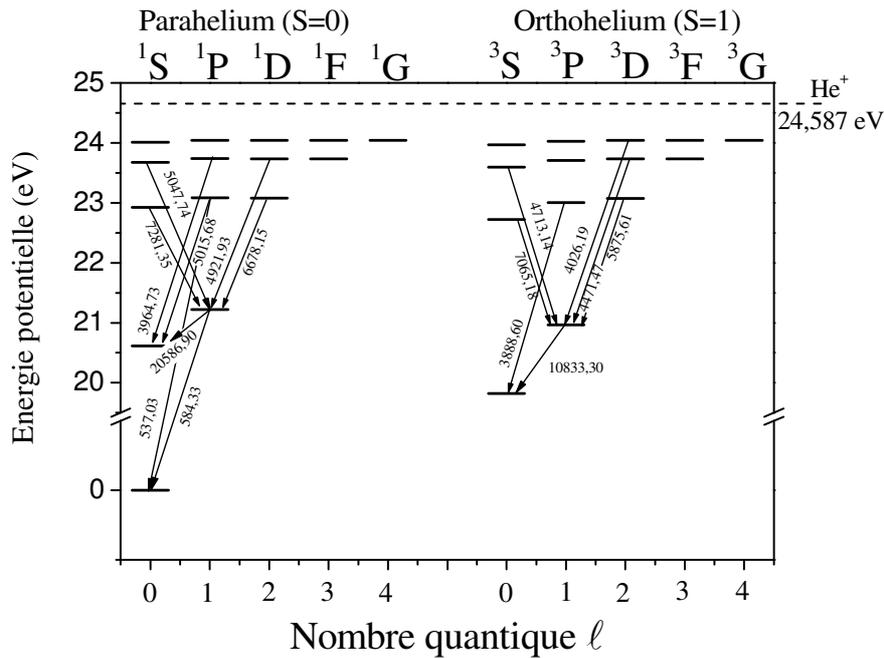


Figure 1 - Diagramme d'énergie de l'hélium. La longueur d'onde des principales transitions radiatives de l'hélium, en Å, est également présentée.

Description du modèle

Le modèle est basé sur la résolution de l'équation de Boltzmann homogène en régime permanent obtenue à partir d'un développement en harmoniques sphériques à deux termes et en

appliquant l'approximation de champ effectif (approximation DC). Cette approximation est valable si l'inverse du temps caractéristique pour la relaxation d'énergie des électrons par collision, τ_e^{-1} :

$$\tau_e^{-1} = 2 \frac{m}{M} \nu_m + \sum_{\text{tous les processus j inélastiques}} \nu_j \quad \text{Équation 9}$$

est plus grand que la pulsation ω du champ haute fréquence. ν_m est la fréquence de collision électron-neutre pour le transfert de quantité de mouvement, m et M sont respectivement la masse de l'électron et de l'hélium. Cette inégalité est bien vérifiée dans nos conditions expérimentales comme cela a déjà été démontré par [39], le champ réduit appliqué (typiquement inférieur à 30 Td – 1 Td = 10^{-17} Vcm²) étant relativement faible pour une excitation à 2,45 GHz.

Dans un article récent [40] (discussion reprise dans le chapitre 2), nous avons justifié dans le cas d'une décharge d'hélium, de l'utilisation de l'équation de Boltzmann homogène, ce qui n'est pas le cas pour l'argon. La dissipation d'énergie des électrons peut être considérée comme locale, même si les critères permettant d'aboutir à cette conclusion sont tout juste satisfaits.

Dans ces conditions, l'équation de Boltzmann peut être écrite en fonction de la concentration électronique normalisée par la concentration électronique absolue (n_0) [41]-[42], on a donc :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial J_f}{\partial \varepsilon} - \frac{\partial J_{el}}{\partial \varepsilon} - \frac{\partial J_{ee}}{\partial \varepsilon} + S_{inel} \quad \text{Équation 10}$$

J_f est le flux électronique dû au champ électrique. Nous avons :

$$J_f = \frac{2Ne^2}{3mN} \frac{\nu E^2}{\nu^2 + \omega^2} \varepsilon \left(\frac{n}{2\varepsilon} - \frac{\partial n}{\partial \varepsilon} \right) \quad \text{Équation 11}$$

où N représente la concentration des atomes d'hélium, E est la valeur efficace (rms) du champ électrique, ε , e et m sont respectivement l'énergie, la charge et la masse de l'électron. La fréquence de collision électron-neutre pour le transfert de quantité de mouvement est reliée à la section efficace σ_m par :

$$\nu/N = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}} \sigma_m(\varepsilon) \quad \text{Équation 12}$$

J_{el} est le flux électronique dû aux collisions élastiques. Il est donné par :

$$J_{el} = \bar{\nu} \left(n \left(\frac{kT_g}{2} - \varepsilon \right) - kT_g \varepsilon \frac{\partial n}{\partial \varepsilon} \right) \quad \text{Équation 13}$$

T_g est la température du gaz, $\bar{\nu} = 2 \frac{m}{M} \nu$ et k est la constante de Boltzmann.

Le flux électronique dû aux collisions électron-électron J_{ee} est l'unique terme qui nécessite de connaître la concentration électronique absolue pour être calculé. L'expression de J_{ee} est [22] :

$$J_{ee} = \alpha \left(\left(\frac{2}{\sqrt{\varepsilon}} \int_0^\varepsilon x n dx + 2\varepsilon \int_\varepsilon^\infty \frac{n}{\sqrt{x}} dx \right) \left(\frac{n}{2\varepsilon} - \frac{\partial n}{\partial \varepsilon} \right) - \left(\frac{3}{\sqrt{\varepsilon}} \int_0^\varepsilon n dx \right) n \right) \quad \text{Équation 14}$$

où $\alpha = \frac{2\pi}{3} \frac{e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2} \sqrt{\frac{2}{m}} \ln \Lambda$ et $\ln \Lambda = \ln \left(12\pi m_0 \left(\sqrt{\varepsilon_0 k T_e / n_0 e^2} \right)^3 \right)$, connu comme le logarithme de Coulomb.

Les collisions inélastiques sont décrites par des termes sources $S_{in\acute{e}l} = S_{exc} + S_{ion} + S_{chem} + S_{sup}$. Pour l'excitation d'un niveau i vers un niveau j , on a :

$$S_{exc} = \sum_{i < j} N_i \left(R_{ij}(\varepsilon + \varepsilon_{ij}^*) n(\varepsilon + \varepsilon_{ij}^*) - R_{ij}(\varepsilon) n(\varepsilon) \right) \quad \text{Équation 15}$$

avec $R_{ij}(\varepsilon) = \sigma_{ij}(\varepsilon) \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}}$, ε_{ij}^* est l'énergie seuil de la transition. Pour l'ionisation, si l'électron secondaire est créé sans énergie ou avec une énergie négligeable, la perte d'énergie de l'électron primaire est donnée par :

$$S_{ion} = \sum_j N_j \left(R_j^{ion}(\varepsilon + \varepsilon_{ion}^*) n(\varepsilon + \varepsilon_{ion}^*) - R_j^{ion}(\varepsilon) n(\varepsilon) + \delta(\varepsilon) \int_{\varepsilon_{ion}}^\infty R_j^{ion}(\varepsilon) n(\varepsilon) d\varepsilon \right) \quad \text{Équation 16}$$

où δ est une fonction de Dirac. Pour prendre en compte l'ionisation chimique, on doit ajouter le terme suivant :

$$S_{chem} = \frac{1}{n_0} \sum_{i,j} k_{ij} N_i N_j \delta(\tilde{\varepsilon}_{ij}) \quad \text{Équation 17}$$

où $\tilde{\varepsilon}_{ij}$ est l'énergie créée par la réaction entre les états i et j . S_{sup} est le terme source dû aux collisions superélastiques que l'on décrit par :

$$S_{sup} = \sum_{j > i} \left(N_j \tilde{R}_{ji}(\varepsilon - \varepsilon_{ij}^*) n(\varepsilon - \varepsilon_{ij}^*) - N_i \tilde{R}_{ji}(\varepsilon) n(\varepsilon) \right) \quad \text{Équation 18}$$

avec $\tilde{R}_{ji}(\varepsilon) = \tilde{\sigma}_{ji}(\varepsilon) \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}}$. Si le principe de micro-réversibilité s'applique, la constante cinétique du processus selon lequel un électron d'énergie ε subit des collisions avec N_j espèces qui se désexcitent vers le niveau i est donnée par la relation :

$$\tilde{R}_{ji}(\varepsilon) = \frac{g_i}{g_j} \frac{\varepsilon + \varepsilon_{ij}^*}{\varepsilon} \sigma_{ij}(\varepsilon + \varepsilon_{ij}^*) \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}} \quad \text{Équation 19}$$

où g_i et g_j sont respectivement les poids statistiques des niveaux i et j [43]. La fonction de distribution en énergie des électrons est facilement obtenue à partir de n puisque $f(\varepsilon) = n(\varepsilon)/\sqrt{\varepsilon}$.

Le jeu de sections efficaces employé dans cette thèse a été obtenu par une analyse soignée des données de la littérature pour tous les états de l'hélium jusqu'à l'état $n=4$. Un jeu cohérent de données issu de cette analyse et de la comparaison des paramètres de transport obtenus à partir de la résolution de l'équation de Boltzmann dans l'hypothèse des gaz froids avec des résultats expérimentaux issus de la littérature a été établi (voir annexe A). Une tabulation détaillée des sections efficaces, en fonction de l'énergie cinétique des électrons, est présentée dans l'annexe A.

L'équation de Boltzmann est couplée aux équations cinétiques contenant les 454 processus élémentaires présentés dans le Tableau 1. Les résultats en régime permanent sont utilisés comme valeurs de départ pour les analyses en régime transitoire. Le champ électrique fixé pour le calcul est comparé à la valeur du champ obtenu par la résolution des équations de Maxwell pour la propagation des ondes électromagnétiques dans la cavité résonnante. Cette étape du calcul est réalisée au moyen du code commercial COMSOL®. Elle est détaillée dans l'annexe B.

La méthode utilisée pour résoudre le système d'équations est la suivante. Premièrement, le champ électrique est calculé à partir de la résolution des équations de Maxwell en supposant une concentration électronique initiale. Ensuite, l'équation de Boltzmann est résolue pour obtenir les constantes cinétiques des processus électroniques. La méthode numérique employée pour la solution de l'équation de Boltzmann est décrite en détail dans [41] et [42]. Un bilan de puissance est utilisé pour fixer la précision de la solution à 10^{-6} , notamment à haute valeur du champ réduit E/N où les valeurs les moins précises sont généralement obtenues. Finalement, le jeu d'équations cinétiques est résolu. La méthode employée est la méthode des différences finies avec un schéma implicite basé sur la méthode de Newton pour la linéarisation des termes sources. Comme le système n'est pas trop rigide, cette approche donne des résultats satisfaisants. La méthode d'inversion de matrice est la méthode de Gauss-Seidel. Les concentrations de toutes les espèces sont obtenues une fois que la variation entre deux itérations du code de Boltzmann et du code cinétique est inférieure à $10^{-4}\%$. Dans ce cas, la valeur de la concentration électronique est comparée avec la valeur utilisée pour la solution des équations de Maxwell. Si elles diffèrent l'une de l'autre, la première est utilisée comme nouvelle valeur d'entrée dans les équations de Maxwell et l'on reprend les calculs jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

Résultats du modèle

Le dispositif expérimental est décrit en détail dans le chapitre 3. Le modèle collisionnel-radiatif peut être utilisé soit en régime permanent soit en régime transitoire. Les valeurs obtenues en régime permanent sont utilisées comme valeurs de départ pour les calculs en post-décharge, laquelle commence au moment où le générateur micro-ondes est coupé. La décroissance du champ électrique est modélisée par une loi exponentielle de premier ordre avec un temps caractéristique de $10 \mu\text{s}$ selon les indications fournies par le constructeur du générateur.

Les mesures de concentration absolues des états radiatifs ont été obtenues par la méthode décrite par [46] et appliquée à des post-décharges spatiales plutôt qu'à des post-décharges temporelles. Ces résultats sont présentés Figure 2 pour les mêmes conditions expérimentales que celles utilisées en [44] (270 W avec de l'hélium purifié par un piège à azote liquide). Les résultats en mode continu peuvent être employés en post-décharge pulsée car le temps « on » du pulse est suffisamment long pour atteindre le régime permanent (voir chapitre 5 pour plus de détails). La concentration de l'état $\text{He}(2^3\text{S})$ a été mesurée par absorption par diode laser [44]. La température du gaz a été déterminée par la méthode du spectre synthétique appliquée à la molécule OH [45]. Finalement, la concentration électronique a été estimée par différentes méthodes que nous allons expliciter.

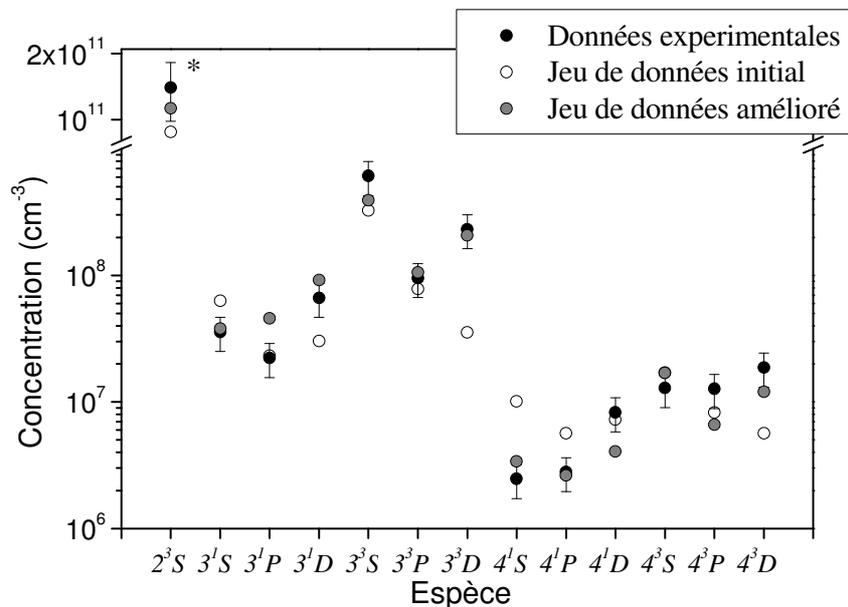


Figure 2 - Concentrations de quelques états de l'hélium en régime permanent, comparaison entre valeurs mesurées expérimentalement et valeurs obtenues par le modèle. L'étoile signifie que les mesures de concentration de l'état $\text{He}(2^3\text{S})$ ont été faites par absorption. Toutes les valeurs expérimentales pour les autres états ont été déterminées par spectroscopie d'émission.

La concentration électronique dans les plasmas micro-ondes dans des conditions semblables aux nôtres est de l'ordre de 10^{13} cm^{-3} d'après [4] et [5]. À cette concentration et dans nos conditions expérimentales, l'élargissement Stark sur la raie H β est trop faible pour disposer d'une mesure fiable de concentration par cet effet. Cette méthode est quand même employée par certains auteurs qui omettent de prendre en compte l'élargissement de van der Waals. Cette dernière source d'élargissement est largement plus importante que celle due à l'effet Stark, au moins pour les conditions expérimentales qui prévalent dans nos décharges. D'après nos estimations, pour avoir une mesure fiable de la concentration électronique par élargissement Stark, il faudrait que la concentration électronique soit au moins de $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$.

Une autre possibilité pour estimer la concentration électronique est d'établir un bilan énergétique car dans l'hélium, il s'écrit de façon simple dans la mesure où l'énergie est dissipée principalement par les collisions élastiques. Le bilan est le suivant :

$$\frac{P_{abs}}{V} = -\frac{3}{2} k_B (T_e - T_g) \frac{2m_e}{m_0} n_e \nu_m \quad \text{Équation 20}$$

P_{abs} est la puissance absorbée par le plasma et V est le volume du plasma. T_e et T_g sont la température électronique et la température du gaz. m_e et m_0 sont la masse de l'électron et la masse de l'hélium. ν_m est la fréquence de collision électron-neutre. Par cette méthode, nous estimons la concentration électronique à $n_e = 2,5 \pm 1,5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$.

Les données expérimentales obtenues par la technique de comptage de photons dans la post-décharge (Figure 3) contiennent une grande quantité d'informations. Premièrement, on observe que la post-décharge dure quelques centaines de microsecondes, ce qui est long. On observe également que la post-décharge présente une évolution temporelle qui peut être divisée en trois étapes distinctes. Dans les premières microsecondes, une décroissance exponentielle est observée. Elle est suivie d'une période de croissance de l'intensité des raies d'émission pendant environ $5 \mu\text{s}$. À la fin, une nouvelle décroissance exponentielle apparaît, mais cette fois avec un temps caractéristique plus important correspondant à une pente plus faible.

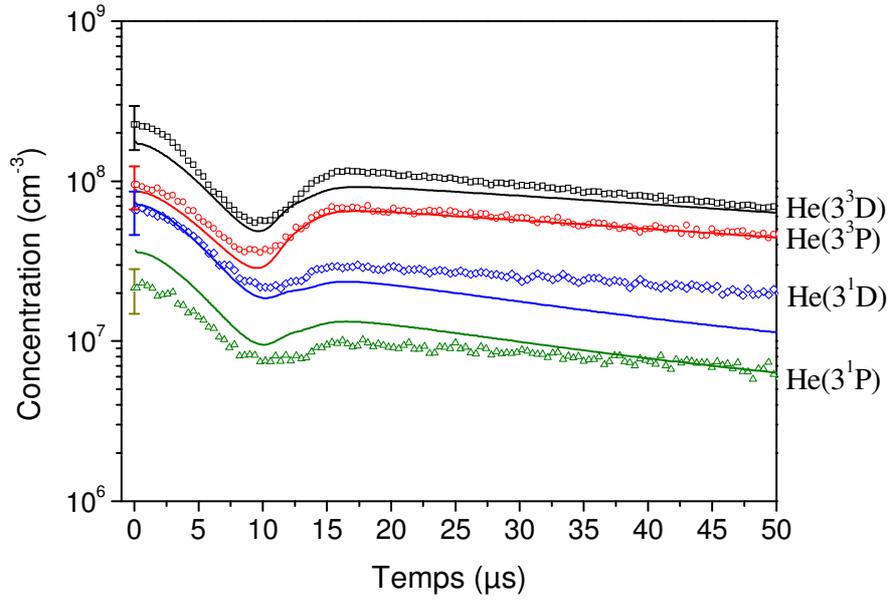


Figure 3 - Comparaison entre les données expérimentales obtenues par spectroscopie d'émission optique dans la post-décharge dans un plasma pulsé et les valeurs obtenues par le modèle avec le jeu de constantes adapté. Décharge en hélium purifié, puissance de 300 W, pulsée à 90 Hz avec un rapport cyclique de 41%.

Ces données nous aident à déterminer le processus physique dominant à chaque étape ainsi que les constantes cinétiques qui lui sont associées. Dans cette phase d'ajustement, seulement deux constantes cinétiques du modèle (la recombinaison assistée par un électron et l'ionisation chimique) et le gradient de diffusion ambipolaire ont été optimisés. Toutes les autres constantes sont celles qui ont été discutées et choisies antérieurement.

Comme la post-décharge dure quelques centaines de microsecondes, une constante de recombinaison élevée ne peut pas la représenter correctement. Par conséquent, si la vitesse de recombinaison est faible, le champ électrique réduit nécessaire au maintien de la décharge doit aussi être faible. Ainsi, la température électronique n'est pas élevée. Nous avons par le calcul déterminé que $E/N \sim 2,20$ Td et $T_e \sim 0,83$ eV en mode continu. La température est approximativement la moitié de celle retenue par [4]. Cette valeur du champ réduit est pratiquement la même que celle obtenue à partir de la résolution des équations de Maxwell.

La première décroissance exponentielle ne peut pas être décrite sans l'introduction de la diffusion ambipolaire. Les processus de recombinaison, qui suivent des lois puissance en fonction de la température électronique, ne peuvent pas reproduire une décroissance exponentielle dans cette étape où la concentration électronique est encore supérieure aux concentrations des états $He(n=2)$. Cela est partiellement dû à la façon dont la température électronique décroît quand le

champ électrique est coupé, ce qui dépend de la fonction distribution en énergie des électrons. Par conséquent, l'évolution temporelle montre que la diffusion ambipolaire domine pendant cette phase, même si elle est relativement lente ($\sim 3,5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$). La longueur du gradient qui a été ajustée de façon à reproduire ce comportement est de $\Lambda/2,405=0,9 \text{ mm}$, valeur qui semble plausible lorsqu'on la compare à celle estimée par [4]. Cette valeur situe le champ électrique dû à la diffusion ambipolaire à $0,4 \text{ Td}$, c'est-à-dire plus faible que le champ réduit micro-ondes.

Nous avons montré précédemment que la recombinaison directe et la recombinaison assistée par un atome neutre ne peuvent pas être prédominantes, du moins si l'on s'en tient aux valeurs des constantes cinétiques présentées dans le Tableau 1. Ces processus sont plus lents que la diffusion ambipolaire, ou simplement n'ont pas lieu pour des raisons évoquées antérieurement. Les constantes cinétiques des processus de recombinaison en question ne peuvent donc pas être déterminées à partir des données expérimentales disponibles dans cette thèse.

La croissance de l'intensité des raies d'émission observée après environ $10 \mu\text{s}$ est due à la forte conversion des ions en $\text{He}(2^3\text{S})$ par recombinaison à deux électrons. L'exposant de la température électronique dans la constante cinétique doit être très élevé pour décrire une telle croissance. Nous avons trouvé que le meilleur exposant est $4,5$, c'est-à-dire égale à la limite supérieure de l'estimation faite par Deloche *et al.* [9], qui est de $4,0 \pm 0,5$. Dans cette partie de la post-décharge, la recombinaison électronique domine largement les autres processus car la température électronique atteint des valeurs très faibles, de l'ordre du dixième d'eV. Dans notre cas

où $T_g=2450 \text{ K}$, nous avons $k_{22} = k_{25} = \frac{6,9 \times 10^{-7}}{T_e^{4,5}}$. Cela est presque 50 fois inférieur à la valeur

extrapolée des données de [9]. Si nous supposons que la constante cinétique déterminée par [9] est correcte aux alentours de 300 K , la dépendance en température suivante peut être dérivée de nos

estimations : $k_{22} = k_{25} = \frac{1,1 \times 10^{-14}}{T_e^{4,5}} T_g^{2,3}$. Nous observons alors que, sur une large gamme de

température, la température électronique et la température du gaz n'évoluent plus selon la même puissance.

La deuxième décroissance exponentielle est due principalement à l'ionisation chimique. La pente de la décroissance est déterminée par la constante cinétique imposée à tous les processus d'ionisation chimique. Nous trouvons : $k_4 = 5,8 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. En considérant que

$k_4 = 1,5 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ à 300 K , la dépendance en température de l'ionisation chimique devrait

être $k_4 = \frac{2,5 \times 10^{-9}}{T_g^{0,5}}$.

Avec ces données, il est impossible d'accéder aux taux de branchement pour la production d'ions atomiques et moléculaires. En effet, si on considère le rôle joué par ces ions, on observe qu'ils suivent des processus similaires ayant des constantes cinétiques semblables. Cela signifie que les processus peuvent être traités de façon indépendante de la nature de l'ion. Cela résulte de la difficulté rencontrée précédemment de pouvoir discriminer les données disponibles compte tenu de l'imprécision qui entachent les mesures dont elles sont issues. Évidemment, ces deux espèces n'ont pas le même coefficient de diffusion, l'ion dimère diffusant plus rapidement que l'ion atomique, mais comme la longueur du gradient Λ n'est pas connue, il est possible de la choisir pour un ion comme pour l'autre de manière à avoir la même cinétique. À ce jour, aucune mesure expérimentale n'est disponible dans la littérature pour connaître précisément le rapport des concentrations des ions atomiques et moléculaires en fonction de la température du gaz.

Avec le jeu de constantes cinétiques et de sections efficaces que nous avons établi et avec les trois modifications introduites ci-dessus, les concentrations des principales espèces en régime permanent sont prévues avec un accord raisonnable (voir Figure 2 jeu de données initial) et le comportement général de la post-décharge est à peu près correctement décrit pour les états triplets (résultat non fourni ici). Toutefois, avec ce jeu de données initial, quelques points spécifiques ne sont pas satisfaits. Par exemple, en mode continu, le rapport des concentrations $[\text{He}(3^3\text{P})]/[\text{He}(3^3\text{D})]$ est inférieur à 1 tandis qu'expérimentalement il est supérieur à un. Pour les états singulets, la dernière partie de la décroissance n'est pas décrite de façon satisfaisante. Pour améliorer notre modèle, certaines constantes cinétiques doivent être modifiées pour obtenir un accord plus satisfaisant entre les valeurs calculées et les données expérimentales. L'idée ici est toujours d'ajuster le nombre de constantes cinétiques le plus faible possible. En fait, nous avons choisi de modifier principalement les constantes cinétiques de l'ionisation associative qui est le processus où les données disponibles sont les moins fiables. Les modifications apportées sont présentées dans le Tableau 3. Nous avons aussi légèrement modifié les constantes cinétiques de certains processus électroniques. Toutes les modifications apportées sont présentées dans le Tableau 5.

Tableau 5 - Liste de modifications réalisées sur les constantes cinétiques de quelques processus élémentaires dans le jeu de données amélioré utilisé.

Processus élémentaire	Facteur multiplicatif
$He(2^1S) + e \longrightarrow He(2^3S) + e$	0,5
$He(2^1S) + e \longrightarrow He(2^3P) + e$	1,5
$He(2^1S) + e \longrightarrow He(2^1P) + e$	1,5
$He(3^3S) + e \longrightarrow He(3^3D) + e$	1,5
$He(3^1S) + e \longrightarrow He(3^1P) + e$	1,5
$He(3^3P) + e \longrightarrow He(3^3S) + e$	0,35
$He(3^3D) + e \longrightarrow He(3^3S) + e$	0,35
$He(3^1P) + e \longrightarrow He(3^1S) + e$	0,5
$He(3^1D) + e \longrightarrow He(3^1S) + e$	0,5
$He(3^3D) + e \longrightarrow He(3^3P) + e$	0,2
$He(3^1P) + e \longrightarrow He(3^1D) + e$	3
$He(4^3D) + e \longrightarrow He(4^3P) + e$	0,2

Avec ces nouvelles données, un accord très satisfaisant est obtenu entre les résultats du calcul et les mesures expérimentales à la fois en régime permanent (voir Figure 2 jeu de données amélioré) et en post-décharge (Figure 3). Un meilleur accord pourrait encore être obtenu en ajustant un plus grand nombre de constantes. Néanmoins le gain dû à cet effort ne serait pas convaincant compte tenu de la précision de nos mesures expérimentales. Figure 4, nous présentons l'évolution temporelle en post-décharge de toutes les espèces considérées dans le modèle. Les états He(n=2) sont créés en post-décharge essentiellement à partir des ions. L'accord entre les valeurs expérimentales et les valeurs du modèle en régime permanent de la concentration de l'état He(2³S) ($\sim 10^{11} \text{ cm}^{-3}$) et de la concentration électronique ($\sim 4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$) est correct. Nous pouvons constater que l'évolution des états He(n=3) triplets et singulets suit respectivement celle des états He(2³S) et He(2¹S). La pente de la dernière étape de la décroissance exponentielle en post-décharge est très bien déterminée par le modèle pour les états He(n=3) triplets et elle est légèrement supérieure aux valeurs expérimentales pour les états He(n=3) singulets. Nous avons choisi d'adopter une valeur unique pour la constante cinétique de tous les processus d'ionisation chimique mais une petite variation de cette constante avec le nombre quantique l pourrait être considérée. La concentration des dimères He₂ est définie principalement par l'équilibre des processus 27 dans le Tableau 1. Nous n'avons pas de mesures pour cette concentration que nous croyons faible.

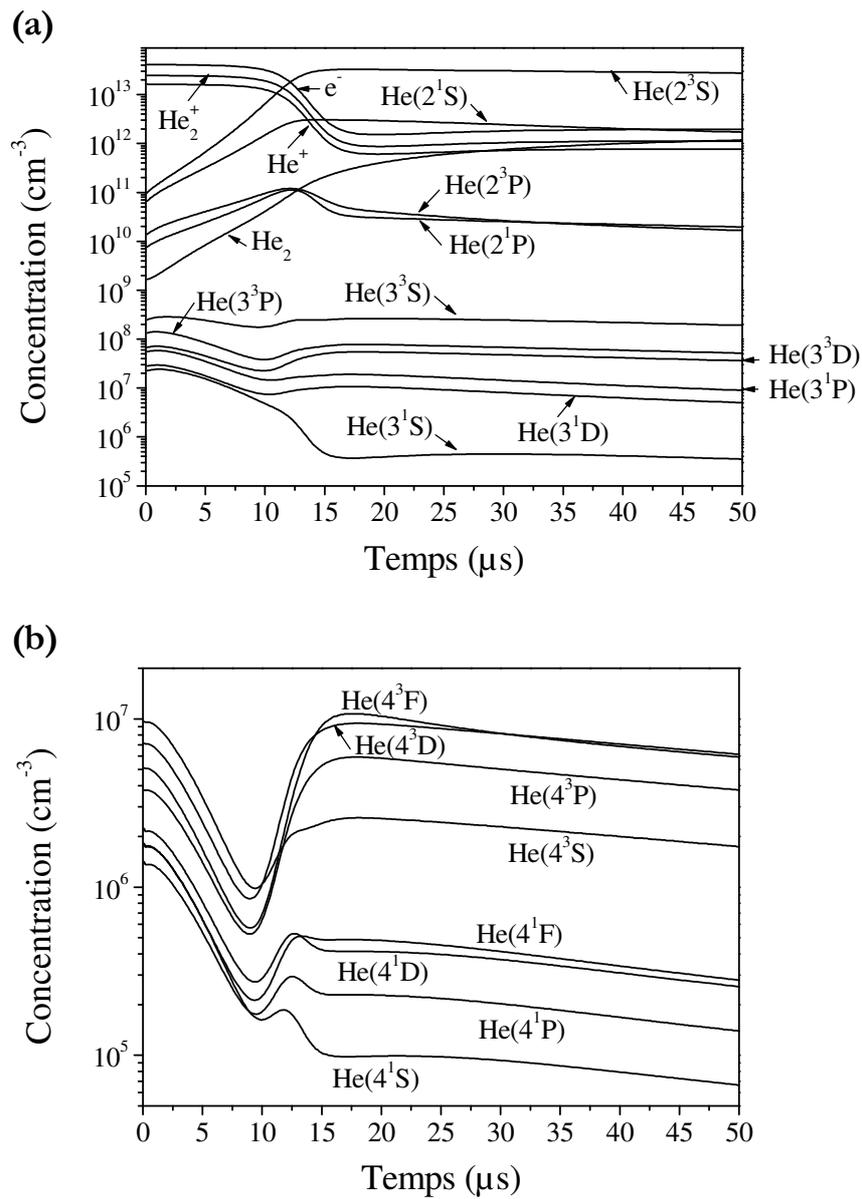


Figure 4 - Évolution de la concentration au cours du temps en post-décharge pour toutes les espèces prises en compte dans le modèle (a) à l'exception des états $\text{He}(n=4)$ présentés en (b).

Figure 5, nous présentons l'évolution de la fonction distribution en énergie des électrons (fdee) dans la post-décharge. Premièrement, la fdee en régime permanent n'est pas une bi-maxwellienne comme prévue par [11] à 2 eV. Cela est dû au faible champ réduit appliqué pour entretenir la décharge, lequel donne une température électronique de 0,83 eV. La population des électrons de moyenne énergie (entre 10 et 20 eV et après jusqu'à 5 eV) est plutôt constante avec l'énergie pendant les premières 10 μs . Quand l'intensité du signal commence à augmenter, des électrons chauds sont créés par l'ionisation chimique qui devient une source importante de

chauffage de la fdee. Des pics avec des énergies spécifiques apparaissent dans la fdee aux valeurs correspondant aux processus listés dans le Tableau 2. L'évolution de la température électronique est présentée Figure 6. Après une forte chute jusqu'à environ un dixième de sa valeur, elle ré-augmente entre 10 et 50 μ s. Au-delà, elle décroît de nouveau jusqu'à disparition de la post-décharge.

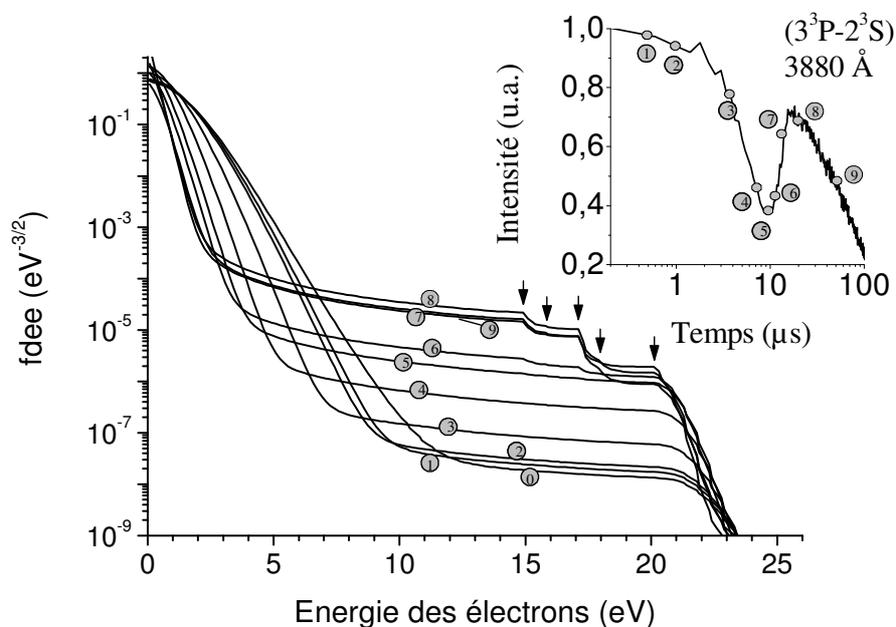


Figure 5 - Évolution de la fonction distribution en énergie des électrons en post-décharge obtenue par le modèle (le label 0 est relatif au régime permanent). Chaque étape est représentée dans l'encart donnant l'évolution de l'émission en post-décharge au cours du temps. Les flèches indiquent l'énergie des électrons créés par ionisation chimique, électrons qui sont responsables de l'échauffement de la fdee en post-décharge lointaine. Les flèches sont placées à 15,05 eV, 15,85 eV, 17,24 eV, 18,04 eV et 20,04 eV.

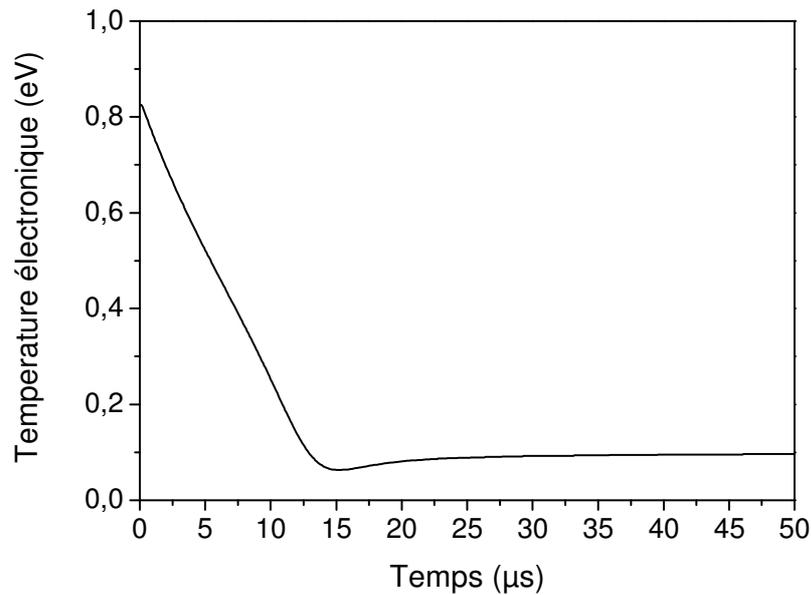


Figure 6 - Évolution temporelle de la température électronique en post-décharge.

Perspectives

Le comportement d'un plasma d'hélium pur à la pression atmosphérique créé en cavité résonnante est décrit en détail à l'aide d'un modèle collisionnel-radiatif. Les données de base ont été examinées attentivement de façon à discriminer les principaux processus et à constituer un jeu de constantes cinétiques satisfaisant à haute température (2450 K). A partir de ce travail, certains aspects nécessiteraient une étude détaillée. Par exemple, le rapport entre les ions dimères et atomiques devrait être déterminé expérimentalement en fonction de la température. La concentration des dimères neutres mériterait d'être confirmée. Un aspect intéressant à étudier concerne la distribution spatiale des espèces importantes, à savoir les électrons et l'état $\text{He}(2^3\text{S})$. Des méthodes à haute résolution spatiale sont maintenant nécessaires pour accéder à ces informations importantes.

Références

- [1] F MASSINES, P SÉGUR, N GHERARDI, C KHAMPHAN et A RICARD, « Physics and chemistry in a glow dielectric barrier discharge at atmospheric pressure: diagnostics and modeling », *Surf. Coat. Technol.* 174-175(2003) 8-14.
- [2] X YUAN et L L RAJA, « Role of trace impurities in large-volume noble gas atmospheric-pressure glow discharge », *Appl. Phys. Lett.* 81(2002) 814-816.
- [3] YU B GOLUBOVSKII, V A MAIOROV, J BEHNKE et J F BEHNKE, « Modelling of the homogeneous barrier discharge in helium at atmospheric pressure », *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36(2003) 39-49.
- [4] J JONKERS, M van de SANDE, A SOLA, A GAMERO et J van der MULLEN, « On the differences between ionizing helium and argon plasmas at atmospheric pressure », *Plasma Sources Sci. Technol.* 12(2003) 30-8.
- [5] J JONKERS, M van de SANDE, A SOLA, A GAMERO, A RODERO et J van der MULLEN, « The role of molecular rare gas ions in plasmas operated at atmospheric pressure », *Plasma Sources Sci. Technol.* 12(2003) 464-474.
- [6] R ALVAREZ, M C QUINTERO et A RODERO, « Radial description of excitation processes of molecular and atomic species in a high-pressure helium microwave plasma torch », *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38(2005) 3768-3777.
- [7] E A H TIMMERMANS, M J van de SANDE et J J A M van der MULLEN « Plasma characterization of an atmospheric microwave plasma torch using diode laser absorption studies of the argon $4s\ ^3P_2$ state », *Plasma Sources Sci. Technol.* 12(2003) 324-334.
- [8] X YUAN et L L RAJA, « Computational study of capacitively coupled high-pressure glow discharge in helium », *IEEE Transactions on Plasma Science* 31(2003) 495-503.
- [9] R DELOCHE, P MONCHICOURT, M CHERET et F LAMBERT, « High-pressure afterglow at room temperature », *Phys. Rev. A* 13(1976) 1140-1176.
- [10] F EMMERT, H H ANGERMANN, R DUX et H LANGHOFF, « Reaction kinetics of the $He(2P)$ and the $He_2^*(a,v)$ states in high density helium », *J. Phys. D: Appl. Phys.* 21(1988) 667-674.
- [11] L L ALVES, G GOUSSET et C M FERREIRA, « A collisional-radiative model for microwave discharges in helium at low and intermediate pressures », *J. Phys. D: Appl. Phys.* 25(1992) 1713-1732.

- [12] J DELFORGE, « Model identification in linear transformation systems », *Applied Mathematics and Computation* 2(1976) 311-334.
- [13] H F WELLENSTEIN et W W ROBERTSON, « Collisional relaxation processes of the $n=3$ states of helium. II. Associative ionization », *J. Chem. Phys.* 56(1972) 1077-1082.
- [14] F ROBBEN, « Formation of molecular helium ions by associative ionization in a recombining plasma », *Phys. Rev. A* 5(1972) 1516-1522.
- [15] B DUBREUIL et A CATHERINOT, « Quenching and excitation transfer in the $n=3$ helium sublevel in a low-pressure glow discharge », *Phys. Rev. A* 21(1980) 188-199.
- [16] A CATHERINOT et B DUBREUIL, « Quenching and excitation transfer in the $n=4$ helium sublevel in a low-pressure glow discharge », *Phys. Rev. A* 23(1981) 763-774.
- [17] M J SHAW et M J WEBSTER, « Excitation transfer in the $n=4$ levels of He following dye laser pumping to the 4^1D level in a flowing afterglow », *J. Phys. B: Atom. Mol. Phys.* 9(1976) 2839-2850.
- [18] J S COHEN, « Multistate curve-crossing model for scattering: Association ionization and excitation transfer in helium », *Phys. Rev. A* 13(1976) 99-114.
- [19] National Institut of Standards and Technology, « Atomic Spectra Database Lines Form », Disponible en ligne à l'adresse internet suivante : http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html.
- [20] J-C GAUTHIER, F DEVOS et J-F DELPECH, « Temperature dependence of the collisional relaxation processes for the $n=3$ triplet states of helium », *Phys. Rev. A* 14(1976) 2182-2189.
- [21] P C HILL et P R HERMAN, « Reaction processes in a $\text{He}_2^+(\text{C}^2\Pi_u \rightarrow \text{A}^2\Sigma_g^+)$ flash lamp », *Phys. Rev. A* 47(1993) 4837-4844.
- [22] D R BATES, « Rydberg dissociative recombination in a helium afterglow », *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* 17(1984) 2363-2372.
- [23] C B COLLINS et W B HURT, « Time-Dependent Study of the Emitted Light and Electron Density in a Low-Pressure Helium Afterglow », *Phys. Rev.* 167(1968) 166-170.
- [24] J STEVEFELT, J M POUVESLE et A BOUCHOULE, « Reaction kinetics of a high pressure helium fast discharge afterglow », *J. Chem. Phys.* 76(1982) 4006-4015.
- [25] J S Cohen, « Diabatic-states representation for $\text{He}^*(n \geq 3) + \text{He}$ collisions », *Phys. Rev. A* 13(1976) 86-98.

- [26] X URBAIN, N DJURIC, C P SAFVAN, M J JENSEN, H B PEDERSEN, L VEJBY SOGAARD et L H ANDERSEN, « Storage ring study of the dissociative recombination of He_2^+ », *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 38(2005) 43-50.
- [27] L CARATA, A E OREL et A SUZOR-WEINER, « Dissociative recombination of He_2^+ molecular ions », *Phys. Rev. A* 59(1999) 2804-2812.
- [28] K K SUNIL, J LIN, H SIDDIQUI, P E SISKI, K D JORDAN et R SHEPARD, « Theoretical investigation of the $a^3\Sigma_u^+$, $A^1\Sigma_u^+$, $c^3\Sigma_g^+$, and $C^1\Sigma_u^+$ potential energy curves of He_2 and of $\text{He}^*(2^1S, 2^3S)+\text{He}$ scattering », *J. Chem. Phys.* 78(1983) 6190-6202.
- [29] L JIANG, J A GUTHERIE, R C CHANEY et A J CUNNINGHAM, « Dissociative recombination measurements at elevated temperatures in helium-neon mixtures », *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 22(1989) 3047-3054.
- [30] A J CUNNINGHAM, T F O'MALLEY et R M HOBSON, « On the role of vibrational excitation in dissociative recombination », *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* 14(1981) 773-782.
- [31] R J van SONSBEEK, R COOPER et R N BHAVE, « Pulse radiolysis studies of ion-electron recombination in helium. Pressure and temperature effects », *J. Chem. Phys.* 97(1992) 1800-1808.
- [32] J KESTIN, K KNIERIM, E A MASON, B Ro S T NAJAFI et M WALDMAN, « Equilibrium and transport properties of the noble gases and their mixtures at low density », *J. Phys. Chem. Ref. Data* 13(1984) 229-303.
- [33] Pour He_2^+ : H W ELLIS, M G THACKSTON, E W MCDANIEL et E A MASON, « Transport properties of gaseous ions over a wide energy range, III », *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 31(1984) 113-151; Pour He^+ : L A VIEHLAND et E A MASON, « Transport properties of gaseous ions over a wide energy range, IV », *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 60(1995) 37-95.
- [34] H BOHRINGER, W GLEBE et F ARNOLD, « Temperature dependence of the mobility and association rate coefficient of He^+ ions in He from 30–350 K », *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* 16(1983) 2619-2626.
- [35] J E RUSSEL, « Analysis of the reaction $\text{He}^+ + \text{He} + \text{He} \rightarrow \text{He}_2^+ + \text{He}$. II. Improved sampling », *J. Chem. Phys.* 84(1986) 4394-4400.

- [36] E CASTAÑOS MARTINEZ, Y KABOUZI, K MAKASHEVA et M MOISAN, « Modeling of microwave-sustained plasmas at atmospheric pressure with application to discharge contraction », *Phys. Rev. E* 70(2004) 066405.
- [37] D P COLTON, R A SIERRA et A J CUNNINGHAM, « Relaxation of atmospheric pressure helium plasmas », *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* 12(1979) 1043-1051.
- [38] T HOLSTEIN, « Imprisonment of resonant radiation in gases », *Phys. Rev.* 72(1947) 1212-1233 et T HOLSTEIN, « Imprisonment of resonant radiation in gases. II », *Phys. Rev.* 83(1951) 1159-1168.
- [39] L L ALVES et C M FERREIRA, « Electron kinetics in weakly ionized helium under DC and HF applied electric fields », *J. Phys. D: Appl. Phys.* 24(1991) 581-592.
- [40] T BELMONTE, R P CARDOSO, C NOËL, G HENRION et K KOSIOR, « Microwave plasma at atmospheric pressure: theoretical insight and applications in surface treatment », accepté dans *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*
- [41] S D ROCKWOOD, « Elastic and Inelastic Cross Sections for Electron-Hg Scattering from Hg Transport Data », *Phys. Rev. A* 8(1973) 2348-2358.
- [42] C J ELLIOT et A E GREENE, « Electron energy distributions in e-beam generated Xe and Ar plasmas », *J. Appl. Phys.* 47(1976) 2946-2953.
- [43] M CAPITELLI, C M FERREIRA, B F GORDIETS et A I OSIPOV, « Plasma Kinetics in Atmospheric Gases Springer series on Atomic optical and plasma physics », Springer-Verlag: Berlin(2000) 61.
- [44] R P CARDOSO, T BELMONTE, G HENRION et N SADEGHI, « Influence of trace oxygen on He(2^3S) density in a He-O₂ microwave discharge at atmospheric pressure: behaviour of the time afterglow », *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39(2006) 4178-4185.
- [45] R P CARDOSO, T BELMONTE, P KERAVEC, F KOSIOR et G HENRION, « Influence of impurities on the temperature of an atmospheric helium plasma in microwave resonant cavity », *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40(2007) 1394-1400.
- [46] S E BABAYAN, G DING et R F HICKS, « Determination of the nitrogen atom density in the afterglow of a nitrogen and helium, nonequilibrium, atmospheric pressure plasma », *Plasma Chem. Plasma Proc.* 21(2001) 505-521.

Chapitre 5

INFLUENCE DES IMPURETÉS SUR LES PLASMAS D'HÉLIUM EN CAVITÉ RÉSONNANTE À LA PRESSION ATMOSPHÉRIQUE¹

Ce chapitre a pour objectif de présenter les résultats des caractérisations conduites sur un plasma d'hélium en cavité résonnante à la pression atmosphérique lorsque des traces d'impureté contrôlées sont introduites volontairement dans le gaz à des concentrations choisies. Cela concerne principalement les mesures optiques réalisées sur la décharge et la post-décharge temporelle. Ces mesures ont pour but de mieux comprendre les principaux phénomènes physiques responsables de l'entretien de la décharge et de la post-décharge lorsque l'on passe de l'hélium pur à un mélange d'hélium et d'un autre gaz en petite quantité.

Les plasmas d'hélium sont connus pour être très sensibles aux impuretés car le premier état excité de l'hélium a une énergie potentielle de 19,8 eV, soit l'énergie de premier niveau d'excitation la plus élevée qui soit. Ainsi, toute impureté est beaucoup plus facilement excitée et ionisée que l'hélium. Par conséquent, dès que la concentration en impureté dépasse un certain seuil, l'hélium ne sert plus que de gaz vecteur à la décharge dont le fonctionnement dépend uniquement des caractéristiques de l'impureté présente. À la pression atmosphérique, cette sensibilité est encore accrue en raison du grand nombre de collisions subies par les espèces du plasma. En effet, à haute pression, l'ionisation de l'hélium se fait par étapes : l'atome, dans l'état fondamental, est d'abord excité vers un niveau métastable qui sert de relais à l'ionisation. Les espèces métastables de l'hélium (atomique et/ou moléculaire selon les cas) jouent donc un rôle fondamental dans le fonctionnement de ces décharges. Par ailleurs, compte tenu de l'énergie de ces états métastables et de la grande fréquence de collision neutre-neutre, il advient qu'en présence d'impuretés ils sont facilement consommés soit par ionisation Penning soit par transfert d'excitation.

L'influence des impuretés sur le comportement des plasmas d'hélium à la pression atmosphérique a déjà été abordée théoriquement par [3]-[7] ainsi qu'expérimentalement par [8]-[11]. Malgré ces travaux, il reste encore un certain nombre de phénomènes physiques à comprendre et une vaste gamme de conditions expérimentales non étudiées à couvrir. En particulier, dans les conditions expérimentales des décharges présentées ici, aucun travail n'a encore été produit dans la littérature sur les aspects fondamentaux du fonctionnement du plasma d'hélium en présence d'impuretés.

¹ Les résultats présentés dans ce chapitre sont une compilation des résultats publiés en [1] et [2] et complétés par des résultats plus récents.

Ainsi, ce chapitre sera essentiellement consacré à l'étude de l'influence des impuretés sur le comportement des plasmas d'hélium et de leurs post-décharges. Les techniques de spectroscopie d'émission optique, de spectroscopie d'absorption laser et d'analyse d'images ont été mises en œuvre à cet effet selon les méthodes décrites au chapitre 3.

Influence des impuretés sur le volume du plasma

Méthode de mesure du volume du plasma

À la pression atmosphérique, le plasma ne remplit pas complètement le tube à décharge comme dans le cas des basses pressions (typiquement <10 Torr). Ainsi, contrairement aux plasmas basse pression où la dimension du tube à décharge donne le diamètre du plasma, il convient de définir les dimensions radiale et longitudinale du plasma. La détermination expérimentale des dimensions du plasma n'est pas simple car le plasma ne présente pas de frontière brutale optiquement définie. De plus, le volume du plasma varie généralement en fonction des conditions expérimentales, ce qui peut influencer les mesures par spectroscopie d'émission et d'absorption. C'est pour cette raison que nous abordons cet aspect en premier.

Ici nous avons décidé de définir le diamètre du plasma par rapport à la distribution spatiale de l'émission de la raie à 587,6 nm (3^3D-2^3P) de l'hélium (Figure 1). Comme toutes les raies de l'hélium présentent la même distribution spatiale, le choix de cette transition résulte de ce qu'elle est la plus intense des transitions de l'hélium et reproduit convenablement le volume du plasma observé visuellement. L'état supérieur de cette transition a une énergie potentielle de 23,07 eV et est principalement peuplé par impact électronique à partir du niveau métastable 2^3S ($\Delta E=2,11$ eV). Son profil d'émission doit donc être une image de la distribution spatiale de la concentration électronique si l'on suppose que la température électronique est voisine de 2 eV. Initialement, le choix d'une température électronique de 2 eV résultait des travaux de Jonkers. Nous avons vu au chapitre précédent que la température électronique était en fait plus proche de 1 eV. Par conséquent, il est possible que les mesures que nous reportons ici sous-estiment le volume du plasma. Une approximation équivalente a été adoptée et testée par [12] dans ses études sur la contraction pour définir le diamètre du plasma, ce qui a produit des résultats cohérents.

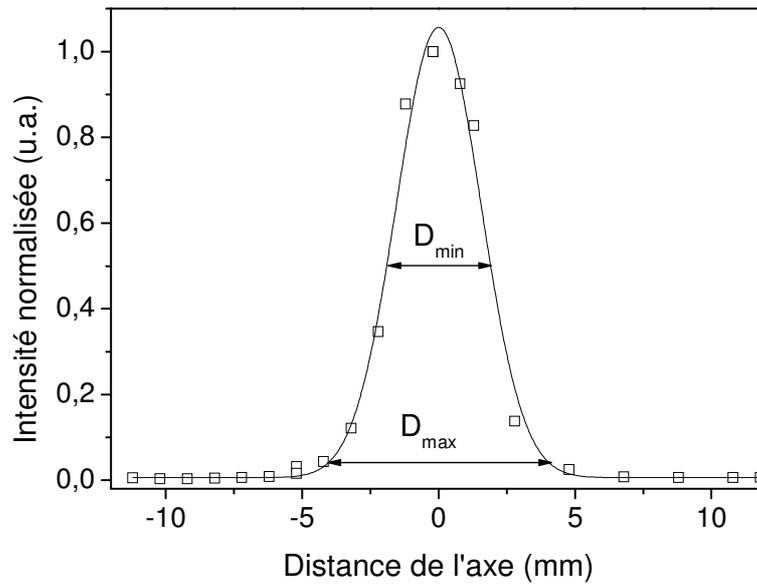


Figure 1 - Profil radial d'intensité (sans inversion d'Abel) de la raie à 587,6 nm – He(3^3D-2^3P). Débit d'hélium de 2760 Ncm³/min et puissance incidente de 300 W. D_{min} et D_{max} sont respectivement la largeur à mi-hauteur et à 5% de l'intensité maximale du profil spatial.

La Figure 2 présente l'évolution des dimensions du plasma en fonction de la puissance absorbée par la décharge d'hélium à la pression atmosphérique. Ces résultats ont été obtenus par analyse d'images numériques de la décharge. La valeur maximale correspond au cas où le seuil d'intensité appliqué pour l'analyse des photos du plasma a été choisi de manière à obtenir un diamètre égal au diamètre obtenu à la base de la distribution spatiale de la Figure 1 (D_{max} , 5% de l'intensité maximale). La valeur minimale correspond à un seuil permettant d'obtenir comme diamètre la largeur à mi-hauteur du profil de la Figure 1 (D_{min} , voir la Figure 1). Le seuil d'intensité a été défini dans les mêmes conditions expérimentales que celles de la Figure 1 (300 W et 2760 Ncm³/min) et ensuite employé pour toutes les autres conditions expérimentales. Les valeurs obtenues par cette méthode reproduisent donc l'évolution des dimensions du plasma avec les paramètres étudiés. En revanche, les valeurs absolues sont à prendre avec précaution car elles sont dépendantes de la manière dont on les a définies.

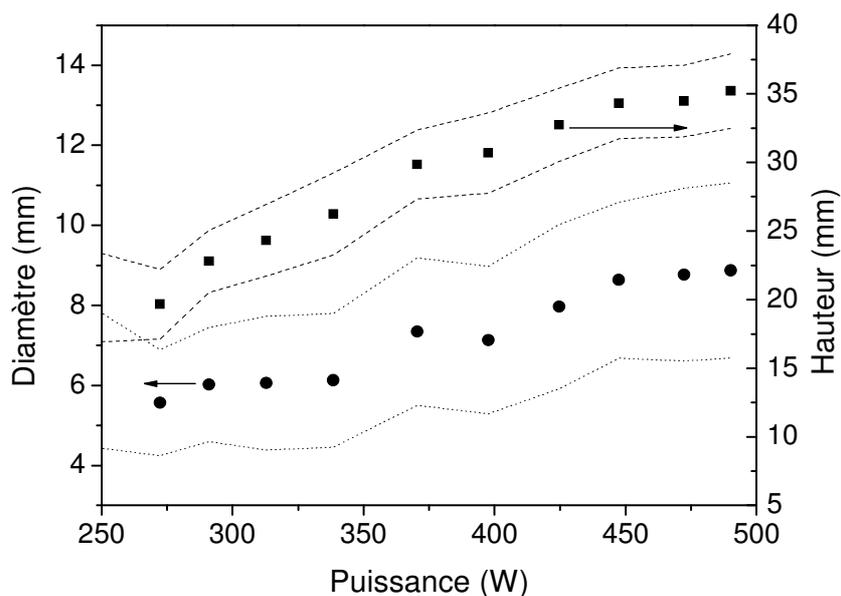


Figure 2 - Variation de la hauteur et du diamètre du plasma en fonction de la puissance micro-ondes. Débit d'hélium de 2760 Ncm³/min. Les lignes représentent les valeurs minimale et maximale des mesures selon la manière dont le bord du plasma est défini pour l'analyse d'image (seuil d'intensité imposé, voir détail dans le texte et indications Figure 1). Les points sont la valeur moyenne des dimensions minimale et maximale trouvées.

Comme prévu par les simulations de [13], le volume du plasma augmente quand la puissance absorbée augmente (augmentation du diamètre et de la hauteur). Remarquons que le phénomène de filamentation (division du plasma en plusieurs filaments) aussi traité par [13] n'est pas observé dans les conditions exploitées dans cette thèse. Néanmoins, la filamentation est facilement observée si l'on utilise de l'argon comme gaz plasmagène. L'absence de ce dernier phénomène est en accord avec les résultats expérimentaux de [12] pour le cas d'un plasma d'hélium.

En conclusion, l'augmentation de la puissance absorbée par le plasma induit une augmentation de son volume, à la fois en agissant sur le rayon et sur la hauteur du plasma.

Influence des impuretés sur le volume du plasma

La Figure 3 présente l'évolution des dimensions du plasma avec la concentration en oxygène choisi comme impureté. Il s'avère que pour des concentrations inférieures à 3000 ppm, les dimensions du plasma ne varient que faiblement. Ce comportement se reproduit aussi dans le cas où l'impureté est de l'argon, de l'hydrogène ou de l'azote. En revanche, pour des concentrations supérieures à 3000 ppm, le plasma décroît en volume. Ce phénomène est de plus en plus marqué avec l'augmentation de la concentration en O₂. Dans leurs travaux, les auteurs des références [12] et

[13] attribuent la contraction d'une colonne de plasma à une diminution de l'intensité du champ électrique réduit (E/N) en raison de la diminution de la température du gaz radialement et par là de l'augmentation de la concentration du gaz N. Ici la diminution du volume du plasma avec la concentration en O_2 ne relève probablement pas de ce que ces auteurs appellent « contraction » mais plutôt d'une variation progressive des mécanismes d'entretien d'un plasma à un autre.

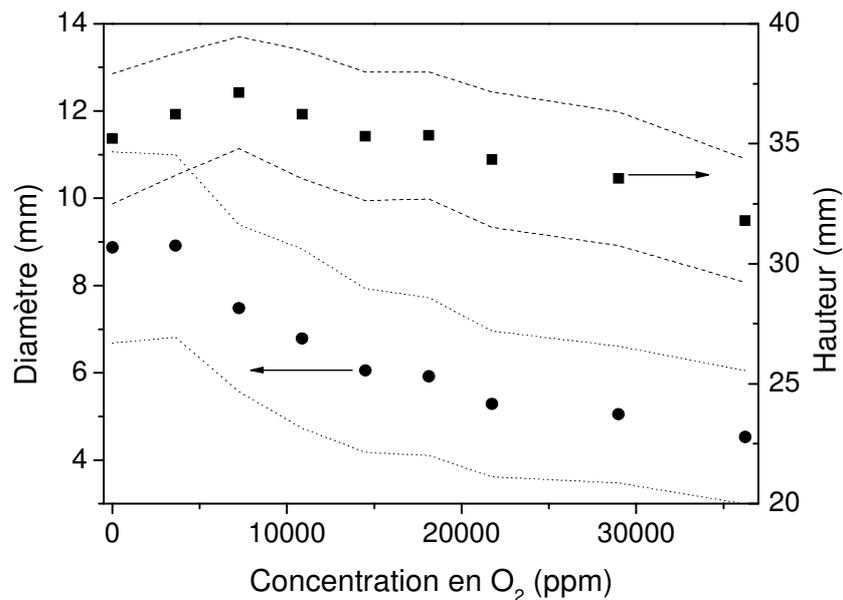


Figure 3 - Variation de la hauteur et du diamètre du plasma en fonction de la concentration en O_2 pour une puissance micro-ondes de 490 W. Le débit total de gaz est de $2760 \text{ Ncm}^3/\text{min}$. Les lignes représentent les valeurs minimale et maximale des mesures selon la manière dont la frontière du plasma est définie dans l'analyse d'image (seuil d'intensité imposé, voir détail dans le texte et indications sur la Figure 1). Les points sont la valeur moyenne des dimensions minimale et maximale trouvées.

En étudiant l'influence de l'atmosphère environnante sur une décharge générée par une torche à injection axiale, Jonkers *et al.* [14] ont observé qu'un plasma généré dans un environnement d'argon présentait des dimensions supérieures à celles mesurées dans un environnement d'air.

En conclusion, lorsque des impuretés sont introduites à très faibles concentrations, le volume du plasma d'hélium peut en première approximation être considéré comme constant.

Influence des impuretés sur les plasmas d'hélium

Spectres d'émission optique : rôle spécifique de la vapeur d'eau

L'influence des impuretés dans les décharges d'hélium peut être facilement mise en évidence par spectroscopie d'émission optique car même à faibles concentrations, elles perturbent fortement le spectre d'émission de la décharge. La Figure 4 montre la différence entre deux spectres d'émission obtenus selon que l'hélium traverse ou pas un serpentin refroidi par de l'azote liquide ($T=77\text{ K}$) avant l'entrée du tube à décharge. Ce piège à azote liquide a pour but de réduire la concentration en H_2O provenant de la désorption des lignes de gaz ainsi que d'autres impuretés présentes à une pression partielle suffisamment élevée pour être condensées à 77 K . Comme cela sera montré ultérieurement, les impuretés peuvent aussi occasionner une variation de la température du gaz. Dans le cas présenté Figure 4, le fait de faire passer l'hélium par le piège à azote liquide fait que la température rotationnelle de OH (température du gaz) baisse de $\sim 200\text{ K}$.

Les spectres présentés Figure 4 montrent une réduction significative de l'émission des espèces OH, H et O quand le gaz est purifié, tandis que NH ne présente pas d'évolution sensible. D'après [15], l'hydrogène et l'azote moléculaires ne peuvent pas être condensés à 77 K sous 1 atm car à cette température, ils présentent l'un et l'autre une tension de vapeur supérieure à 1 atm . Selon la même référence, l'oxygène présente une tension de vapeur de $0,2\text{ atm}$ à 77 K . Ainsi, il n'est probablement pas piégé car sa pression partielle est inférieure à sa tension de vapeur dans les conditions étudiées. Aussi, les émissions de OH, H et O sont-elles principalement attribuées à l'eau non seulement présente dans les gaz mais aussi issue de la désorption des parois du circuit d'alimentation des gaz. En effet, les résultats présentés par [16] montrent qu'à 77 K , la pression partielle de H_2O est inférieure à 10^{-10} Torr , ce qui signifie que quasiment toutes les molécules d'eau seront retenues dans le piège.

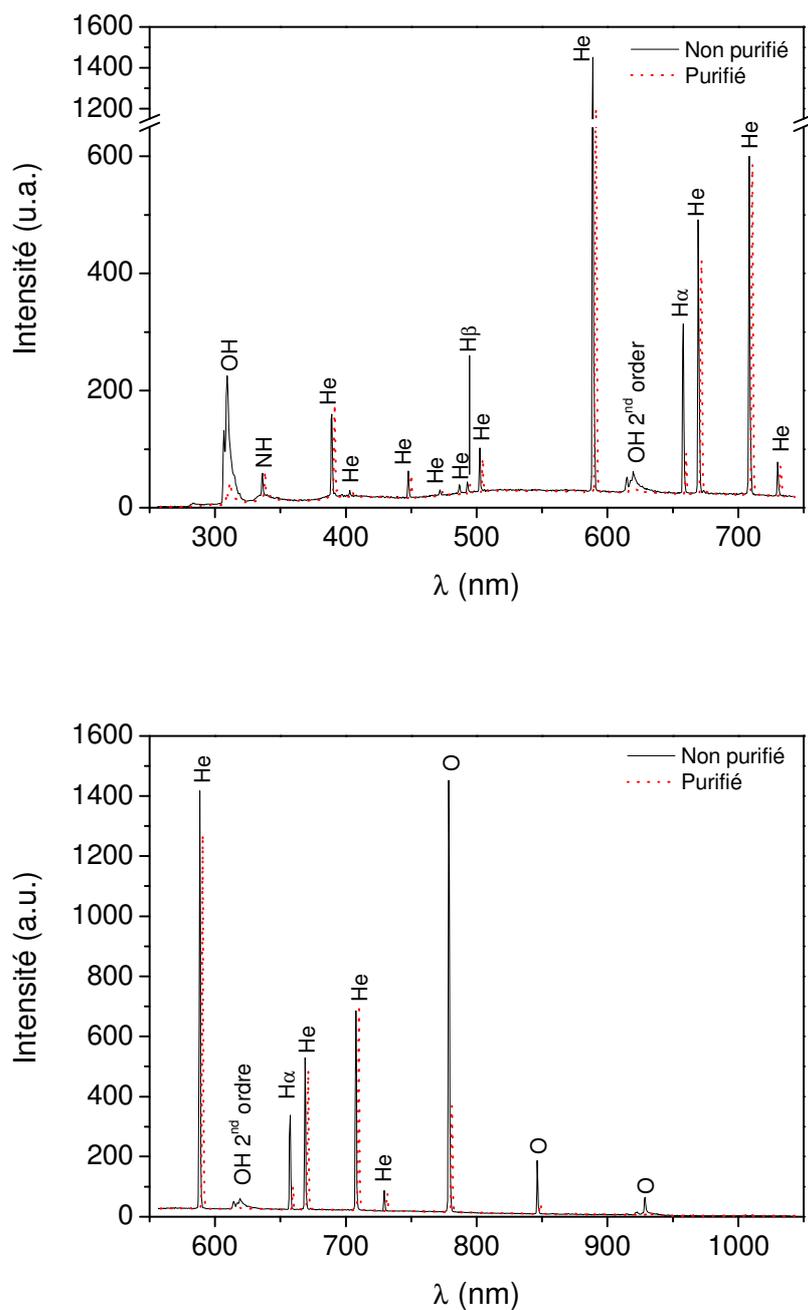
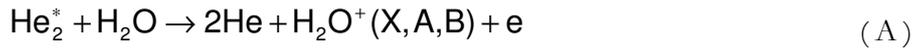


Figure 4 - Spectres d'émission optique de la décharge d'hélium. Comparaison entre les cas où le gaz est ou non purifié par un piège à azote liquide. Le spectre pour le gaz purifié est décalé en λ de +2 nm pour une meilleure lisibilité. Ces spectres ont été réalisés à une puissance de 170 W et à un débit d'hélium de 2760 Ncm³/min.

Le comportement de la vapeur d'eau dans des plasmas d'hélium de type décharge à barrière diélectrique a été décrit par [17]. Selon ces auteurs, l'émission de OH serait due à la série de réactions suivantes :



Ces réactions expliquent uniquement l'émission de OH. Les raies d'émission de H doivent résulter de l'excitation de l'hydrogène atomique et non de la molécule d'eau directement et les raies des atomes d'oxygène doivent provenir de la dissociation de OH. Il s'avère que les intensités des raies de OH, H et O ne sont pas directement proportionnelles à la concentration en H₂O. La réduction d'intensité est légèrement supérieure pour OH (5 fois contre 3,5 pour H et 4 pour O). Il est donc possible qu'une partie des émissions de H et de O ne proviennent pas de H₂O, mais de H₂ et de O₂. Il faut aussi prendre en compte le fait que les réactions précédentes utilisées par [17] ont été proposées pour une décharge à barrière diélectrique dont la température est proche de l'ambiante. Dans le cas du plasma étudié ici, la température mesurée à partir de la température rotationnelle est d'environ 2500 K. À cette température, la dissociation thermique des molécules ne peut plus être négligée et il n'est pas sûr que le schéma précédent puisse être appliqué directement.

En ce qui concerne l'émission de NH, il semble que cette molécule soit formée soit par un processus cinétique indépendant de H₂O, soit par un processus à plusieurs étapes où l'étape limitante est indépendante de la concentration en H₂O

L'influence des impuretés peut être étudiée plus précisément en introduisant de manière contrôlée une impureté choisie. La Figure 5 montre l'influence de trois espèces introduites à faibles concentrations sur le spectre d'émission de la décharge. Avec une concentration inférieure à 2000 ppm, l'intensité des raies de l'hélium devient très faible non seulement par rapport à celle des espèces introduites mais aussi par rapport à celle des raies de l'hélium dans le cas d'un plasma d'hélium pur.

majoritaire est l'état $\text{He}(2^3\text{S})$. Comme ce métastable présente une énergie très importante (19,8 eV pour $\text{He}(2^3\text{S})$), il est facilement désexcité par ionisation Penning, transfert d'excitation, formation de dimères, entre autres. Par collision avec les atomes dans l'état fondamental $\text{He}(1^1\text{S})$, ce métastable peut aussi être converti en un dimère He_2^* . Cependant, la concentration de He_2^* , dont l'énergie de liaison est de 1,7 eV [18], dépend principalement de la température du gaz car elle est contrôlée par la dissociation thermique à température élevée. Selon les hypothèses faites dans le chapitre précédent, le dimère neutre de l'hélium serait en concentration pratiquement négligeable dans la décharge, contrairement au cas de l'ion dimère.

La Figure 6 présente l'évolution de la concentration du métastable $\text{He}(2^3\text{S})$ en fonction de la concentration en impureté dans le gaz plasmagène. Quatre impuretés différentes, O_2 , N_2 , H_2 et Ar, sont étudiées. La concentration du métastable a été mesurée par absorption laser à 1083 nm.

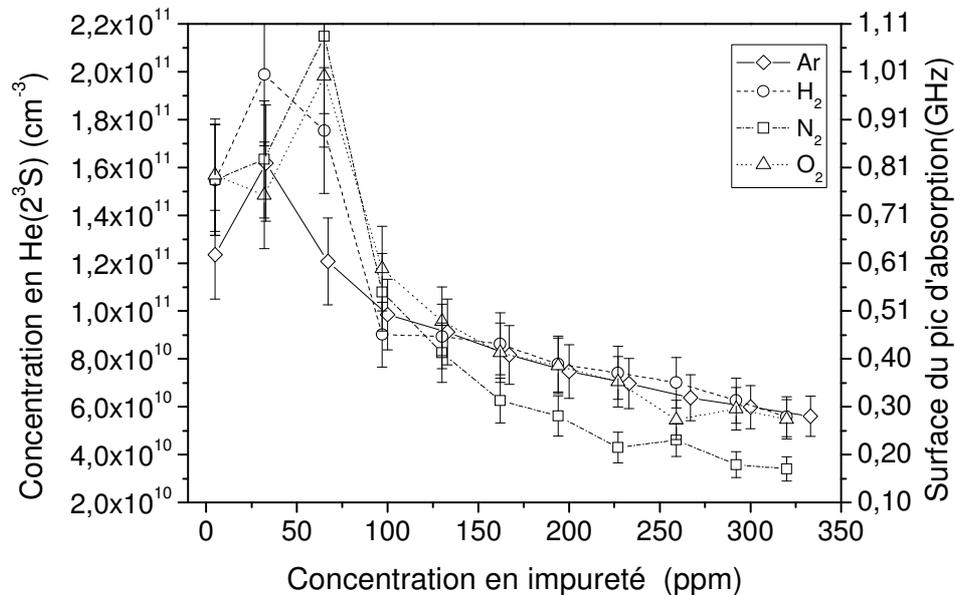


Figure 6 - Mesures de la concentration du métastable 2^3S de l'hélium en fonction de la concentration des impuretés introduites. Plasma fonctionnant en mode continu. Débit d'hélium de $4140 \text{ Ncm}^3/\text{min}$ et puissance incidente de 300 W.

Pour remonter à la concentration de l'espèce en question, une longueur d'absorption de 4 mm a été considérée. Cette dimension correspond à la largeur à mi-hauteur de la distribution spatiale de la raie 587,6 nm de l'hélium (Figure 1). Comme cela a été expliqué dans la section traitant du volume du plasma, la largeur à mi-hauteur doit représenter la décharge. Cette valeur a été considérée constante car, comme le montre la Figure 3 pour le cas de l'oxygène, les dimensions du plasma sont pratiquement constantes dans la gamme de concentration étudiée ($< 500 \text{ ppm}$). Pour

les autres impuretés, cette approximation est aussi appliquée. Comme la distribution spatiale de la concentration en métastable n'est pas connue, le métastable pouvant aussi être présent en post-décharge, le choix de cette dimension peut être sous-estimée. Malgré cela, on peut affirmer que l'ordre de grandeur des mesures est correct et que celles-ci représentent une borne supérieure de la concentration.

Ainsi, dans toutes les mesures de concentration de métastable, la valeur absolue de la concentration doit être prise avec précaution. Par conséquent, la surface du pic d'absorption, qui est proportionnelle à la concentration moyenne des espèces le long du chemin optique du faisceau laser, est aussi reportée dans les figures. La concentration est donnée par :

$$N(m^{-3}) = 7,92 \frac{S(GHz)}{L(m)} \quad \text{Équation 1}$$

où N est la concentration moyenne du métastable en m^{-3} , S est la surface du pic d'absorption en GHz et L est le trajet optique du faisceau laser dans le plasma en m. Comme les raies à 1083,025 nm ($^3S_1 - ^3P_1$) et 1083,034 nm ($^3S_1 - ^3P_2$) ne sont pas résolues, en raison principalement des élargissements Doppler et Van der Waals, la constante 7,92 prend en compte ces deux transitions (les forces d'oscillateur se somment).

La valeur de la concentration mesurée ici, dans le cas du gaz pur, est approximativement de 10^{11} cm^{-3} . Cette valeur est un ordre de grandeur supérieure aux valeurs mesurées par [19] dans une décharge à barrière diélectrique. Elle est comparable aux valeurs de Tachibana [20] mais est de deux ordre de grandeurs inférieure aux valeurs présentées par [21].

La Figure 6 montre que pour toutes les impuretés étudiées le comportement de la concentration de He(2^3S) dans la décharge avec la concentration en impureté présente sensiblement la même allure.

Pour de petites concentrations en impureté (entre 5 et 75 ppm) la concentration en métastable passe peut-être par un maximum. Ce maximum est probablement dû à une augmentation de la concentration électronique. À faible concentration en impureté, la réduction de la température électronique due aux impuretés semble être négligeable et grâce à la faible énergie d'ionisation des impuretés, la concentration électronique croît probablement. Cependant, la présence d'un maximum n'est pas certaine car pour de petites concentrations en impureté, les incertitudes de mesure sont plus élevées. Ensuite, à partir de 100 ppm et jusqu'à 350 ppm, une décroissance monotone de la concentration de He(2^3S) se produit. Le résultat global est une réduction de la concentration d'un facteur 3 à 300 ppm. On observe aussi que pour les concentrations supérieures à 100 ppm, l'azote conduit à des valeurs de concentration légèrement inférieures à celles mesurées avec les autres gaz. Ce résultat semble cohérent car l'azote est l'impureté qui présente les constantes cinétiques les plus élevées avec les ions He $_2^+$ et He $^+$ dont

nous savons qu'ils sont convertis en métastable par recombinaison. Les constantes cinétiques de ces réactions sont de l'ordre de $1 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ et selon [17] et [22].

Comme la recombinaison des ions est une source de $\text{He}(2^3\text{S})$, cela pourrait justifier la plus faible concentration en $\text{He}(2^3\text{S})$ quand de l'azote est présent à suffisamment grande concentration. Nous reviendrons sur cette interprétation en montrant que l'azote provoque un fort changement du comportement de proche post-décharge temporelle.

Compte tenu du grand nombre d'interactions possibles entre les impuretés et les espèces du plasma, une discussion plus approfondie est à ce stade très délicate.

En conclusion, jusqu'à 360 ppm, les impuretés introduites n'ont pas de rôle différencié sur la concentration de l'état $\text{He}(2^3\text{S})$.

Cas où la puissance est variable

De manière générale, et cela sera illustré un peu plus loin, l'augmentation de la puissance absorbée fait varier la température du gaz et donc le rapport $[\text{He}^+]/[\text{He}_2^+]$. La puissance absorbée a une influence directe sur la concentration des différentes espèces du plasma. La recombinaison des ions est, selon [12] et [13], très importante dans la décharge. Ce processus est une source non négligeable de $\text{He}(2^3\text{S})$ dont la concentration, comme le montre la Figure 7, est fortement dépendante de la puissance. La diminution de la concentration de cette espèce avec la puissance est, à première vue, surprenante. De 250 W à 500 W, une réduction de la concentration du métastable par un facteur 3 est observée. L'addition de O_2 décale la courbe vers les concentrations plus faibles mais n'altère pas ce comportement.

Si l'on considère que le métastable $\text{He}(2^3\text{S})$ n'est peuplé qu'à partir de l'état fondamental $\text{He}(1^1\text{S})$, on doit s'attendre à ce que l'augmentation de la puissance induise une augmentation de la température électronique et, par conséquent, de la concentration de $\text{He}(2^3\text{S})$. Mais nous avons vu que ce n'était pas le cas, puisque la concentration de cet état est aussi dépendante du mécanisme de recombinaison électron-ion.

Plusieurs facteurs peuvent alors être invoqués pour expliquer ce comportement. Premièrement, avec l'augmentation de la puissance, la température du plasma augmente et la concentration des espèces diminue. Néanmoins, la température ne varie que de 2450 à 2800 K entre 270 et 500 W, ce qui n'est pas suffisant pour expliquer une telle variation de concentration. Une autre explication est liée à la variation du volume du plasma. En effet, si l'on compare la variation du volume du plasma (Figure 2) avec la variation de la concentration de $\text{He}(2^3\text{S})$ (Figure 7), le volume du plasma augmente d'un facteur supérieur à la décroissance de la concentration de

He(2^3S). Enfin, on peut considérer également que la variation de la puissance affecte la distribution en énergie des électrons de telle sorte que l'état métastable est dépeuplé du fait de son rôle de relais pour l'excitation vers des états plus énergétiques et pour l'ionisation.

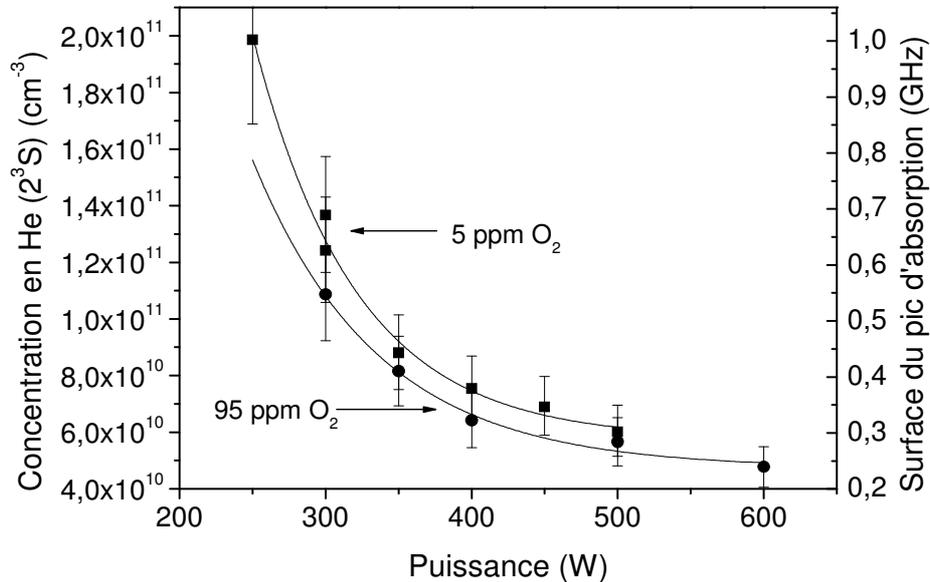


Figure 7 - Variation de la concentration de He(2^3S) mesurée par absorption laser en fonction de la puissance micro-ondes pour deux concentrations d'oxygène dans l'hélium. La longueur d'absorption (largeur à mi-hauteur du profil de la raie de l'hélium à 587 nm) prend en compte la variation du diamètre du plasma, présentée Figure 2.

La Figure 8 fournit un résultat similaire à celui de la Figure 7 mais sur une gamme plus large de puissance. Deux méthodes différentes de réglage de la puissance délivrée au plasma sont utilisées. L'une, dite accordée, correspond au cas où la cavité est accordée de manière à obtenir une puissance absorbée égale à la puissance délivrée par le générateur. L'autre méthode, dite désaccordée, consiste à fixer la puissance délivrée par le générateur à la valeur choisie, puis à désaccorder la cavité pour décroître la puissance absorbée. Cette deuxième méthode fonctionne correctement tant que la puissance réfléchie n'est pas trop élevée, ce qui permet d'obtenir une mesure correcte de la puissance réfléchie. La Figure 8 confirme donc le comportement observé précédemment.

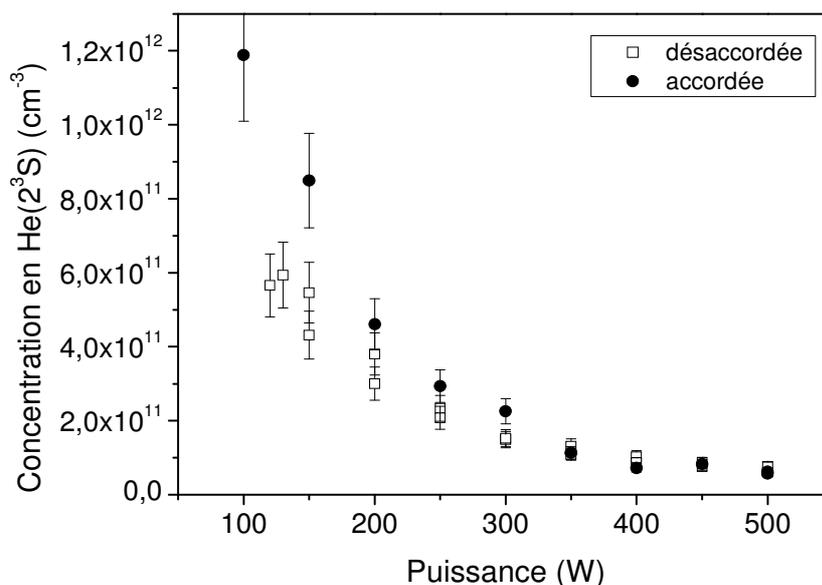


Figure 8 - Variation de la concentration du métastable He(2³S) mesurée par absorption laser en fonction de la puissance micro-ondes. La longueur d'absorption (largeur à mi-hauteur du profil de la raie de l'hélium à 587 nm) prend en compte la variation du diamètre du plasma, présentée Figure 2 (pour les valeurs de puissance plus faibles, la valeur du diamètre est estimée par une extrapolation linéaire des données).

En conclusion, on notera que l'augmentation de la puissance augmente le volume du plasma et conduit à une diminution de la concentration de He(2³S). L'introduction d'oxygène en petite quantité ne modifie pas significativement cette évolution.

Rôle des impuretés sur la température de la décharge

La puissance micro-ondes est donc un paramètre très important. Au-delà du chauffage électronique, à la pression atmosphérique, ce paramètre a une influence sur le volume du plasma, comme nous venons de le montrer. La puissance a aussi une forte influence sur la température du gaz dans la décharge et donc sur le rapport² des concentrations $[\text{He}^+]/[\text{He}_2^+]$, qui joue un rôle fondamental dans les mécanismes d'entretien du plasma [21].

² En raison de la dissociation thermique du dimère, sans quoi, ce rapport ne dépendrait pas de la température.

Dans un plasma d'hélium pur à la pression atmosphérique, une partie très importante de la puissance (souvent > 90% de la puissance totale) est dissipée par collisions élastiques entre électrons et neutres [23]. Ce phénomène est donc principalement responsable des températures très élevées de ces plasmas. La puissance dissipée par collisions élastiques (q_{elas}) est donnée par :

$$q_{elas} = \iiint \epsilon_{elas} dV \approx \pi r_p^2 h \left(n_e n_{He} \langle \sigma_{e-He}^m v_e \rangle \frac{2m_e}{M_{He}} \frac{3}{2} k_B (T_e - T_{He}) \right) \quad \text{Équation 2}$$

où r_p est le rayon du plasma, h est la hauteur du plasma, n_e est la concentration électronique, n_{He} est la concentration des atomes d'hélium, σ_{e-He}^m est la section efficace pour transfert de quantité de mouvement, v_e est la vitesse de l'électron, m_e est la masse de l'électron, M_{He} est la masse de l'atome d'hélium, k_B est la constante de Boltzmann, T_e est la température électronique et T_{He} est la température des atomes d'hélium.

La Figure 9 montre l'évolution de la température du gaz par rapport à la puissance imposée dans la décharge. On observe qu'entre le cas où le gaz est purifié et celui où il n'est pas, une différence de 200 K existe, à peu près constante avec la puissance. La température est inférieure dans le cas où le gaz est purifié. Quand 360 ppm de O_2 sont introduits, on observe une légère augmentation de la température pour les puissances les plus faibles et une convergence vers une même valeur correspondant à la température du gaz pur pour les puissances les plus élevées. Cette observation suggère que la diminution de volume est associée à la variation de la température résultant de l'addition d'une impureté. Comme le montre la Figure 3, à 490 W les dimensions du plasma ne varient pas en deçà de 360 ppm de O_2 , ce qui permet de penser que l'on conserve la même température avec ou sans impureté.

Par ailleurs, la différence constante de température entre les cas où l'hélium passe ou ne passe pas au travers du piège à azote liquide laisse supposer que l'interaction est différente selon que l'impureté majoritaire est O_2 ou H_2O , les évolutions respectives de la température ne convergent toujours pas à 500 W de puissance.

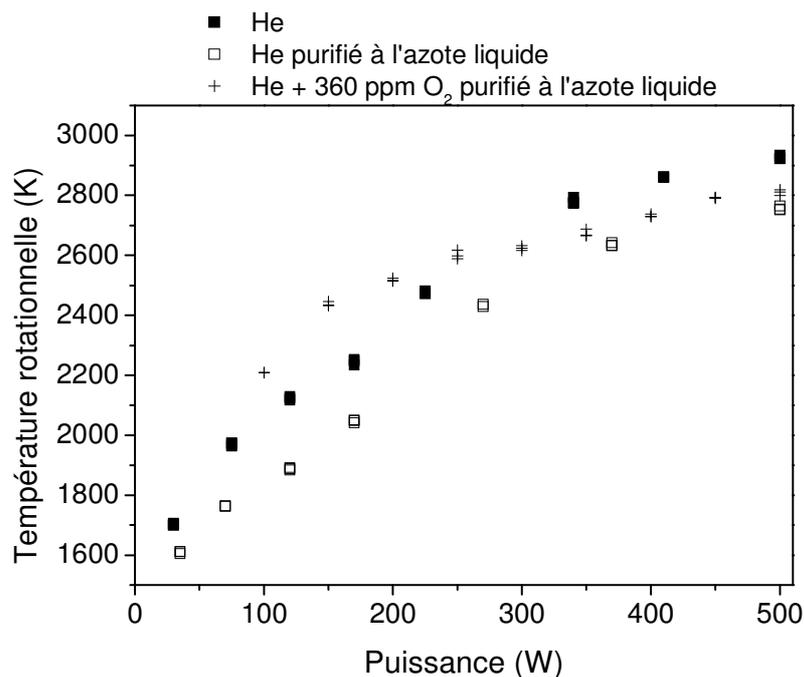


Figure 9 - Évolution de la température rotationnelle de OH (306,4 nm, $A^2\Sigma^+ v=0 - X^2\Pi v'=0$) avec la puissance dans les cas où le gaz est ou n'est pas purifié à l'azote liquide et pour le cas où 360 ppm de O_2 sont introduites dans le mélange. Débit d'hélium de $2760 \text{ Ncm}^3/\text{min}$.

En conclusion, l'introduction d'une impureté à faible teneur n'affecte pas le volume du plasma mais peut modifier significativement la température du gaz;

Influence des impuretés sur la température de la décharge

Les résultats précédents nous ont conduit à nous interroger sur l'influence des impuretés sur la température du gaz. Celle-ci a été mesurée par la méthode du spectre rotationnel synthétique de la molécule sonde OH (306,4 nm, $A^2\Sigma^+ v=0 - X^2\Pi v'=0$). Sur la Figure 10, on observe que la température du gaz varie avec la concentration et la nature des impuretés lorsque la puissance imposée au plasma est maintenue constante. A première vue, ce résultat peut paraître surprenant car la décharge et la post-décharge spatiale sont confinées à l'intérieur de la cavité. Par conséquent, si les propriétés thermiques du gaz restent constantes, pour une puissance imposée et un débit de gaz fixé, la température devrait être constante. L'addition de 5% en volume d'impureté ne fait pas varier significativement les propriétés du mélange gazeux, notamment les propriétés de transport thermique, et on peut considérer grossièrement que ces propriétés sont celles de l'hélium pur. Il semblerait que cette variation de température soit liée à la diminution du volume du plasma. Si le

plasma est moins volumineux, à puissance constante, la densité d'énergie déposée dans le plasma, et donc la température, sont plus élevées.

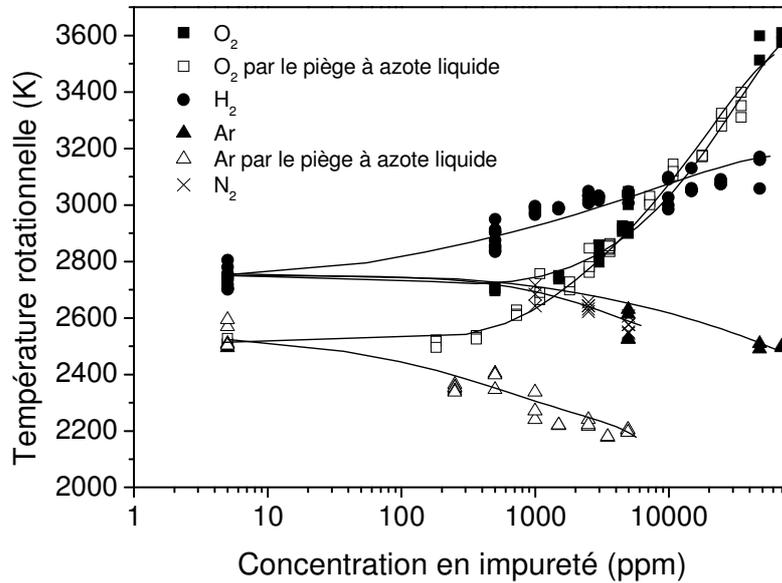


Figure 10 - Température rotationnelle de OH (306,4 nm, $A^2\Sigma^+ v=0 - X^2\Pi v'=0$) pour différentes impuretés. Dans le cas de l'azote, c'est N_2^+ qui est utilisée comme molécule sonde pour les mesures de température. Débit d'hélium de $2760 \text{ Ncm}^3/\text{min}$ et puissance absorbée de 300 W.

Il existe en effet une corrélation entre le volume du plasma et la température que l'on peut mettre en évidence en comparant les variations de température (ici dans le cas particulier de l'oxygène non purifié) présentées Figure 10 et les variations des dimensions du plasma présentées Figure 3 (mesures effectuées dans ce cas sans piège à azote liquide). On observe que le diamètre du plasma commence à varier à partir de 3000 ppm de O_2 , ce qui est cohérent avec la variation de la température rotationnelle qui augmente significativement à partir de cette même concentration en impureté.

Un aspect important à observer Figure 10 est la différence de 200 K environ entre les cas où le gaz traverse ou ne traverse pas le piège à azote liquide. Dans le cas de l'argon, les deux courbes (avec et sans azote liquide) sont parallèles tandis que dans le cas de l'oxygène les deux courbes se rejoignent pour des concentrations suffisamment importantes (≈ 1000 ppm).

Quand on compare les différentes impuretés introduites, on voit que H_2 et O_2 font augmenter de façon importante la température du gaz. En revanche, Ar et N_2 causent une légère diminution de la température du gaz. Selon [12], les décharges d'azote pur présentent une contraction semblable à la décharge d'hélium, ce qui paraît être en accord avec nos résultats. Pour

l'instant, nous ne disposons pas d'une explication satisfaisante permettant de justifier l'évolution du volume du plasma avec la concentration en impureté.

En conclusion, l'introduction d'impuretés peut agir sur le volume du plasma et modifier la densité de puissance dissipée ainsi que la température du gaz.

Influence des impuretés sur le comportement de la post-décharge

Après avoir recueilli un certain nombre d'informations sur le comportement de la décharge, nous nous intéressons à présent à la post-décharge temporelle en utilisant des pulses rectangulaires de puissance incidente. La technique de comptage de photons et la technique d'absorption laser résolue temporellement ont été employées successivement pour suivre la relaxation de la décharge.

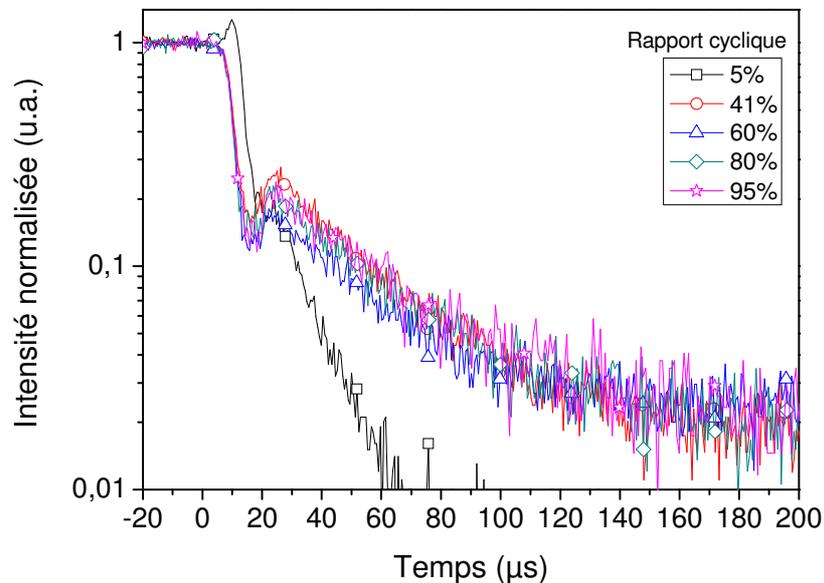


Figure 11 - Évolution de l'intensité de la raie 587,6 nm – He(3^3D-2^3P) au cours du temps dans la post-décharge d'un plasma d'hélium pur pulsé à 90 Hz pour différents rapports cycliques (t_{on}/t_{off}). Débit d'hélium de 2760 Ncm³/min et puissance incidente de 300 W.

Pour s'approcher au mieux des conditions de plasma continu, et donc de la post-décharge spatiale en continu, une fréquence très basse comparée aux échelles de temps caractéristiques des processus du plasma a été choisie (90 Hz). Le rapport cyclique est de 41% ($t_{on}=4,55$ ms et $t_{off}=6,55$ ms), ce qui permet que le plasma atteigne des conditions de régime permanent, comme cela est illustré Figure 11 (voir aussi Figure 6 chapitre 3). La longue durée pendant laquelle le plasma est éteint (t_{off}) garantit une relaxation complète du plasma et une indépendance des mesures entre

deux pulses consécutifs. Le comportement présenté Figure 11 est relatif à une raie d'émission particulière du plasma, mais il est observé pour toutes les transitions. Le fait que des conditions de régime permanent soient atteintes à la fin de chaque période du pulse est également valable en absorption pour les mesures d'évolution temporelle du métastable He(2^3S) (voir Figure 17 chapitre 3).

Cas où la puissance est constante

Influence de l'oxygène sur le comportement de la post-décharge

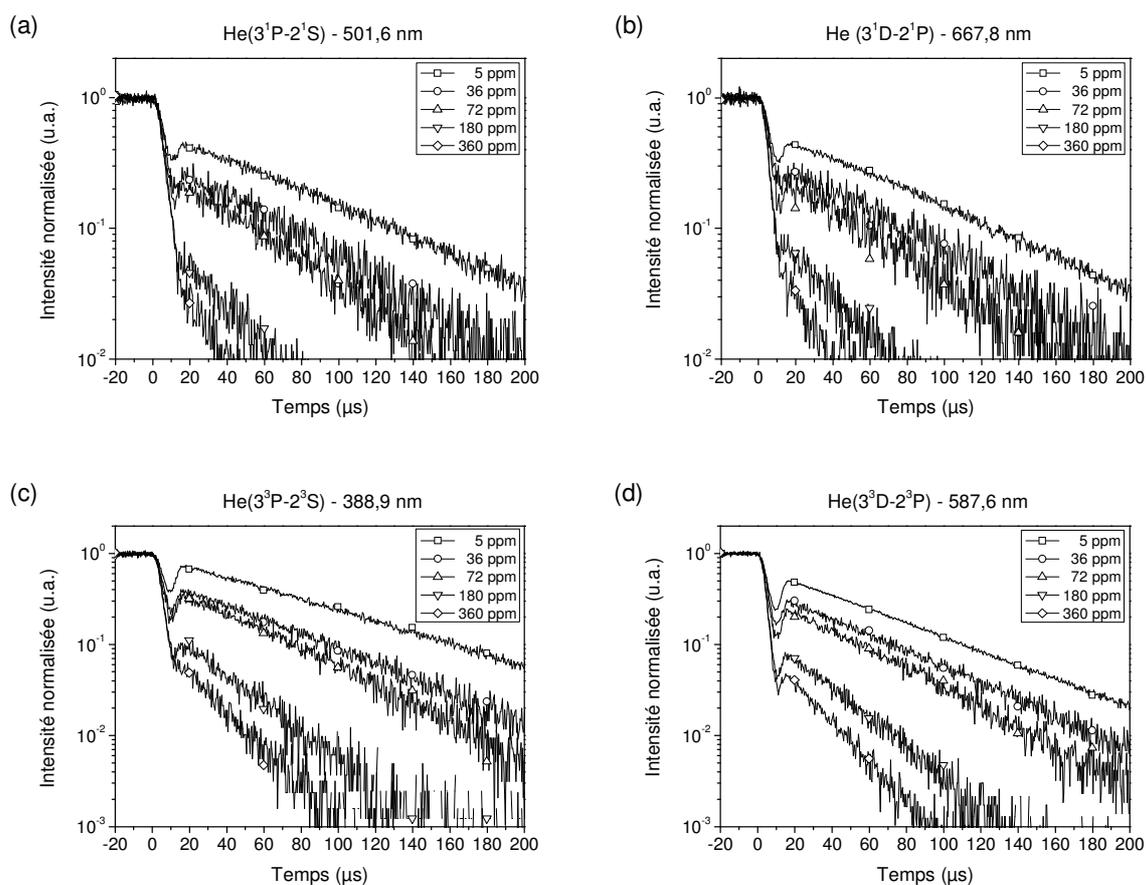


Figure 12 - Évolution des raies à (a) 501,6 nm – He(3^1P-2^1S), (b) 667,8 nm – He(3^1D-2^1P), (c) 388,9 nm – He(3^3P-2^3S) et (d) 587,6 nm – He(3^3D-2^3P) dans la post-décharge temporelle pour différentes concentrations en O₂. Débit d'hélium de 2760 Ncm³/min et puissance incidente de 300 W.

Les évolutions temporelles de différents états radiatifs de l'hélium, deux singulets (He(3^1P) et He(3^1D)) et deux triplets (He(3^3P) et He(3^3D)), sont présentées Figure 12 et ce, pour différentes concentrations en oxygène. L'explication complète des phénomènes associés à ce profil a été fournie au chapitre précédent dans le cas de l'hélium pur, il s'agit en effet des mêmes résultats expérimentaux que ceux présentés ici avec une teneur en oxygène de 5 ppm. Tant que la

concentration en impureté demeure suffisamment faible, on retrouve un comportement similaire à celui de l'hélium pur. Ainsi, l'intensité suit une première décroissance exponentielle assez rapide, puis une remontée qui dure quelques microsecondes et une seconde décroissance exponentielle relativement lente. A forte concentration, l'émission lumineuse de la post-décharge ne suit plus que la décroissance exponentielle définie par la chute de puissance du générateur micro-ondes.

On observe que l'addition d'oxygène réduit fortement la concentration des états radiatifs en post-décharge et affecte également la pente de la seconde décroissance exponentielle qui se produit au-delà de 20 μ s.

La Figure 13 montre l'évolution de la concentration du métastable He(2^3S) dans la post-décharge, obtenue par absorption par diode laser, pour différentes concentrations en O₂. Comme la diode laser utilisée pour ces mesures ne permettait pas le balayage en longueur d'onde sur toute la raie d'absorption sans saut de mode, la longueur d'onde du laser a été fixée au maximum d'absorption du pic à 1082,909 nm ($^3S_1 - ^3P_0$) qui est isolé des autres deux composantes de la transition. Nous considérons que la variation du profil de raie dans la post-décharge est négligeable, ce qui paraît être le cas car les principales sources d'élargissement de cette transition sont l'effet Doppler et l'élargissement de Van der Waals. Ces deux sources d'élargissement sont des fonctions de la température du gaz que l'on supposera constante car le temps caractéristique des phénomènes de transferts thermiques est long comparativement au temps de la post-décharge. Une estimation des pertes thermiques par diffusion de la chaleur a été réalisée. Pendant le temps que dure la post-décharge, $\sim 200 \mu$ s, on estime une variation de l'ordre de ~ 10 K, ce qui est négligeable par rapport à la température du gaz elle-même (≈ 2500 K). De plus, la forme de la décroissance des espèces est bien exponentielle, ce qui semble improbable si la température varie de façon importante. Si l'on suppose maintenant que le profil de la raie ne varie pas, la surface du pic d'absorption est alors proportionnelle à son intensité maximale. Comme dans le cas des espèces radiatives, nous observons avec ces mesures que la concentration des métastables diminue avec l'augmentation de la concentration en O₂.

Si l'on observe le profil en post-décharge de la décroissance de l'état He(2^3S) dans le cas de l'hélium pur (Figure 13), on constate qu'il est sensiblement similaire à celui déterminé par le modèle au chapitre précédent. Toutefois, plusieurs aspects s'en distinguent nettement. Tout d'abord le maximum de l'intensité est observé après un temps beaucoup plus long qu'en spectroscopie d'émission optique. Ce temps est de l'ordre de 50 μ s contre 15 μ s (Figure 12), soit supérieur d'un facteur 3 environ. Ensuite, l'intensité du phénomène observé est environ 30 fois plus faible qu'attendue. Il convient donc d'expliquer ici l'origine de telles différences.

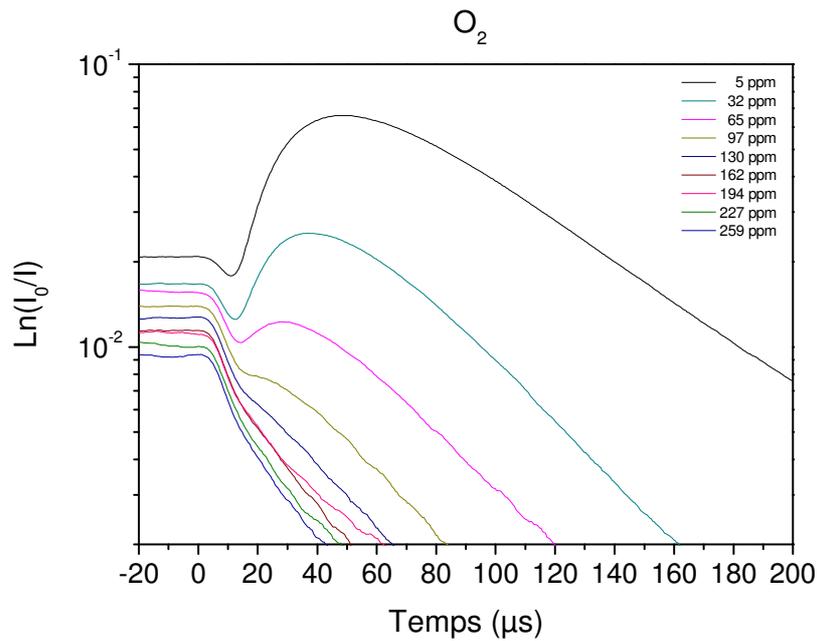


Figure 13 - Suivi de la concentration du métastable He(2^3S) dans la post-décharge temporelle pour différentes concentrations en O_2 . Débit d'hélium de $4140 \text{ Ncm}^3/\text{min}$ et puissance incidente de 300 W .

L'absorption par diode laser est une mesure locale, tandis que la spectroscopie d'émission optique est une mesure qui intègre l'information sur l'ensemble du volume du plasma, la fibre utilisée pour ces mesures n'étant pas collimatée. Rappelons ici que le diamètre du faisceau de la diode laser est de l'ordre de 2 mm , tandis que celui du plasma est compris entre 4 et 7 mm à 300 W (Figure 2). Par conséquent, la diode n'intercepte qu'une fraction du plasma. Toutefois, nous admettrons ici que le faisceau laser passe à peu près au centre de la décharge et nous négligerons le fait que la zone sondée puisse ne pas être symétrique par rapport au diamètre du faisceau.

Pour expliquer les différences observées, il convient de se souvenir qu'en absorption, ce sont toujours les zones les plus denses qui contribuent à définir l'information sondée. Or nous savons que la concentration des métastables est maximale en post-décharge. Par conséquent, la zone sondée par la diode laser est principalement la post-décharge spatiale du plasma d'hélium de sorte que la mesure fournie par la diode laser est une mesure de l'évolution temporelle de la post-décharge spatiale. On pourrait s'attendre à ce que les deux post-décharges, temporelle et spatiale, présentent les mêmes comportements. Ce n'est probablement pas le cas pour deux raisons principales : d'une part les deux milieux ont des températures différentes. Des mesures résolues spatialement de la température et non fournies dans ce travail montrent toutefois que l'écart de température est modéré, de l'ordre de 500 K environ, soit approximativement 20% de la

température du plasma. D'autre part, la post-décharge spatiale a probablement une dimension longitudinale plus grande que sa dimension radiale. En d'autres termes, elle s'établit davantage en aval du plasma qu'autour de celui-ci en raison de la convection naturelle du gaz [24] (la vitesse d'écoulement due à la convection forcée n'étant que de 1 m/s à 2500 K). Il existe donc probablement de fortes recirculations autour du plasma qui, en augmentant fortement le temps de séjour des espèces dans cette zone, conduisent à une forte consommation des espèces excitées. On peut se figurer les choses comme présentées Figure 14.

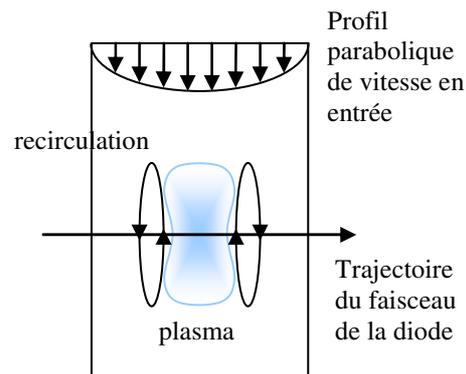


Figure 14 - Schéma du comportement hydrodynamique attendu dans les décharges d'hélium à la pression atmosphérique.

Nous n'avons pas pu vérifier numériquement cette hypothèse car le calcul hydrodynamique est particulièrement complexe. En effet, il a été établi par la communauté du dépôt chimique en phase vapeur que les conditions d'écoulement de tels milieux à fort nombre de Grashof (~ 5000 à 3000 K) et faible nombre de Reynolds ($\sim 2,5$ à 3000 K) correspondent à des écoulements mixtes où des instationnarités apparaissent. Le couplage de l'hydrodynamique du gaz avec les équations gérant le mouvement des particules chargées devient alors particulièrement délicat et l'utilisation de méthodes de calcul avancées est alors requise (le recours à des logiciels commerciaux comme Fluent étant dans ce cas inutile). Cette approche numérique est à développer en parallèle d'une approche de caractérisation de l'hydrodynamique qui est dorénavant rendue possible grâce à la présence de moyens de caractérisation du plasma très performants.

Il faut donc être particulièrement vigilant sur le sens des mesures obtenues par absorption par diode laser. L'idéal serait de pouvoir disposer d'une nappe laser de manière à pouvoir effectuer une inversion d'Abel du signal absorbé résolu spatialement. Par conséquent, il semble délicat d'exploiter directement ces mesures.

Notons toutefois que les cinétiques des post-décharges spatiales et temporelles doivent être les mêmes. Nous allons voir que le temps caractéristique de la deuxième décroissance exponentielle peut quand même être interprétée. Cela résulte très certainement de l'homogénéisation des deux

milieux, à savoir plasma et post-décharge, après que le plasma a été coupé et pour un temps suffisamment long pour que les deux milieux puissent être considérés comme des post-décharges.

On peut alors se demander si la mesure de la concentration des états $\text{He}(2^3\text{S})$ en plasma par cette méthode, mesure qui se situait aux alentours de 10^{11} cm^{-3} , peut être considérée comme valable. Rien n'est moins sûr. Pour cela, il faudrait établir qu'elle est la dimension de cette post-décharge spatiale qui est plus dense que le plasma. En l'absence actuelle de données sur cette zone, nous ne concluons pas sur ce point.

La dernière étape de la post-décharge suit donc une décroissance exponentielle ($I = I_0 \exp(-t/\tau)$) et la concentration maximale de métastables dans la post-décharge temporelle n'apparaît pas au même temps lorsque la concentration en oxygène augmente. Il est intéressant ici d'exploiter les temps caractéristiques τ de cette phase de la post-décharge mesurés pour les états émissifs (Figure 12) et pour l'état métastable (Figure 13) afin de comprendre le rôle que peuvent jouer les impuretés. L'évolution du temps caractéristique en fonction de la concentration en oxygène est présentée Figure 15. On observe que le temps caractéristique diminue avec l'augmentation de la concentration en oxygène. Pour de fortes concentrations de O_2 , il tend vers $15 \mu\text{s}$, valeur qui est proche du temps caractéristique de la décroissance de puissance du générateur micro-ondes annoncé par le constructeur ($\sim 10 \mu\text{s}$).

Il s'avère que les temps caractéristiques mesurés pour toutes les espèces sont très proches et présentent pratiquement le même comportement, y compris pour les données par absorption laser. Ceci justifie que l'on utilise les données d'absorption pour essayer de comprendre l'influence des impuretés sur les plasmas d'hélium.

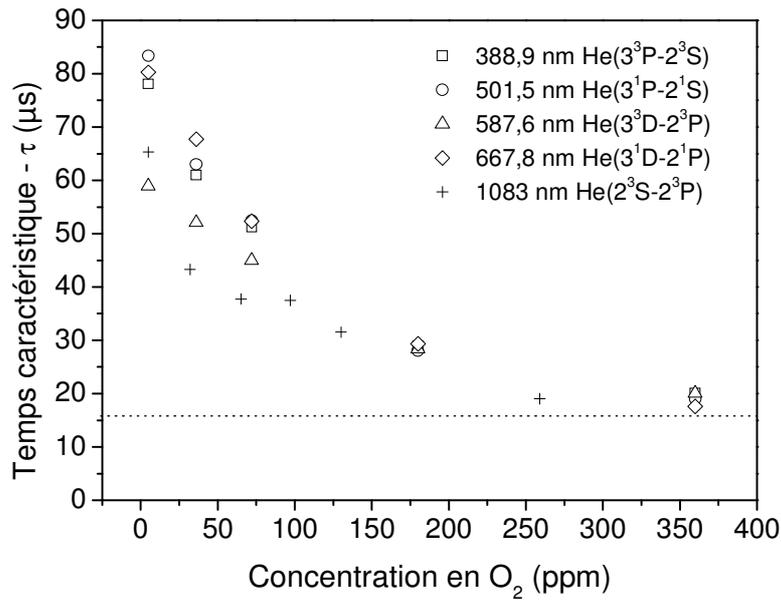


Figure 15 - Évolution du temps caractéristique de la post-décharge en fonction de la concentration en O₂. Résultats obtenus à partir de la Figure 12 et de la Figure 13. Débit d'hélium de 2760 Ncm³/min (états radiatifs) et de 4140 Ncm³/min (état métastable) et puissance incidente de 300 W.

Si l'on considère la réaction :



He^* étant un des états excités étudiés, on peut calculer une constante cinétique effective (k_{eff}) de la réaction pour chaque état. Pour cela, on utilise un tracé de Stern-Volmer (Figure 16). Il exprime la fréquence de perte du métastable (l'inverse du temps caractéristique) en fonction de la concentration du quencher. Un tel tracé fournit la constante cinétique de quenching due à l'introduction de O₂ par la pente de la droite et la fréquence de perte dans un plasma d'hélium « pur » (sans addition d'impureté) par l'ordonnée à l'origine ($[O_2]=0$). Considérons la constante cinétique de la recombinaison électron-ion à deux électrons, mécanisme dont on a vu au chapitre 4 qu'il intervient dans cette partie de la post-décharge et qui est à l'origine de la conversion des ions en métastables. Sa constante cinétique a été déterminée égale à $\left(\frac{1,1 \times 10^{-14}}{T_e^{4,5}} T_g^{2,3} \right)$. Si l'on considère une température électronique de $T_e=1508$ K (0,13eV), une température du gaz $T_g=2450$ K et une concentration électronique $n_e=2 \times 10^{12}$ cm⁻³, valeurs typiques attendues dans cette zone de la post-décharge (à partir de 20 μs après la coupure de la puissance), on obtient une fréquence de perte de

$0,013 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. Cette valeur est très proche de la valeur obtenue pour un plasma d'hélium pur (voir Figure 16).

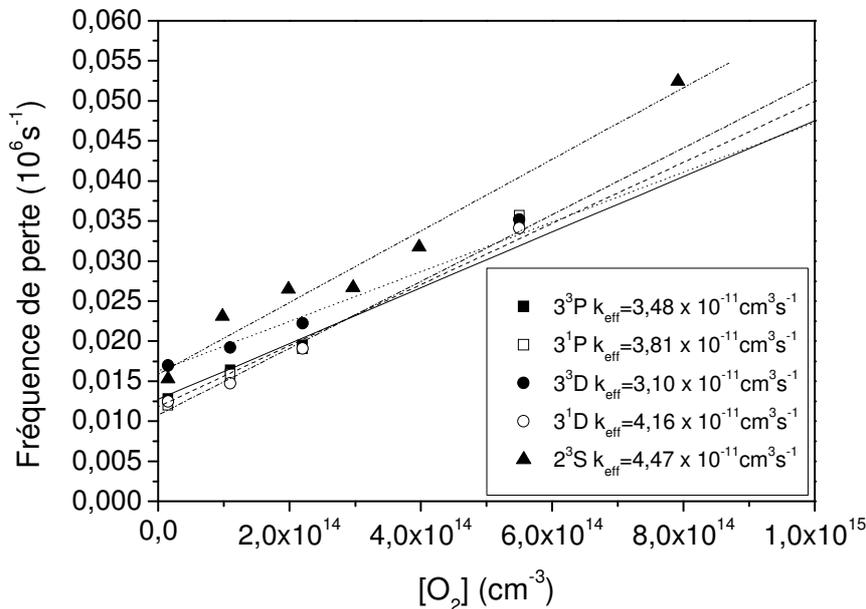


Figure 16 - Tracé de Stern-Volmer (équivalent de la Figure 15) pour l'impureté oxygène permettant le calcul des constantes cinétiques effectives. Débit d'hélium de 2760 Ncm³/min (états radiatifs) et de 4140 Ncm³/min (état métastable) et puissance incidente de 300 W.

Influence de l'azote sur le comportement de la post-décharge

Considérons à présent le cas où l'impureté est de l'azote (Figure 17). Le comportement de la post-décharge est beaucoup plus affecté qu'avec de l'oxygène. On observe que dès que l'on introduit au moins 32 ppm d'azote, la diminution de la concentration du métastable He(2³S) en post-décharge est beaucoup plus rapide, notamment lorsqu'on la compare à celle observée avec O₂. De plus, la décroissance temporelle de la concentration de He(2³S) ne suit plus une loi exponentielle. Il en résulte que le calcul d'une constante cinétique effective dans ce cas est plus délicat même si nous l'avons effectué pour essayer d'en déduire les phénomènes importants qui en découlent. La durée de vie de He(2³S) en post-décharge diminue avec l'augmentation de la concentration de N₂. La Figure 18 présente les fréquences de perte calculées à partir de la Figure 17 dans un tracé de Stern-Volmer ainsi que les constantes cinétiques effectives qui s'en déduisent. Probablement, seule la première pente traduit l'influence effective de l'azote, la deuxième pente étant plus probablement liée au temps caractéristique de la décroissance en puissance du générateur

de micro-ondes (voir Figure 17). La constante effective calculée (de l'ordre de $2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) est alors approximativement un ordre de grandeur supérieure à celle calculée dans le cas où l'impureté était l'oxygène (de l'ordre de $4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$).

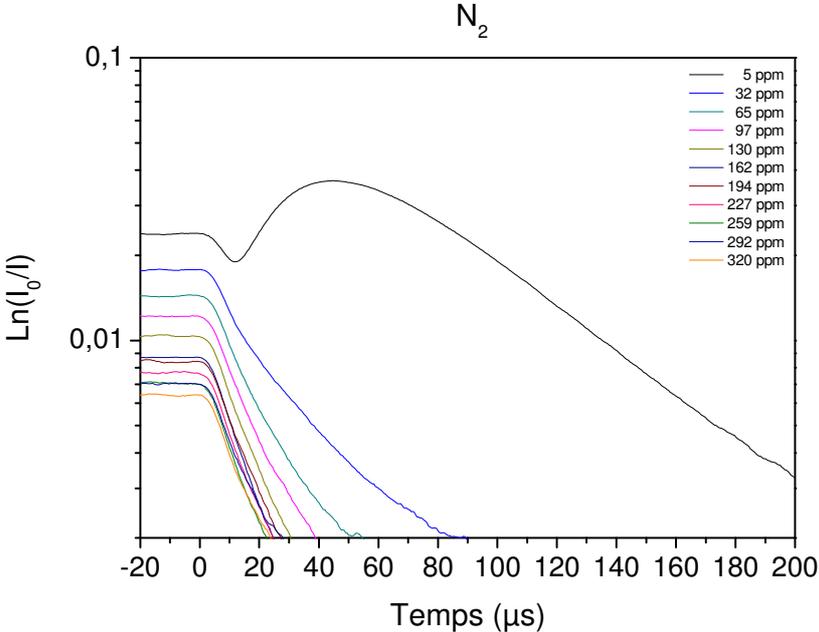


Figure 17 - Suivi de la concentration du métastable He(2³S) dans la post-décharge temporelle pour différentes concentrations en N₂. Débit d'hélium de 4140 Ncm³/min et puissance incidente de 300 W.

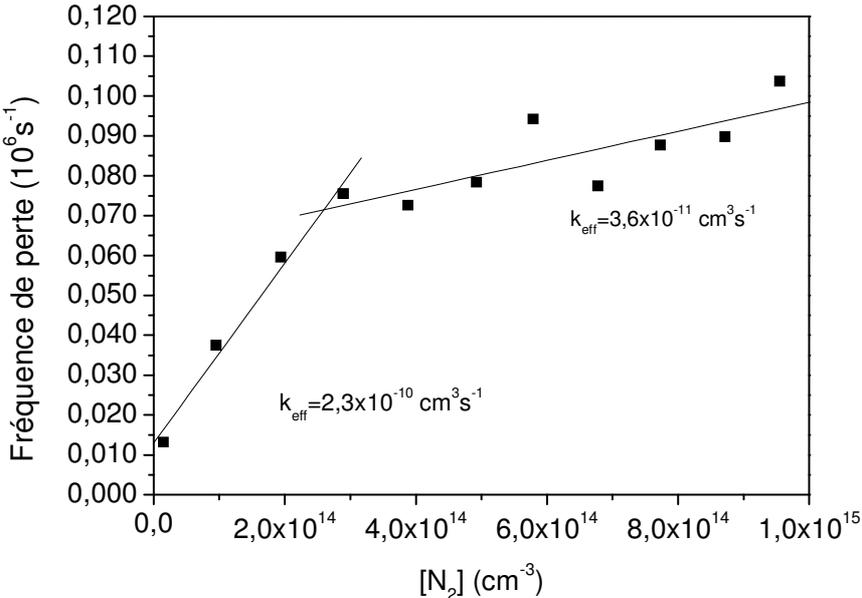


Figure 18 - Tracé de Stern-Volmer pour l'impureté azote permettant le calcul des constantes cinétiques effectives. Débit de 4140 Ncm³/min et puissance incidente de 300 W.

Influence de l'hydrogène sur le comportement de la post-décharge

Quand l'impureté est de l'hydrogène (Figure 19), le temps caractéristique de la décroissance de la concentration du métastable He(2^3S), et donc leur fréquence de perte, restent pratiquement constants. Aussi est-il possible d'affirmer que l'hydrogène n'intervient pas de façon marquée dans les processus en post-décharge. La Figure 20 présente l'évolution de la fréquence de perte en fonction de la concentration en H₂ dans un tracé de Stern-Volmer. Deux pentes différentes sont obtenues. La première, pratiquement nulle ($k_{\text{eff}}=1,3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$), résulte du parallélisme des décroissances observées de la concentration de He(2^3S) en post-décharge. La deuxième pente semble représenter un autre processus qui apparaît pour les concentrations d'hydrogène plus élevées.

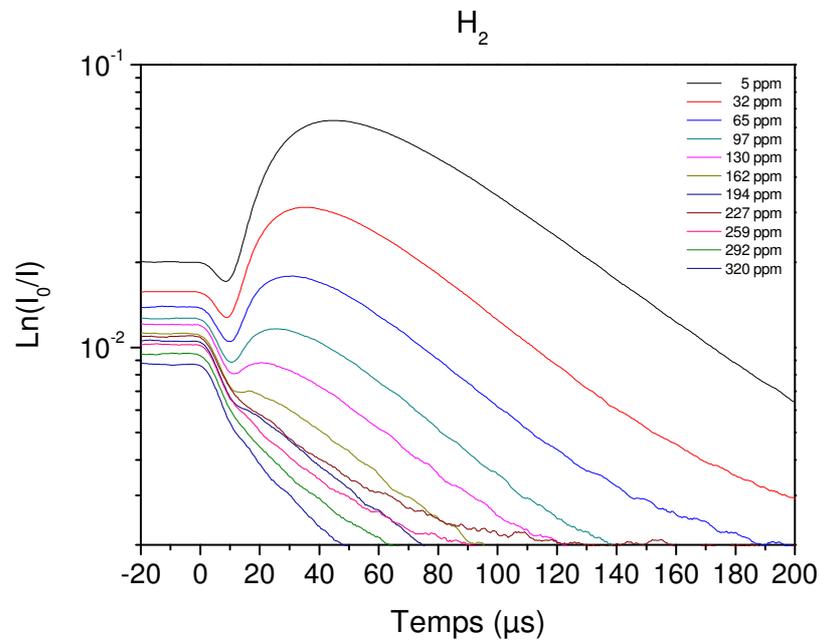


Figure 19 - Suivi de la concentration du métastable He(2^3S) dans la post-décharge temporelle pour différentes concentrations en H₂. Débit d'hélium de 4140 Ncm³/min et puissance incidente de 300 W.

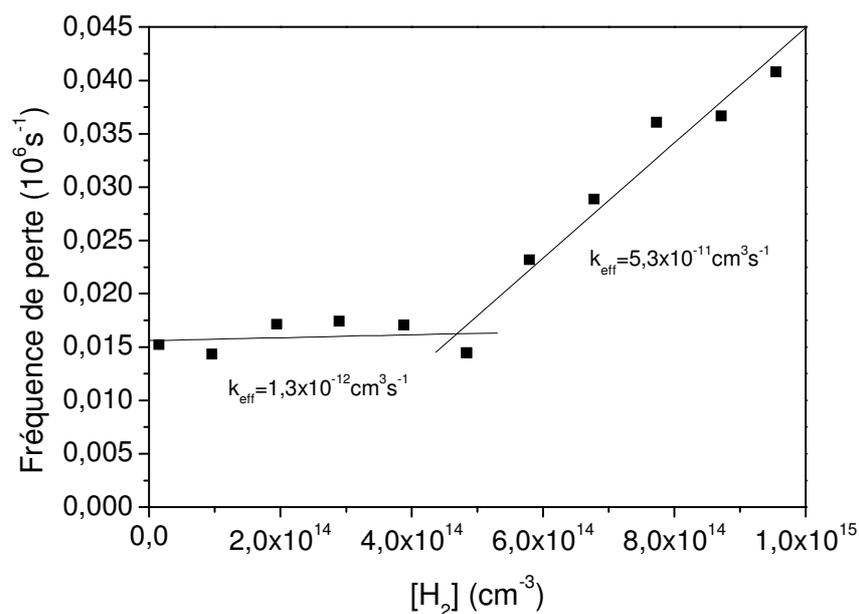


Figure 20 - Tracé de Stern-Volmer pour l'impureté azote permettant le calcul des constantes cinétiques effectives. Débit de 4140 Ncm³/min et puissance incidente de 300 W.

Influence de l'argon sur le comportement de la post-décharge

La Figure 21 présente l'évolution de la concentration du métastable He(2³S) dans le cas où l'impureté introduite est de l'argon. Le comportement dans ce cas est semblable à celui présenté pour l'hydrogène, les décroissances à différentes concentrations en Ar étant plutôt parallèles. Néanmoins, l'argon a une influence plus marquée que l'hydrogène sur la post-décharge. La décroissance de la concentration de He(2³S) dans ce cas n'est pas bien représentée par une exponentielle.

La Figure 22 montre le tracé de Stern-Volmer dans le cas de l'argon. Comme pour l'hydrogène, deux pentes sont observées. La première présente une constante cinétique négative que l'on considérera comme nulle.

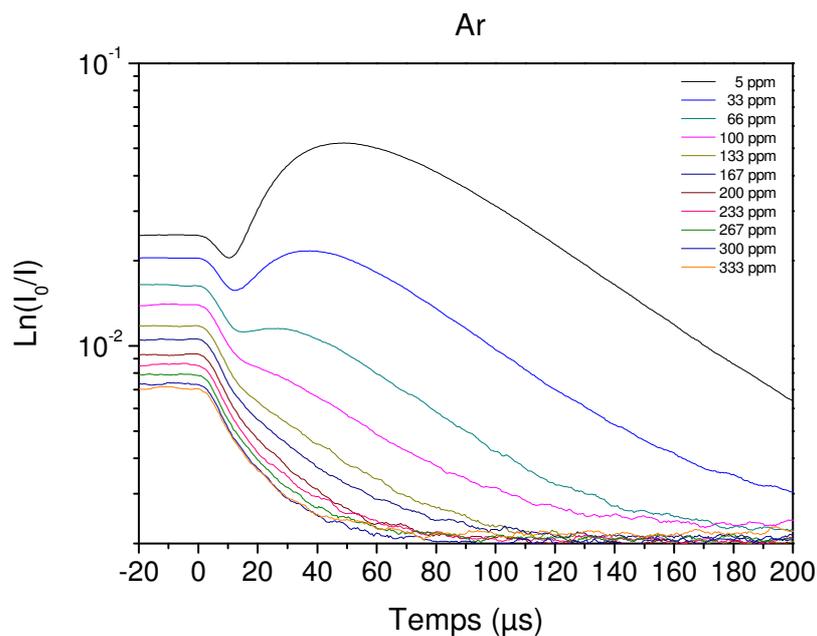


Figure 21 - Suivi de la concentration du métastable 2^3S de l'hélium dans la post-décharge temporelle pour différentes concentrations en Ar. Débit d'hélium de $4140 \text{ Ncm}^3/\text{min}$ et puissance incidente de 300 W .

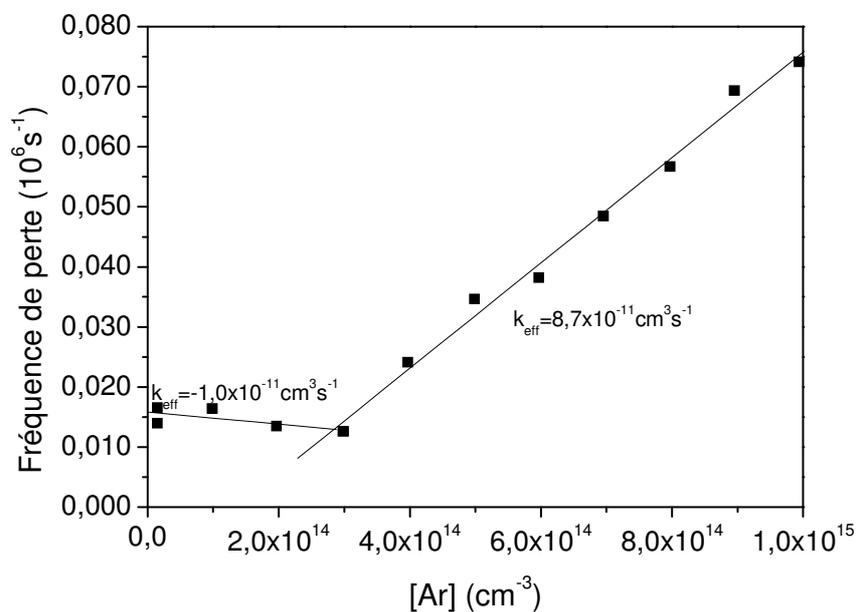


Figure 22 - Tracé de Stern-Volmer pour l'impureté argon permettant le calcul des constantes cinétiques effectives. Débit de $4140 \text{ Ncm}^3/\text{min}$ et puissance incidente de 300 W .

La deuxième pente doit représenter un deuxième processus cinétique qui ne devient majoritaire que pour les concentrations d'argon supérieures à $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

La Figure 23 permet la comparaison entre les concentrations de He(2^3S) mesurées juste avant la coupure du plasma. Cette figure montre qu'il existe une incertitude assez forte sur les mesures, notamment à faible concentration en impureté. En effet, il conviendrait que quelque soit l'impureté, la concentration du métastable converge vers une même valeur à concentration en impureté nulle. Or ce n'est pas le cas. Si l'on compare la Figure 23 à la Figure 6, le comportement observé n'est pas strictement le même en ce sens que, dans le cas où le plasma est pulsé, il n'existe pas de maximum de concentration de l'état métastable à de faibles concentrations en impureté. Ainsi, soit ce maximum n'existe pas, soit la précision sur les mesures ne permet pas d'affirmer qu'il existe. Par ailleurs, deux évolutions assez distinctes apparaissent, l'une pour l'hydrogène et l'oxygène d'une part et l'autre pour l'azote et l'argon d'autre part.

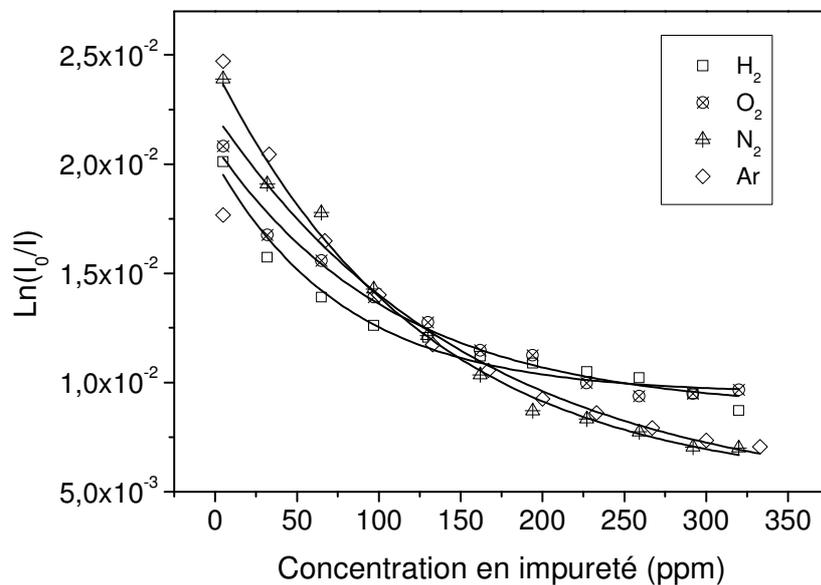


Figure 23 - Comparaison des valeurs du plateau avant la coupure de la décharge pulsée pour différentes concentrations et natures des impuretés. Débit d'hélium de 4140 Ncm³/min et puissance incidente de 300 W. Les barres d'erreur ne sont pas représentées pour une meilleure lisibilité.

Le tableau 1 résume l'ensemble des résultats issus des tracés de Stern-Volmer pour les différentes impuretés étudiées.

Tableau 1 - Récapitulatif des constantes cinétiques effectives calculées.

Impureté	État sondé	k_{eff} calculé (1 ^{ère} pente)	k_{eff} calculé (2 ^{ème} pente)
O ₂	He(3 ³ P)	$3,5 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	2 ^{ème} pente inexistante
	He(3 ¹ P)	$3,8 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	
	He(3 ³ D)	$3,1 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	
	He(3 ¹ D)	$4,2 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	
	He(2 ³ S)	$4,5 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	
N ₂	He(2 ³ S)	$2,3 \times 10^{-10} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	$3,6 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
H ₂	He(2 ³ S)	$1,3 \times 10^{-12} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	$5,3 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
Ar	He(2 ³ S)	$\sim 0 \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	$8,7 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$

Discussion

En décharge comme en post-décharge, les impuretés peuvent interagir avec les états excités de l'hélium selon différents processus. Ces processus et leurs importances respectives sont à présent abordés.

L'interaction d'une impureté X avec le métastable He* :



se produit avec une constante cinétique variant de $0,3$ à $5 \times 10^{-10} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ (entre 300 et 900 K) (Tableau 2). Si l'on compare ces valeurs à la constante effective issue du tracé de Stern-Volmer, on observe que cette dernière est pratiquement un ordre de grandeur inférieure aux deux premières. Il semble donc que même le métastable He(2³S) soit effectivement recréé en permanence dans la seconde phase de décroissance exponentielle de la post-décharge de manière à ralentir la cinétique qui serait imposée par la seule réaction (G), c'est-à-dire sans terme source pour la création de ce métastable.

Tableau 2 - Constantes cinétiques des réactions de He* avec différentes impuretés.

Réaction	X	Constante cinétique ($10^{-10} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$)	Constante cinétique ($10^{-30} \text{cm}^6 \text{s}^{-1}$)	Réf.	
He* + X → produits	N ₂	0,6 à 3(300 à 900 K) 0,75 (±30%)		[25] [26]	
	Ar	0,6 à 3(300 à 900 K) 0,69 (±30%)		[25] [26]	
	H ₂	0,3 à 2(300 à 900 K) 0,38 (±30%)		[25] [27]	
	O ₂	3 à 5(300 à 900 K) 1,9 (±30%)		[25] [27]	
	O	4,3 à 5,8 (500 à 3000 K)		[28]	
	H ₂ O	7,8 (±30%)		[27]	
He* + X + He → produits	N ₂	0,087	Équivalent deux corps pour [He]= $3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$	[26]	
	Ar	0,006		0,2±0,4	[29]
	H ₂	0,036		1,2±0,3	[27]
	O ₂	0,096		3,1±1,2	[27]
	H ₂ O	0,57		19±15	[27]

L'interaction de l'impureté avec le métastable dimère (Tableau 3):



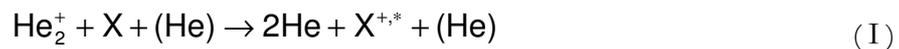
présente une constante cinétique, dans la cas de O_2 , de $1,0 \times 10^{-10} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ et une dépendance en température inconnue [30]. Cette dépendance peut très certainement être négligée dans nos conditions de décharge si l'on suppose que la concentration du métastable dimère est faible.

Tableau 3 - Constantes cinétiques des réactions de He_2^* avec différentes impuretés.

Réaction	X	Constante cinétique ($10^{-10} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$)	Constante cinétique ($10^{-30} \text{cm}^6 \text{s}^{-1}$)	Réf.
$\text{He}_2^* + \text{X} \rightarrow \text{produits}$	N_2	3,0 ($\pm 30\%$)		[31]
	Ar	3,1 ($\pm 30\%$)		[31]
		1,5 ($\pm 30\%$)		[32]
$\text{He}_2^* + \text{X} + \text{He} \rightarrow \text{produits}$	Ar	0,072	2,4 \pm 0,8	[32]

Si l'on compare à présent les constantes du Tableau 1 avec celles des différents processus évoqués, on observe que les valeurs des constantes cinétiques mesurées sont au moins un ordre de grandeur inférieur aux valeurs proposées dans la littérature scientifique pour presque toutes les réactions des espèces étudiées avec les impuretés introduites. Seule la réaction de He^* avec N_2 présente une constante cinétique proche de la constante de réaction mesurée. On conclut donc que ce que l'on observe dans la post-décharge est le résultat d'un bilan entre création et perte de ces états. On peut légitimement penser que la présence d'impureté doit principalement intervenir dans la post-décharge par le biais des processus impliquant des particules chargées. En effet, nous avons montré précédemment que la recombinaison des ions et des électrons étaient à l'origine de la création des métastables. Il s'ensuit qu'il faut aussi tenir compte de l'influence des impuretés sur les ions et les électrons pour rendre compte du comportement des métastables, les premiers pouvant agir sur le terme source des seconds. C'est cet aspect que nous allons à présent étudier.

Le transfert de charge à partir de l'ion atomique comme de l'ion dimère est un processus qui peut être très efficace (Tableau 4) :



Les constantes cinétiques à deux corps de ces deux processus dans le cas de l'oxygène par exemple, sont de $\sim 1,0 \times 10^{-9} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ [30] tandis que la réaction à trois corps du premier processus peut être négligée.

Tableau 4 - Constantes cinétiques des réactions de He₂⁺ et He⁺ avec différentes impuretés.

Réaction	X	Constante cinétique (10 ⁻¹⁰ cm ³ s ⁻¹)		Constante cinétique (10 ⁻³⁰ cm ⁶ s ⁻¹)	Réf.
He₂⁺ + X → produits	N ₂	11 (±30%)			[33]
	Ar	2,2 (±30%)			[33]
	H ₂	4,1 (±30%)			[34]
	O ₂	10 (±30%)			[34]
	H ₂ O	8 (±40%)			[34]
He₂⁺ + X + He → produits	N ₂	0,48	Équivalent deux corps pour [He]=3x10 ¹⁸ cm ⁻³	16±3	[33]
	Ar	0,72		24±6	[33]
	H ₂	0,27		9±5	[34]
	O ₂	1,05		35±10	[34]
	H ₂ O	3,6		120±25	[34]
He⁺ + X → produits	N ₂	16			[35]
		17			[36]
	Ar	<10 ⁻³			[36]
	H ₂	10 ⁻³			[35]
		<10 ⁻³			[36]
	O ₂	11			[35]
		15			[36]

Enfin, dans le cas spécifique de l'oxygène, il faut considérer l'attachement électronique :



Ce processus d'attachement à trois corps a lieu avec des électrons de faible énergie (typiquement 0,1 eV) et présente une constante cinétique de 4,9 x 10⁻³⁰ cm⁶s⁻¹ à 300 K [37]. Comme la concentration en oxygène est faible, le troisième corps à considérer est plus probablement l'hélium. Toutefois, dans cette situation, la constante cinétique est divisée par 100 [37] et ce processus est alors négligeable.

L'attachement dissociatif :



doit alors être pris en compte. En fait, à 300 K ce processus a une section efficace de 2,0 x 10⁻¹⁸ cm² à 6 eV [38] avec un seuil à 4 eV. À température plus élevée, cette réaction peut avoir lieu avec des électrons de plus faible énergie.

Dans la décharge, l'oxygène comme les autres impuretés d'ailleurs, peut encore être excité par impact électronique, refroidissant la fonction de distribution des électrons. Pour de fortes concentrations (au-delà de 1%), ce mécanisme devient prépondérant de telle façon que les concentrations des états excités de l'hélium sont très fortement réduites.

Comparons à présent ces constantes cinétiques à celles déduites des tracés de Stern-Volmer. En calculant une constante cinétique équivalente à deux corps pour les processus à trois corps, dans les conditions de plasma retenues ([He]=3x10¹⁸ cm⁻³), on peut facilement établir que les interactions

impuretés ions à trois corps sont négligeables. Le cas des impuretés Ar et H₂, lesquelles s'avèrent n'avoir aucune influence sur la proche post-décharge ($k_{\text{eff}} \sim 0$), donne des indices quant au rôle des impuretés sur la relaxation du plasma. Si l'on compare la différence existant entre les constantes cinétiques des processus d'interaction entre les impuretés et les ions dimères et atomiques de l'hélium, on observe que pour O₂ et N₂ les constantes sont très proches que ce soit avec l'ion dimère ou avec l'ion atomique. En revanche, pour H₂ et Ar, une différence très marquée existe entre les constantes cinétiques des processus d'interaction avec l'ion dimère ou avec l'ion atomique, la constante pour l'ion dimère étant supérieure d'au moins trois ordres de grandeur à celle pour l'ion atomique. Par ailleurs, le rapport entre les constantes de réaction de O₂ et N₂ et celles de H₂ et Ar pour l'ion dimère est peu élevé (de 2 à 5 fois environ) mais il est considérable pour l'ion atomique (de l'ordre de 10⁴). Il semble donc assez logique d'expliquer les différences de comportement de ces impuretés en post-décharge par leur interaction avec l'ion He⁺. Il apparaît donc que l'ion atomique serait certainement l'ion majoritaire dans nos plasmas et serait aussi responsable du comportement observé de la lointaine post-décharge.

En conclusion, c'est probablement le transfert de charge qui est le processus le plus important pour expliquer à la fois le décalage de la position du maximum d'intensité mesuré par compteur de photon et la variation de la pente de la deuxième décroissance exponentielle observée lorsque des impuretés connues sont introduites en quantité contrôlée dans la post-décharge.

Cas où la puissance est variable

Comme cela a été fait pour quantifier l'influence des impuretés, nous avons également mesuré en émission et en absorption l'influence de la puissance en plasma pulsé en l'absence d'impuretés, l'influence de ces dernières n'ayant pas encore été mesurée. L'intérêt de ces mesures, nous allons le voir, réside en ce qu'une modification de la puissance absorbée produit une évolution dans le plasma comparable à celle qui serait produite par une modification de la concentration en impuretés.

La Figure 24 fournit à différentes puissances le suivi de l'intensité de la raie d'émission à 587,6 nm de la transition He(3³D - 2³P), par comptage de photons. Le suivi de la « concentration » du métastable He(2³S) par absorption laser à 1082,909 nm (3¹S₁ - 3¹P₀) est rapporté Figure 25.

En émission, on observe que la position du maximum local dans la post-décharge se décale dans le temps, comme indiqué Figure 24, et que le rapport entre les intensités du pic et du plateau augmente aussi. On observe encore que la dernière étape de la post-décharge suit une loi

exponentielle et que le temps caractéristique augmente avec la puissance (Figure 26). Comme nous l'avons observé dans l'étude sur l'addition d'impuretés, les temps caractéristiques de la post-décharge mesurés pour le métastable et pour les états émissifs sont très proches.

L'augmentation de la puissance augmente en général la température électronique et, par conséquent, la concentration électronique dans la décharge. Ainsi, si l'on ne considère que la recombinaison à deux électrons, on doit prendre en compte plusieurs aspects pour expliquer l'augmentation du temps caractéristique de la post-décharge.

La température du gaz (T_g) ne varie que faiblement entre 240 et 1200 W (cf Figure 9) et nous la supposons constante dans ce raisonnement. La concentration électronique ne varie probablement que peu dans la mesure où l'augmentation de la puissance absorbée agit principalement sur le volume du plasma (cf Figure 2) et qu'à 1200 W, on n'observe toujours pas d'élargissement Stark. Ainsi, le seul facteur qui pourrait expliquer l'augmentation du temps caractéristique serait une augmentation de la température électronique (T_e) dans la post-décharge puisque la constante de recombinaison à deux électrons varie en $T_e^{-4,5}$.

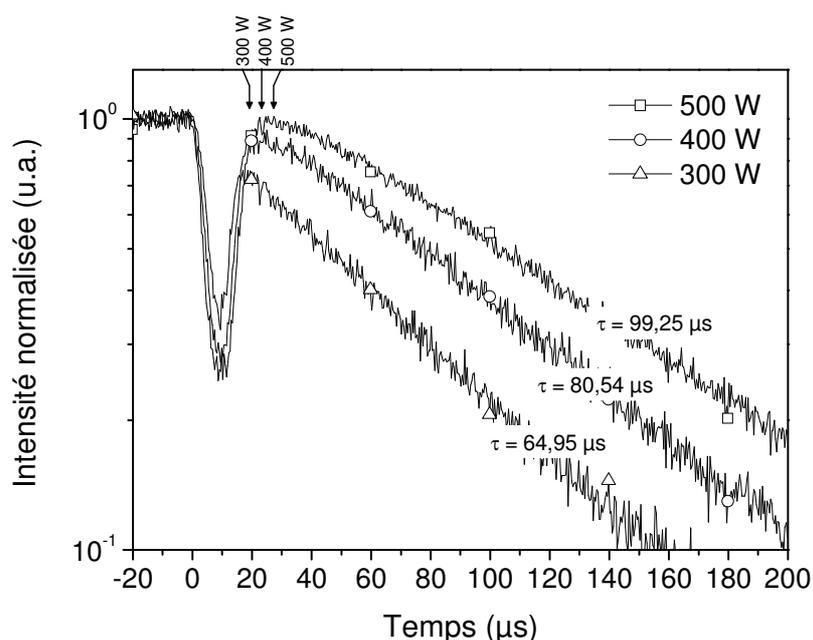


Figure 24 - Évolution de la raie à 587,6 nm – He(3^3D-2^3P) dans la post-décharge temporelle pour trois puissances différentes. Débit d'hélium de 2760 Ncm³/min. Les flèches indiquent la position du maximum d'émission en post-décharge.

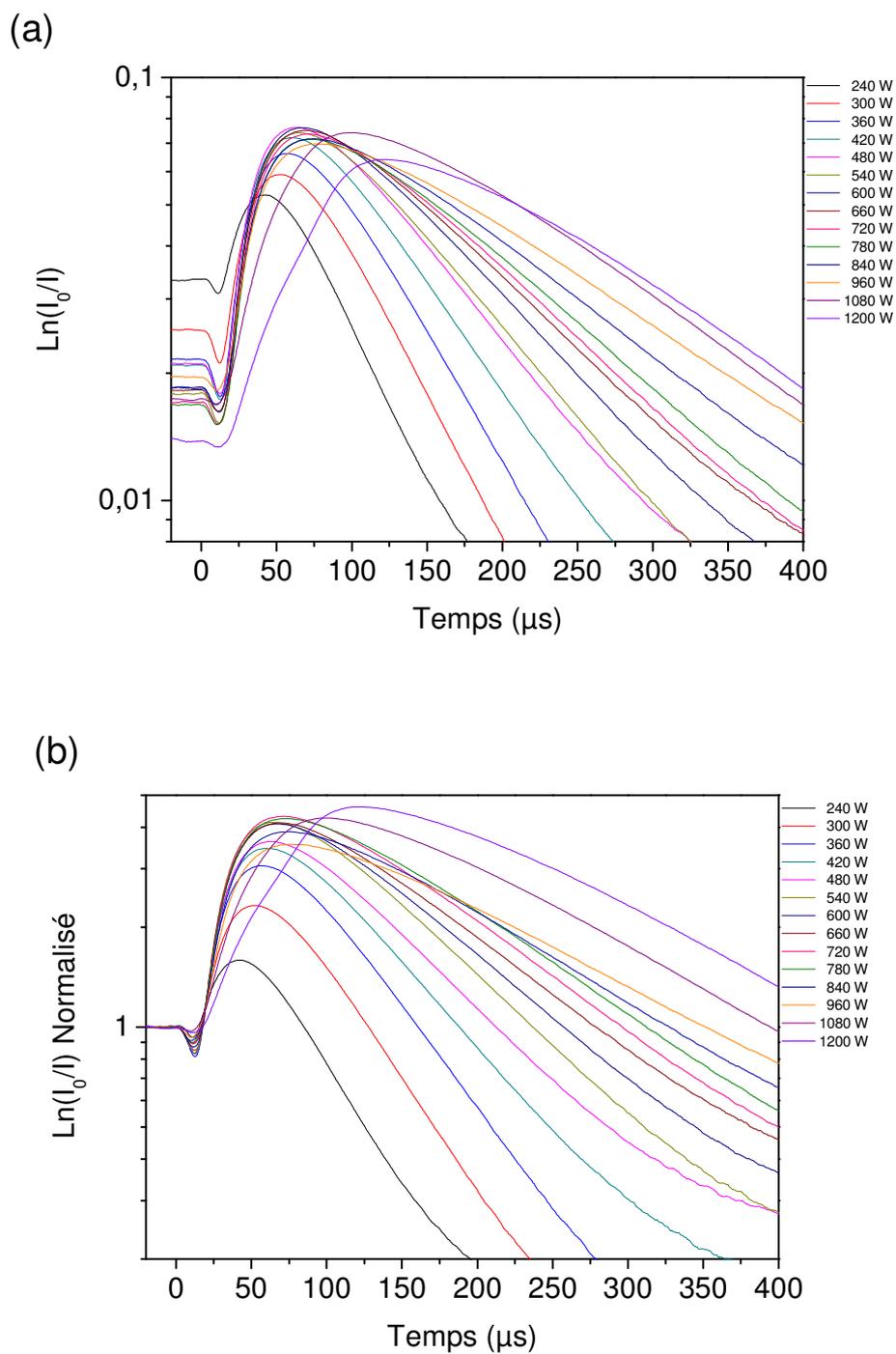


Figure 25 - (a) Suivi de $\text{Ln}(I_0/I)$ (absorption sur $\text{He}(2^3\text{S})$) dans la post-décharge temporelle d'hélium pur pour différentes puissances. (b) Mêmes résultats que (a) mais normalisés par rapport à la valeur du plateau avant coupure. Débit d'hélium de $4140 \text{ Ncm}^3/\text{min}$.

La Figure 25 montre que l'augmentation de la puissance accroît la durée de la post-décharge et modifie également la pente de la seconde décroissance exponentielle. Lorsqu'on augmente la puissance, la quantité totale d'ions augmente, ce qui induit une plus forte absorption par les

métastables dans la post-décharge. On observe ici qu'une augmentation de la puissance absorbée produit une évolution dans le plasma comparable à celle qui serait produite par une diminution de la concentration en impuretés.

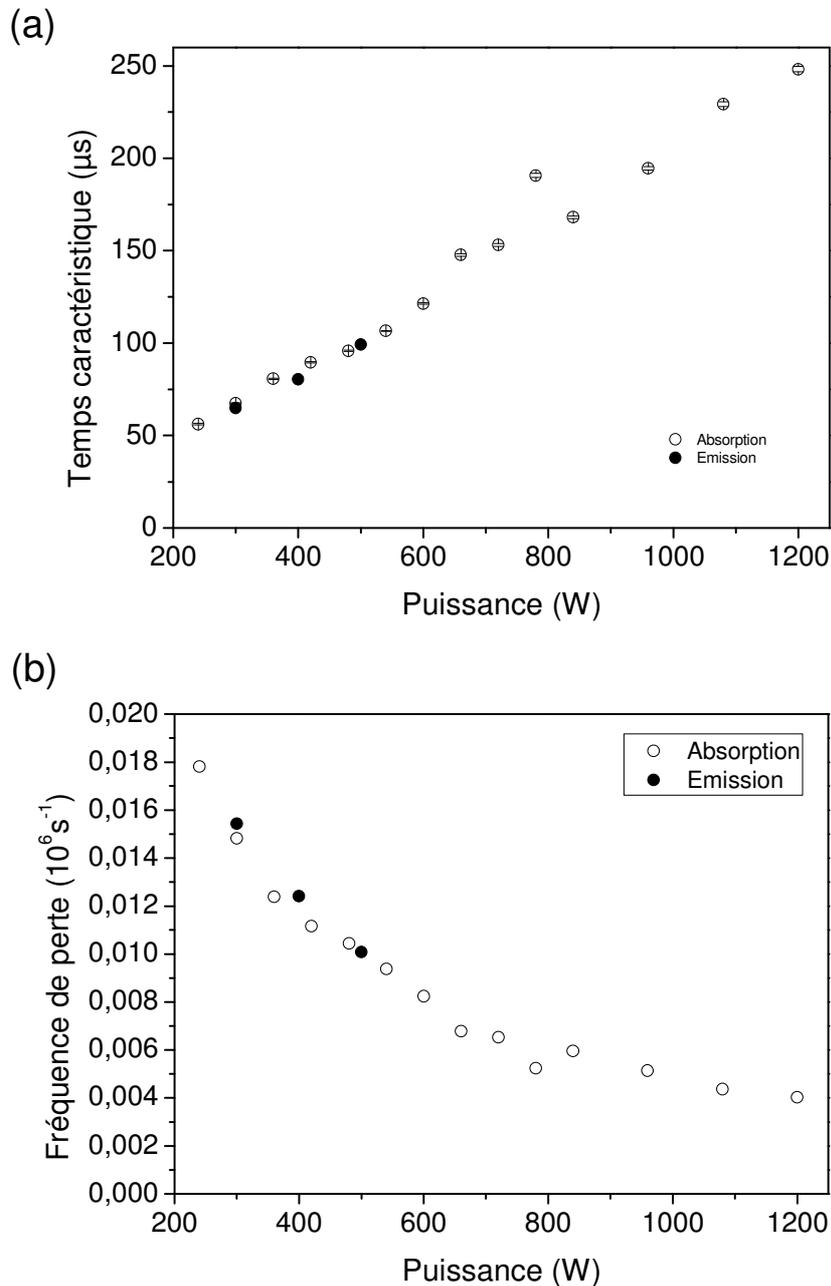


Figure 26 - (a) Évolution du temps caractéristique de la post-décharge en fonction de puissance et (b) fréquence de perte en fonction de la puissance. Résultats obtenus à partir de ceux fournis Figure 24 (en émission) et Figure 25 (en absorption). Débit d'hélium de 2760 Ncm³/min (en émission) et de 4140 Ncm³/min (en absorption) et puissance incidente de 300 W.

Comme cela a déjà été décrit, le maximum d'absorption dans la post-décharge se décale vers des temps plus longs pour des puissances plus élevées. Cela pourrait être expliqué par une

température électronique plus élevée dans la décharge, nécessitant un temps plus long pour atteindre le maximum de conversion des ions en métastables. En effet, pour que la recombinaison puisse être rapide, la température électronique doit être faible (la constante cinétique de recombinaison est proportionnelle à $T_e^{-4,5}$).

La Figure 27 fournit l'évolution de la concentration en He(2^3S) juste avant la coupure du plasma. Comme dans le cas d'un plasma continu, la « concentration » du métastable diminue avec l'augmentation de la puissance. La comparaison entre les valeurs en continu et en pulsé n'est possible que si la température ne varie pas trop avec la puissance, ce qui est approximativement le cas dans nos expériences. On retrouve donc les mêmes évolutions, même si, précisons-le de nouveau, les mesures d'absorption sont relatives à la post-décharge spatiale du plasma d'hélium et non au plasma d'hélium lui-même.

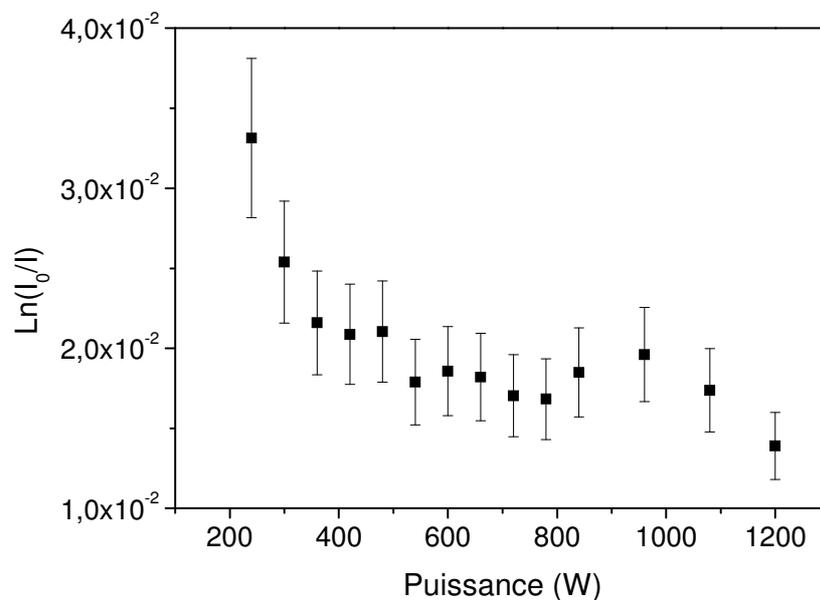


Figure 27 - Valeur du plateau avant la coupure de la décharge temporelle d'hélium pur pour différentes puissances. Débit d'hélium de 4140 Ncm³/min.

En conclusion, il s'avère qu'une augmentation de la puissance absorbée produit une évolution dans le plasma comparable à celle qui serait produite par une diminution de la concentration en impuretés.

Conclusion

Grâce aux mesures d'absorption et d'émission dans la décharge et dans la post-décharge temporelle, il a été possible de mieux comprendre les principaux mécanismes par lesquels de faibles concentrations en impuretés agissent sur les plasmas d'hélium à la pression atmosphérique en cavité micro-ondes.

Dans cette étude, l'influence des impuretés sur le volume et la température du gaz a été quantifiée. À faible concentration les impuretés n'affectent pas le volume du plasma. À relativement haute concentration (> 3000 ppm, en générale) les impuretés provoquent une réduction du volume du plasma. Cette réduction de volume augmente la densité de puissance dans le plasma et en conséquence sa température.

L'influence de différentes impuretés sur la concentration de l'état $\text{He}(2^3\text{S})$ dans la décharge et post-décharge d'hélium a également été quantifiée. Nous avons montré que seulement 300 ppm d'impuretés modifient de façon non négligeable la concentration de cette espèce dans la décharge et dans la post-décharge. Les résultats en post-décharge indiquent que l'ion atomique serait l'ion majoritaire à des températures voisines de 2500 K, étant probablement l'espèce à l'origine du métastable $\text{He}(2^3\text{S})$.

Références

- [1] R P CARDOSO, T BELMONTE, G HENRION et N SADEGHI, « Influence of trace oxygen on He(2^3S) density in a He-O₂ microwave discharge at atmospheric pressure : behavior of the time afterglow », J. Phys. D: Appl. Phys. 39(2006) 4178-4185.
- [2] R P CARDOSO, T BELMONTE, P KERAVEC, F KOSIOR et G HENRION, « Influence of impurities on the temperature of an atmospheric helium plasma in microwave resonant cavity », J. Phys. D: Appl. Phys. 40(2007) 1394-1400.
- [3] X YUAN et L L RAJA « Computational study of capacitively coupled high-pressure glow discharges in helium », IEEE Trans. Plasma Sci. 31(2003) 495-503
- [4] Yu B GOLUBOVSKII, V A MAIOROV, J BEHNKE et J F BEHNKE, « Modelling of the homogeneous barrier discharge in helium at atmospheric pressure », J. Phys. D : Appl. Phys. 36(2003) 39-49.
- [5] X YUAN et L L RAJA, « Role of trace impurities in large-volume noble gas atmospheric-pressure glow discharges », Appl. Phys. Lett. 81(2002) 814-816.
- [6] P ZHANG et U KORTSHAGEN, « Two-dimensional numerical study of atmospheric pressure glows in helium with impurities », J. Phys. D: Appl. Phys. 39(2006) 153-163.
- [7] Y WANG et D WANG, « Influence of impurities on the uniform atmospheric-pressure discharge in helium », Phys. Plasmas 12(2005) 23503 (5pages).
- [8] M MORAVEJ, X YANG, G R NOWLING, J P CHANG et R F HICKS, « Physics of high-pressure helium and argon radio-frequency plasmas », J. Appl. Phys. 96(2004) 7011-7017.
- [9] G NERSISYAN, T MORROW et W G GRAHAM, « Measurements of helium metastable density in an atmospheric pressure glow discharge », Appl. Phys. Lett. 85(2004) 1487-1489.
- [10] C ANDERSON, M HUR, P ZHANG, L MANGOLINI et U KORTSHAGEN, « Two-dimensional space-time-resolved emission spectroscopy on atmospheric pressure glows in helium with impurities », J. Appl. Phys. 96(2004) 1835-1839.
- [11] O MOTRET, C HIBERT, S PELLERIN et J M POUVESLE, « Rotational temperature measurements in atmospheric pulsed dielectric barrier discharge - gas

- temperature and molecular fraction effects », *J. Phys. D: Appl. Phys.* 33(2000) 1493-1498.
- [12] Y KABOUZI, M D CALZADA, M MOISAN, K C TRAN et C TRASSY, « Radial contraction of microwave-sustained plasma columns at atmospheric pressure », *J. Appl. Phys.* 91(2002) 1008-1019.
- [13] E CASTAÑOS-MARTINEZ, Y KABOUZI, K MAKASHEVA et M MOISAN, « Modeling of microwave-sustained plasmas at atmospheric pressure with application to discharge contraction », *Phys. Rev. E* 70(2004) 066405 (12 pages).
- [14] J JONKERS, L I M SELEN, J A M van der MULLEN, E A H TIMMERMANS et D C SCHRAM, « Steep plasma gradients studied with spatially resolved Thomson scattering measurements », *Plasma Source Sci. Technol.* 6(1997) 533-539.
- [15] Encyclopédie des gaz – Air liquide, disponible en ligne à l'adresse internet suivante : <http://encyclopedia.airliquide.com>.
- [16] D E BROWN, S M GEORGE, C HUANG, E K L WONG, K B RIDER, R SCOTT SMITH et B D KAY, « H₂O Condensation Coefficient and Refractive Index for Vapor-Deposited Ice from Molecular Beam and Optical Interference Measurements », *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 4988-4995.
- [17] A RICARD, Ph DÉCOMPS et F MASSINES, « Kinetics of radiative species in helium pulsed discharge at atmospheric pressure », *Surface and Coatings Technology* 112(1999) 1-4.
- [18] J B BIRKS, « Excimers », *Rep. Prog. Phys.* 38(1975) 903-974.
- [19] G NERSISYAN, T MORROW et W GRAHAM, « Measurements of helium metastable density in an atmospheric pressure glow discharge », *Appl. Phys. Lett.* 85(2004) 1487-1489.
- [20] K TACHIBANA, Y KISHIMOTO et O SAKAI, « Measurement of metastable He*(2³S₁) density in dielectric barrier discharges with two different configurations operating at around atmospheric pressure », *J. Appl. Phys.* 97(2005) 123301 (7 pages).
- [21] J JONKERS, M van de SANDE, A SOLA, A GAMERO, A RODERO et J van der MULLEN, « The role of molecular rare gas ions in plasmas operated at atmospheric pressure », *Plasma Source Sci. Technol.* 12(2003) 464-474.
- [22] J M POUVESLE, A BOUCHOULE et J STEVEFELT, « Modeling of charge transfer afterglow excited by intense electrical discharge in high pressure helium nitrogen mixtures », *J. Chem. Phys.* 77(1982) 817-825.

- [23] R DELOCHE, P MONCHICOURT, M CHERET et F LAMBERT, « High-pressure helium afterglow at room temperature », *Phys. Rev. A* 13(1976) 1140-1176.
- [24] B W WALSH, « Low-velocity flows through plasmas », *J. Phys. D: Appl. Phys.* 5(1972) 310-313.
- [25] W LINDINGER, A L SHMELTEKOPF et F C FEHSENFELD, « Temperature dependence of de-excitation rate constants of He(2^3S) by Ne, Ar, Xe, H₂, N₂, O₂, NH₃, and CO₂ », *J. Chem. Phys.* 61(1974) 2890-2895.
- [26] F W LEE et C B COLLINS, « Measurement of the rate coefficients for the bimolecular and termolecular de-excitation reaction of He(2^3S) with Ne, Ar, N₂, CO, CO₂ and CH₄^{*} », *J. Chem. Phys.* 65(1976) 5189-5197.
- [27] C B COLLINS et F W LEE, « Measurement of the rate coefficients for the bimolecular and termolecular de-excitation reaction of He(2^3S) with selected atomic and molecular species », *J. Chem. Phys.* 70(1979) 1275-1285.
- [28] K L BELL, A DALGANO et A E KINGSTON, « Penning ionization by metastable helium atoms », *J. Phys. B : At. Mol. Phys.* 1(1968) 18-22.
- [29] J M POUVESLE, R VILADROSA, O MOTRET, J SEVEFELT et C B COLLINS, « Reactions of He(2^3S) with argon at atmospheric pressure », *J. Chem. Phys.* 85(1986) 2338-2340.
- [30] S V KVITOV, B N LOMAKIN, V R SLOV'EV, A A SUNARCHIN, M G TIKHONOV et N V CHERKASSKII, « Relaxation of a Low-Temperature Helium Plasma Produced by a Pulsed Electron Beam in a Large-Volume Chamber », *Plasma Phys. Rep.* 22(1996) 1032-1043.
- [31] F W LEE et C B COLLINS, « Measurement of the rate coefficients for the de-excitation reaction of He₂($^3\Sigma_u$) metastables with Ne, Ar, N₂, CO, CO₂ and CH₄^{*} », *J. Chem. Phys.* 67(1977) 2798-2802.
- [32] F W LEE, C B COLLINS, L C PITCHFORD et R DELOCHE, « Pressure dependence of the reaction of He₂($^3\Sigma_u$) metastables molecules with Ar », *J. Chem. Phys.* 68(1978) 3025-3027.
- [33] F W LEE, C B COLLINS et R A WALLER, « Measurement of the rate coefficient for the bimolecular and termolecular charge transfer reaction of He₂⁺ with Ne, Ar, N₂, CO, CO₂ and CH₄^{*} », *J. Chem. Phys.* 65(1976) 1605-1615.

- [34] C B COLLINS et F W LEE, « Measurement of the rate coefficients for the bimolecular and termolecular ion-molecule reactions of He_2^+ with selected atomic and molecular species », J. Chem. Phys. 68(1978) 1391-1401.
- [35] A RICARD, « Reactive plasmas », Société Française du vide Paris (1996).
- [36] F C FEHSENFELD, A L SCHMELTEKOPF, P D GOLDAN, H I SCHIFF et E E FERGUSON, « Thermal energy ion-neutral reaction rates. I. Some reactions of helium Ions », J. Chem. Phys. 44(1966) 4087-4094.
- [37] L M CHAIN, A V PHELPS et M A BIONDI, « Measurements of the Attachment of Low-Energy Electrons to Oxygen Molecules », Phys. Rev. 128(1962) 219-230.
- [38] S KAJITA, S USHIRODA et Y KONDO, « Influence of the dissociation process of oxygen on the electron swarm parameters in oxygen », J. Appl. Phys. 67(1990) 4015-4023.

Chapitre 6

DÉPÔT DE COUCHES MINCES DE SiO_x PAR RPECVD¹ À LA PRESSION ATMOSPHÉRIQUE

Introduction

L'utilisation des plasmas à la pression atmosphérique pour le dépôt chimique en phase vapeur est une technique prometteuse car l'installation de ce procédé de dépôt sur des lignes de production est simple. Cette caractéristique a motivé également des études pour d'autres applications en traitements de surfaces, tels que le nettoyage des surfaces [1] et la fonctionnalisation des surfaces [2]. L'utilisation de molécules organométalliques comme précurseur peut être avantageuse. En utilisant des tels composés, il est possible de déposer aussi bien des films céramiques que des films polymériques en jouant sur la quantité d'oxygène introduite dans le plasma. L'hexamethyldisiloxane (HMDSO - $\text{Si}_2\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}$) est un composé organosilicié relativement stable, peu toxique et facile à manipuler [3]. Il est également très étudié dans les procédés PECVD sous vide et son comportement dans les décharges contenant de l'oxygène commence à être bien connu. Pour ces raisons, il a été choisi dans cette étude.

À la pression atmosphérique, différentes technologies permettent la réalisation des dépôts de films minces de SiO_x . Une décharge à barrière diélectrique (DBD) en mode filamentaire a été employée par Schmidt-Szalowski *et al.* [3], d'autres auteurs ayant préféré une DBD en mode décharge lumineuse [4]-[6]. D'autres procédés basés sur une source micro-ondes [7] ou radio-fréquence [8] ont aussi été étudiés dans le même but. Dans cette étude, on s'intéressera au dépôt de films de silice dans une post-décharge micro-ondes à la pression atmosphérique.

L'objectif ici est de présenter les premiers résultats concernant la caractérisation des films réalisés par ce procédé en utilisant l'HMDSO comme précurseur du silicium. Différents paramètres peuvent influencer les caractéristiques du film déposé. On s'intéressera particulièrement à la concentration en HMDSO injectée dans la post-décharge. Quelques résultats concernant le rôle de la puissance micro-ondes, la concentration en oxygène dans la décharge et la température du substrat seront aussi discutés.

¹ Remote Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition ou Dépôt Chimique en Phase Vapeur Assisté par une Post-décharge.

Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est représenté schématiquement Figure 1. Il s'agit du système présenté dans le chapitre 3 mais disposant d'un support pour les substrats. Le système de gaz est constitué de deux lignes indépendantes. La première sert au transport du mélange vers la décharge et la deuxième à l'injection du précurseur dans la post-décharge. Le mélange de la décharge est composé d'argon et d'oxygène. Le choix de l'argon plutôt que de l'hélium résulte de considérations industrielles, le premier étant beaucoup moins cher que le second. Le débit total de la décharge a été fixé à 5 litres normaux par minute et la concentration maximale en oxygène a été choisie égale à 0,6%. Dans ces conditions, le plasma est filamentaire.

Dans la ligne d'amenée du précurseur, le débit d'HMDSO (pureté 98 %) est contrôlé par le débit de gaz porteur passant à travers un bulleur contenant le précurseur. La température du précurseur est contrôlée à 0°C de telle façon à avoir une tension de vapeur d'HMDSO constante de 1340 Pa. Le débit maximum passant par le bulleur est de 30 centimètres cubes normaux par minute. Dans ces conditions, le débit d'HMDSO est calculé en supposant que le gaz porteur est saturé en HMDSO. Afin de contrôler indépendamment la vitesse d'injection et la concentration en HMDSO injectée dans la post-décharge, un débit additionnel d'argon est ajouté au flux du bulleur avant l'entrée de l'injecteur (voir Figure 1). Le débit total injecté dans la post-décharge a été fixé à 1,4 litres normaux par minutes et la concentration maximale d'HMDSO dans le flux d'injection a été de 391 ppm. Ce mélange est maintenu à 70°C environ par un cordon chauffant entre la sortie du bulleur et la zone d'injection en post-décharge de manière à éviter toute condensation dans la ligne.

Le mélange HMDSO + argon est injecté dans la post-décharge par le biais d'un anneau injecteur de même diamètre que le tube à décharge. L'anneau dispose de huit trous de 9 mm séparés de 45°. Le support d'échantillon est placé à 15 mm de l'injecteur et la distance entre l'injecteur et le centre de la décharge est de 100 mm. De manière à éviter l'influence de l'atmosphère extérieure et afin de guider l'écoulement de la post-décharge, un tube de 40 mm de diamètre, en silice fondue, touchant l'extrémité de l'anneau injecteur, est placé autour du porte-substrat.

Les substrats ont été réalisés en inox 304L avec un état de finition poli miroir (polissage au diamant 3 µm). Sans contrôle externe, la température des échantillons atteint ~240 °C uniquement par l'échauffement dû au plasma. Le temps de traitement pour toutes les expériences a été fixé à 30 min.

Les échantillons ont été caractérisés par microscopie optique, microscopie électronique à balayage (MEB), diffraction des rayons X (DRX) et spectrométrie de masse des atomes neutres secondaires (SMNS).

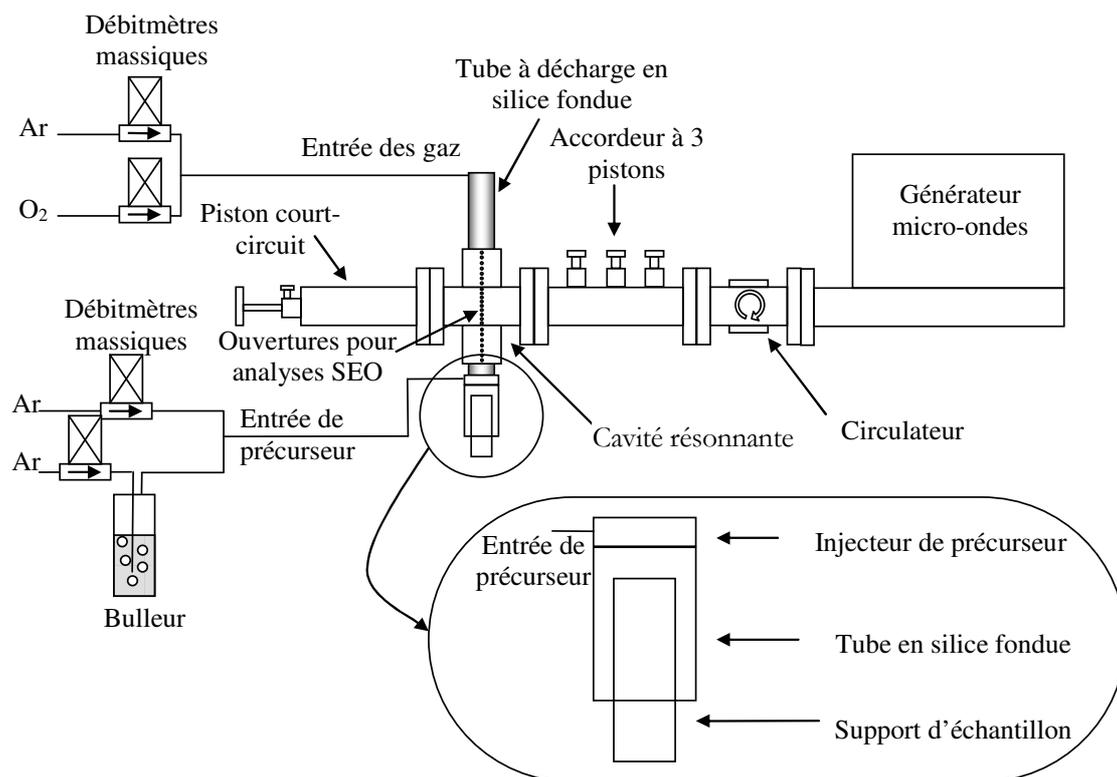


Figure 1 - Représentation schématique du dispositif expérimental.

Résultats et discussions

Pour toutes les conditions étudiées, les films déposés sont apparemment transparents. La transparence des films a été confirmée par des revêtements réalisés sur des substrats en verre. Les analyses DRX sur des films plus épais, réalisés spécialement pour ses analyses, ont permis de conclure que les films déposés étaient amorphes.

Des analyses de surface par MEB ont été effectuées pour étudier l'évolution de la topographie de surface avec les différents paramètres. Une évolution typique de la topographie de surface est présentée Figure 2. Cette figure met en évidence la présence de particules de quelques dizaines de nanomètres incorporées au film. La concentration et la taille des particules augmentent avec la concentration en HMDSO dans la post-décharge. Le même comportement a pu être observé avec l'augmentation de la concentration en O_2 ou de la puissance micro-ondes. Si l'un de ces paramètres est trop élevé, un dépôt de poudres se produit. Cela indique que les réactions en volume ont un rôle important dans notre procédé. En effet, si l'on augmente la concentration en oxygène ou la puissance micro-ondes, la concentration en espèces actives, notamment les atomes d'oxygène, dans la post-décharge augmente aussi probablement. De même, une augmentation de la concentration en HMDSO implique une plus grande sursaturation en phase gazeuse. Par

conséquent, ces paramètres jouent sur la cinétique de réaction. Néanmoins si cette cinétique est trop élevée, la formation de poudres en phase gazeuse induit une déplétion des espèces contenant du silicium avant qu'elles puissent atteindre la surface du substrat.

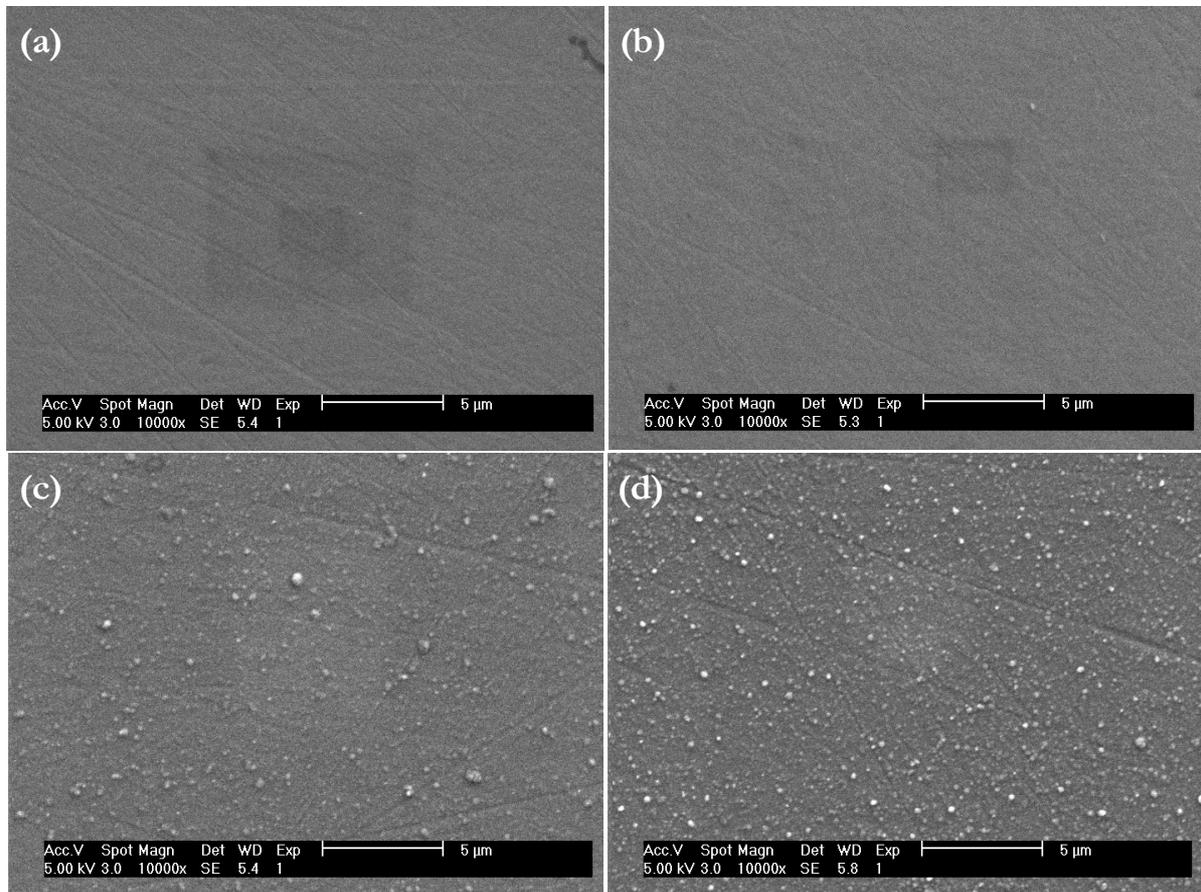


Figure 2 - Micrographies MEB montrant l'évolution de la topographie de la surface avec la concentration en HMDSO. Puissance micro-ondes : 150 W ; flux dans la décharge : 5 Nl/min (Ar-0,2% O₂) ; flux de l'injecteur : 1,4 Nl/min ; concentration en HMDSO (ppm) : (a) 65, (b) 130, (c) 261 et (d) 391.

La composition des films a été étudiée par EDX. Les éléments détectés sont le silicium, l'oxygène et dans certains cas le carbone. Les éléments du substrat ont aussi été détectés car l'épaisseur des couches déposées est inférieure à la profondeur de pénétration des électrons (zone d'interaction) pendant l'analyse.

Le profil de concentration des films et les mesures d'épaisseur ont été réalisés par des analyses SMNS. Les épaisseurs des couches ont été mesurées par profilométrie des cratères d'analyse SMNS. La Figure 3 montre l'évolution de l'épaisseur du film déposé avec la concentration en HMDSO. On observe une tendance à la saturation pour les concentrations d'HMDSO les plus élevées. Cette saturation est attribuée à la consommation d'espèces actives ou à la formation de poudre en phase gazeuse. Cette évolution apparaît clairement sur la Figure 2. La même tendance est

également observée lorsque l'on fait varier la concentration en oxygène ou la puissance micro-ondes. Cependant, dans ces deux derniers cas, seule la formation de poudres en volume limite la cinétique de dépôt.

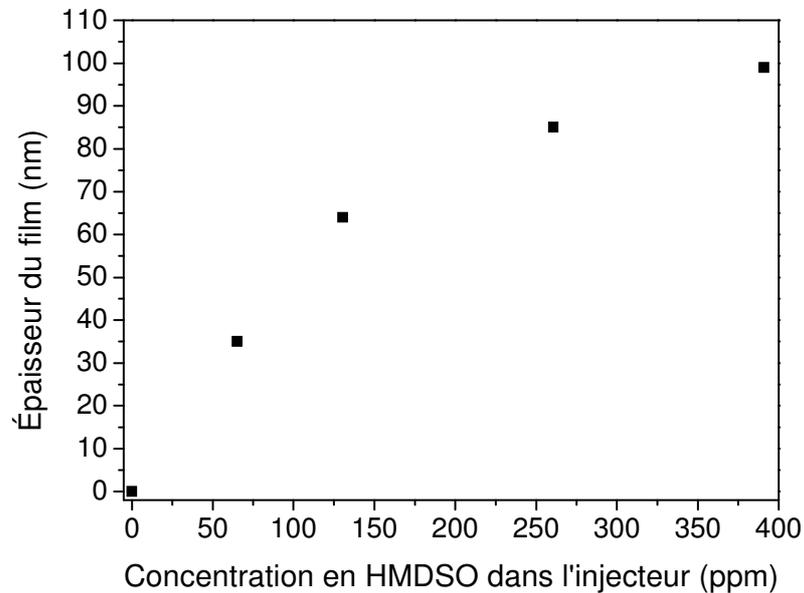


Figure 3 - Évolution de l'épaisseur du film avec la concentration en HMDSO. Mêmes conditions expérimentales que celles fournies Figure 2.

Les analyses SMNS ont montré que les couches déposées sont composées de SiO_2 avec des concentrations en carbone pouvant varier de 0 à 10 at. % selon les conditions expérimentales. Quelques exemples de profils SMNS sont présentés Figure 4. Les valeurs de concentration mesurées en extrême surface ne doivent pas être considérées car elles tiennent compte de la contamination laissée pendant la manipulation des échantillons.

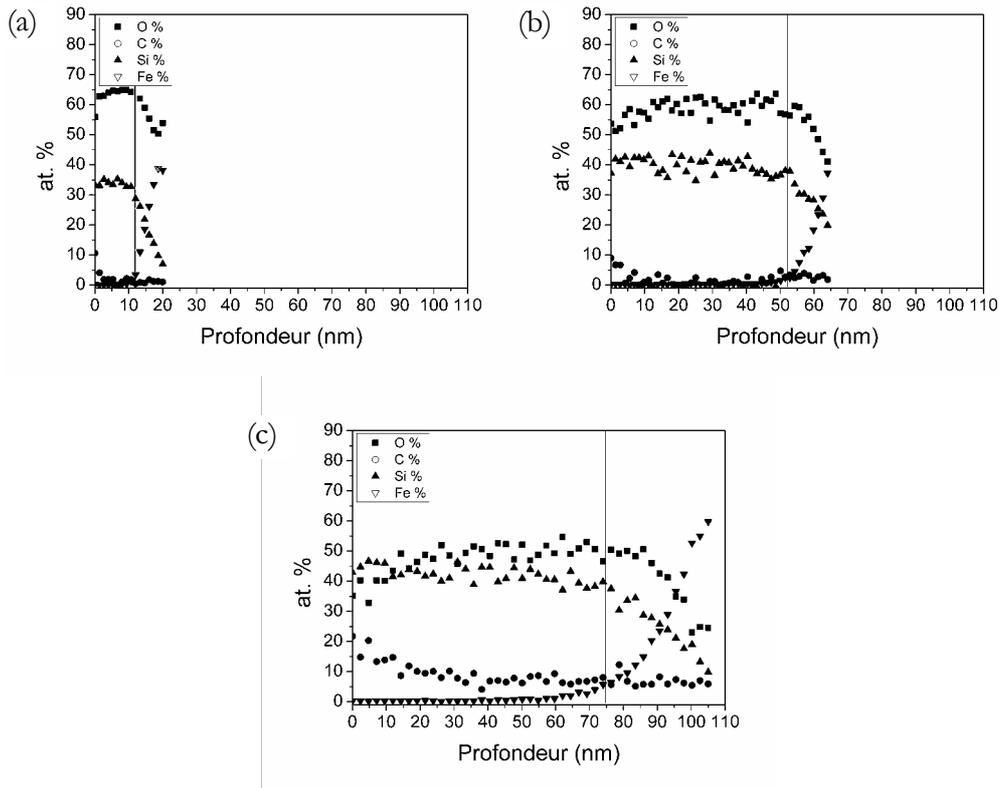


Figure 4 - Évolution des profils SMNS avec la température du substrat. Puissance micro-ondes : 150 W ; flux dans la décharge : 5 Nl/min (Ar-0,2% O₂) ; flux dans l'injecteur : 1,4 Nl/min ; concentration en HMDSO : 391 ppm ; température du substrat : (a) 573 K, (b) 483 K, (c) 303 K.

La concentration en carbone des films varie avec la température du substrat, la concentration en HMDSO et la concentration en O₂ (Figure 4). Il a été observé que la concentration en carbone est d'autant plus élevée que la concentration en HMDSO est élevée. La concentration en carbone des films est aussi plus élevée lorsque la température ou la concentration en O₂ est faible. Cela confirme l'influence des réactions en volume. Cependant, la variation de la concentration en carbone avec la température suggère aussi une influence des réactions de surface. Cette variation pourrait aussi être due aux phénomènes d'adsorption/désorption des molécules carbonées en surface comme cela est proposé par [9].

L'augmentation de la température engendre aussi une réduction de la vitesse de dépôt. Le même comportement a été observé par [9] et a été attribué aux espèces intermédiaires du précurseur organique et aux phénomènes d'adsorption/désorption des réactants en surface. Un autre phénomène qui pourrait jouer un rôle important est la diffusion thermique (effet Soret). Par cet effet les particules lourdes diffusent en direction des surfaces froides, expliquant la réduction des vitesses de dépôt lorsque la température est élevée.

En tenant compte de la distance entre l'injecteur et l'échantillon et de la vitesse d'écoulement en post-décharge, on peut estimer que le temps de séjour moyen est de 80 ms environ pour les molécules d'HMDSO. Cette valeur est très élevée par rapport aux temps de réaction chimique. Il paraît donc très probable que dans notre procédé, l'HMDSO réagit d'abord en volume et que les produits de ces réactions donnent un intermédiaire de réaction qui permet la croissance des films.

La vitesse de croissance des films varie entre 1 et 10 nm/min. À température constante, la vitesse la plus élevée a été obtenue pour des plasmas contenant les concentrations les plus élevées en oxygène, soit 0,6 %. À concentration constante d'oxygène, la plus faible vitesse de croissance a été obtenue pour la température de substrat la plus élevée (773 K). Ces vitesses de croissance sont comparables aux valeurs présentées dans les références [4]-[6] en décharge lumineuse à pression atmosphérique. Ces valeurs sont aussi comparables avec les résultats collationnés par Baron [10] pour différents procédés de dépôt à basse pression. Pourtant, ces valeurs sont un ordre de grandeur inférieures aux valeurs présentées par Pfuch et Cihar [7]. Cette différence peut être attribuée aux phénomènes de transport et aux réactions en volume qui dépendent entre autres de la géométrie du réacteur.

Conclusions

Nous avons démontré qu'il est possible de déposer des films de SiO_x en utilisant un plasma micro-ondes en cavité résonnante à la pression atmosphérique. Les principales conclusions résultant de ce travail sont les suivantes :

- pour toutes les conditions étudiées, la formation de poudres en volume a été le facteur limitant du procédé ;
- la concentration en HMDSO, la puissance micro-ondes, la concentration en oxygène et la température du substrat sont des paramètres clés du procédé ;
- la concentration en carbone du film peut être contrôlée entre 0 et 10 at. % par modification des principaux paramètres du procédé ;
- l'importance des réactions en volume et des phénomènes de transport a été mise en évidence.

On peut espérer à présent, en appliquant les résultats des travaux de [11] qui ont été présentés au chapitre 2 améliorer de façon significative les rendements de dépôt.

L'identification des produits des réactions en volume pourrait aussi aider dans la compréhension du procédé de dépôt. Ces études sont actuellement en préparation.

Références

- [1] S J SCOTT, C C FIGGURES et D G DIXON, « Dielectric barrier discharge processing of aerospace materials », *Plasma Sources Sci. Technol.* 13(2004) 461-465.
- [2] R FOEST, E KINDEL, A OHL, M STIEBER et K D WELTMANN, « Non-thermal atmospheric pressure discharges for surface modification », *Plasma Phys. Control. Fusion* 47(2005) B525-B536.
- [3] K SCHMIDT-SZALOWSKI, Z RŻANEK-BOROCH, J SENTEK, Z RYMUZA, Z KUSZNIEREWICZ et M MISIAK, « Thin films deposition from hexamethyldisiloxane and hexamethyldisilazane under dielectric-barrier discharge (DBD) conditions », *Plasmas and Polymers* 5(2000) 173-190.
- [4] R FOEST, F ADLER, F SIGENEGER et M SCHMIDT, « Study of an atmospheric pressure glow discharge (APG) for thin film deposition », *Surf. Coat. Technol.* 163-164(2003) 323-330.
- [5] S MARTIN, F MASSINES, N GHERARDI et C JIMENEZ, « Atmospheric pressure PE-CVD of silicon based coatings using a glow dielectric barrier discharge », *Surf. Coat. Technol.* 177-178(2004) 693-698.
- [6] Y SAWADA, S OGAWA et M KOGOMA, « Synthesis of plasma-polymerized tetraethoxysilane and hexamethyldisiloxane films prepared by atmospheric pressure glow discharge », *J. Phys. D: Appl. Phys.* 28(1995) 1661-1669.
- [7] A PFUCH et R CIHAR, « Deposition of SiO_x thin films by microwave induced plasma CVD at atmospheric pressure », *Surf. Coat. Technol.* 183(2004) 134-140.
- [8] G R NOWLING, M YAJIMA, S E BABAYAN, M MORAVEJ, X YANG, W HOFFMAN et R F HICKS, « Chamberless plasma deposition of glass coatings on plastic », *Plasma Sources Sci. Technol.* 14(2005) 477-487.
- [9] C S PAI et C P CHANG, « Downstream microwave plasma-enhanced chemical vapour deposition of oxide using tetraethoxysilane », *J. Appl. Phys.* 68(1990) 793-801.
- [10] A R BARRON, « CVD of SiO₂ and related material: an overview » *Adv. Mater. Opt. Electron.* 6(1996) 101-114.
- [11] V HOPFE et D W SHEEL, « Atmospheric-Pressure PECVD Coating and Plasma Chemical Etching for Continuous Processing », *IEEE Trans. Plasma Sci.* 35(2007) 204-214.

Chapitre 7

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude des plasmas d'hélium générés en cavité micro-ondes à la pression atmosphérique et aux applications de ces plasmas en traitement de surfaces. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, la physique de ces décharges est loin d'être parfaitement connue. Actuellement, les données de base nécessaires à la compréhension de ces milieux sont restreintes à des gammes de température trop étroites et à des températures trop basses. Ces données ne sont donc pas directement utilisables dans nos conditions expérimentales. D'autre part, en raison des forts gradients de composition et donc de propriétés, les méthodes de mesure doivent permettre d'atteindre de fortes résolutions. En ce qui concerne l'application de ces plasmas, peu de développements ont été conduits jusqu'à maintenant et différentes applications possibles sont envisageables.

Nous avons développé des efforts importants pour mieux comprendre la physique de la décharge. Pour cela, nous avons développé un modèle collisionnel-radiatif 0-dimensionnel de la décharge et de la post-décharge d'hélium pur. Ce travail nous a permis de déterminer les processus dominants en décharge et à chaque étape de la post-décharge. Nous avons montré que le principal mécanisme de perte en décharge des électrons et des ions est la diffusion ambipolaire. Ce phénomène reste majoritaire dans les 5 premières microsecondes de la post-décharge, une fois que le générateur est coupé. Ensuite, nous avons montré que la recombinaison des ions devenait très importante et permettait de repeupler les états excités de l'hélium. Dans la dernière étape, les processus d'ionisation chimique entretiennent la lointaine post-décharge en créant des électrons chauds. Par comparaison des résultats du modèle avec les données expérimentales obtenues dans cette thèse, un jeu cohérent de sections efficaces et de constantes cinétiques valables à 2450 K a pu être obtenu.

L'influence de la nature et de la concentration des impuretés dans le plasma d'hélium a été étudiée expérimentalement. En mesurant les dimensions du plasma par analyse d'image, nous avons montré que le volume du plasma augmente avec l'augmentation de puissance et de la pureté de l'hélium. Par des mesures d'absorption, nous avons déterminé l'influence des impuretés sur la concentration du métastable $\text{He}(2^3\text{S})$, espèce fondamentale de la décharge. La concentration mesurée serait de l'ordre de 10^{11} cm^{-3} dans nos conditions expérimentales. La nature de l'impureté ne semble pas intervenir sur le comportement de la décharge, seule sa concentration semble jouer un rôle. L'addition de 300 ppm d'impureté dans la décharge produit une réduction de la

concentration du métastable d'un facteur 3. Nous avons montré par ces mêmes mesures que la concentration en $\text{He}(2^3\text{S})$ diminue avec l'augmentation de la puissance. Enfin, le rôle du transfert de charge a été clarifié à basse concentration en impureté.

Nous avons mesuré la température du gaz par la méthode du spectre rotationnel synthétique dans les différentes conditions étudiées. La température du gaz varie significativement lorsque la puissance varie sur une large gamme, de ~ 1800 K pour une puissance de 100 W à ~ 2800 K pour une puissance de 500 W. À puissance fixe, nous avons constaté que la température du gaz varie avec la concentration et la nature des impuretés. Nous avons mis en évidence que la variation de volume est l'un des facteurs responsables de la variation de la température du plasma lors de l'addition d'impuretés à une puissance fixe.

Nous avons également étudié l'influence des impuretés sur la post-décharge temporelle. Les techniques d'absorption par diode laser et de comptage de photons ont été employées. Nous avons pu constater que la post-décharge est influencée par la concentration en impureté dans l'hélium. Contrairement à la décharge, la nature de l'impureté joue un rôle important en post-décharge. Par une analyse des mesures de la concentration de $\text{He}(2^3\text{S})$ en post-décharge, il a été possible de montrer que l'ion majoritaire en post-décharge est très certainement l'ion atomique de l'hélium. Si cette hypothèse était confirmée, il en résulterait que l'ion atomique serait l'ion majoritaire en décharge également. La puissance aussi joue un rôle très important en post-décharge. Avec l'augmentation de la puissance, la post-décharge dure plus longtemps. Même si la concentration en $\text{He}(2^3\text{S})$ en décharge diminue avec l'augmentation de la puissance, en post-décharge la concentration en $\text{He}(2^3\text{S})$ augmente. Ceci résulte d'une concentration électronique plus élevée à forte puissance en raison de la conversion par recombinaison des ions en post-décharge vers l'état $\text{He}(2^3\text{S})$.

En ce qui concerne les applications, nous avons pu démontrer la faisabilité des procédés de dépôt de films minces de SiO_x en post-décharge à partir de l'organométallique hexaméthylsiloxane (HMDSO) et de nitruration du titane à haute température en utilisant des décharges micro-ondes en cavité résonnante à la pression atmosphérique. Pour les procédés étudiés, il a été possible de dégager les principaux paramètres jouant un rôle important sur le résultat du traitement. Dans le cas du procédé de dépôt de films de SiO_x à partir d'HMDSO, les paramètres clés du traitement sont la concentration en oxygène dans la décharge, la puissance dans la décharge et la concentration en HMDSO injecté en post-décharge et la température du substrat. Pour le procédé de nitruration du titane à haute température, le paramètre le plus important est la température de l'échantillon. Cependant, ces études méritent à présent des développements importants afin de pouvoir optimiser les traitements de surface réalisés.

Les résultats obtenus dans cette thèse, concernant la caractérisation et la modélisation du plasma, permettent d'envisager différents développements visant à une meilleure compréhension des phénomènes physiques de base dans les décharges d'hélium. Premièrement, le paramètre le plus important à mesurer serait la concentration électronique, résolue spatialement préférentiellement. Il semble évident que, pour améliorer significativement la compréhension de ces décharges, il faudrait que les prochaines études expérimentales emploient des méthodes de diagnostic disposant d'une résolution spatiale élevée ($\ll 1$ mm) de façon à avoir des mesures locales (obtenues par la méthode d'inversion d'Abel) et non moyennées dans l'espace, ce qui permettrait de mieux connaître les gradients et leur rôle dans ces plasmas.

Il est clair également qu'à la pression atmosphérique, l'hydrodynamique joue un rôle non négligeable sur le comportement de la décharge et probablement sur les processus de perte des espèces excitées. Ainsi, une étude hydrodynamique serait très intéressante pour améliorer notre compréhension de ces décharges.

La prochaine étape dans le développement et l'amélioration du modèle collisionnel-radiatif serait de simplifier au maximum le schéma cinétique de façon à obtenir des résultats cohérents avec des temps de calcul plus rapides, tout en conservant la physique du problème. Une fois cette étape franchie, il serait extrêmement important de développer un modèle 1D, voire 2D, incluant le transport et les variations spatiales de concentrations des espèces.

Concernant les applications de ces décharges au traitement des matériaux, nos études permettent d'envisager non seulement le développement des traitements testés mais aussi d'imaginer de nouveaux traitements.

Pour le dépôt de SiO_x en post-décharge, de multiples études peuvent être envisagées. Il pourrait être intéressant par exemple d'étudier le procédé en pulsant le plasma. En contrôlant la forme du pulse, on peut espérer contrôler la valeur moyenne de la concentration en espèces actives ainsi que la température moyenne du gaz, qui sont des paramètres importants pour ce procédé.

Pour les traitements de nitruration du titane à haute température, il serait important de modifier le réacteur de façon à limiter les pertes radiatives. Cela permettrait d'atteindre des températures plus élevées et d'augmenter à la fois la cinétique du traitement et le caractère monocristallin du nitrure de titane formé.

En ce qui concerne de nouvelles applications, connaissant le fonctionnement de nos décharges micro-ondes en cavité résonnante à la pression atmosphérique, il serait possible d'envisager différentes voies. Par exemple, on peut imaginer d'appliquer cette décharge à la production de poudres, au traitement de poudres, à la réduction d'oxydes, au frittage, aux différents

types de traitements thermochimiques, au traitement des gaz ou à la fonctionnalisation des surfaces. Il semblerait que les possibilités soient nombreuses et beaucoup reste à faire dans ce domaine.

Annexe A

SECTIONS EFFICACES DE COLLISION ÉLECTRON-NEUTRE POUR L'HÉLIUM ET COMPARAISON DES PARAMÈTRES DE TRANSPORT AVEC LES DONNÉES EXPÉRIMENTALES

Nous présentons ici le jeu de sections efficaces utilisé pour le modèle collisionnel radiatif qui a été développé au chapitre 4. Les valeurs des sections efficaces ont été choisies après une analyse bibliographique des résultats de la littérature, incluant les travaux les plus récents effectués en 2000 essentiellement et au-delà. A titre d'exemple, nous fournissons Figure 1 deux ensembles de données qui ont permis d'établir le choix des sections efficaces des deux processus considérés. A partir de ce jeu de sections efficaces, il est possible de résoudre l'équation de Boltzmann en appliquant l'hypothèse des gaz froids et de déterminer l'évolution des paramètres de transport de l'hélium.

On calcule les paramètres de transport à partir des expressions suivantes :

- L'énergie électronique moyenne :

$$\bar{\varepsilon} = \int \varepsilon^{3/2} f(\varepsilon) d\varepsilon$$

- Le coefficient d'ionisation :

$$\frac{\alpha_i}{N} = \sum_{ion\ proc} \sqrt{\frac{2e}{m_e}} \int \varepsilon f(\varepsilon) \sigma_i d\varepsilon$$

- La vitesse de dérive (m/s) :

$$v_d = \frac{\partial W_E / \partial t}{E}$$

où W_E (eV/m³/s) est la vitesse à laquelle l'énergie du champ électrique est cédée aux électrons.

- La mobilité électronique (V⁻¹m⁻¹s⁻¹):

$$\mu_e = -\frac{1}{3N} \sqrt{\frac{2e}{m_e}} \int \frac{\varepsilon}{\sigma_s^{eff}} \frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} d\varepsilon$$

Dans cette expression, σ_s^{eff} désigne la section efficace effective totale pour le transfert de quantité de mouvement. Il s'agit de la somme sur toutes les espèces i :

$$\sigma_s^{eff} = \sigma_s + \sum_{exc} \sigma_{exc} + \sum_{sup\ er-elas} \sigma_{sup\ er-elas} + \sum_{ion} \sigma_{ion}$$

Une autre manière de calculer cette grandeur est de diviser la vitesse de dérive par le champ réduit :

$$\mu_e = -\frac{v_d}{E/N}$$

- Le coefficient de diffusion électronique (m²s⁻¹) :

$$D_e = \frac{1}{3N} \sqrt{\frac{2e}{m_e}} \int \frac{\varepsilon}{\sigma_s^{eff}} f(\varepsilon) d\varepsilon$$

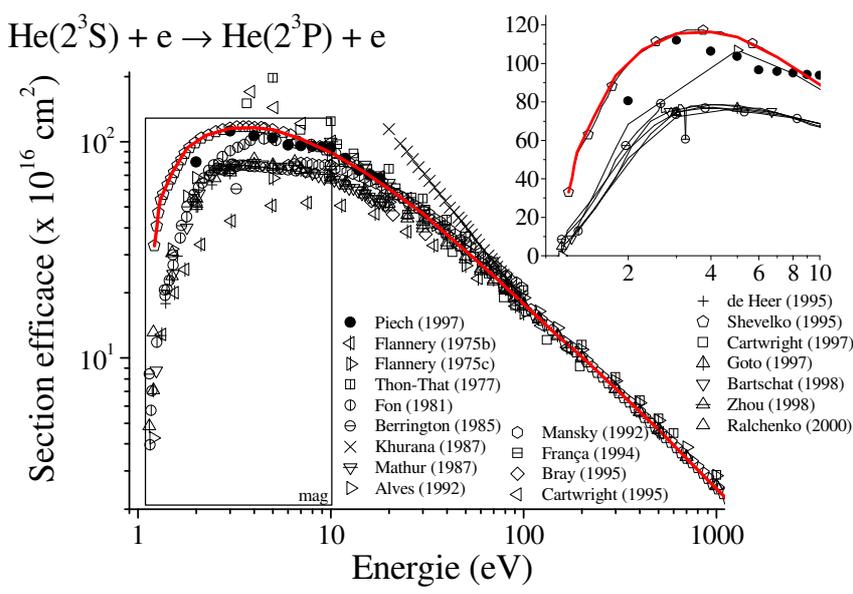
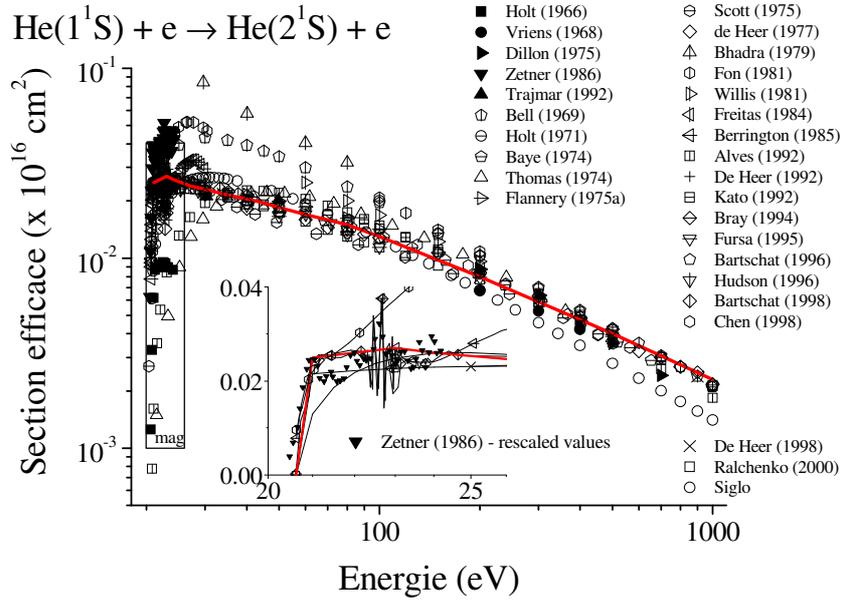


Figure 1 - Sections efficaces de collision de deux processus d'excitation.

On observe sur les Figures 2 à 6 un très bon accord entre les résultats et le calcul. Cela ne signifie pas que le jeu de sections efficaces proposé ici soit unique mais seulement qu'il permet de rendre convenablement compte des évolutions des paramètres de transport avec l'énergie. Dans le cas particulier du coefficient d'ionisation, remarquant que les valeurs de α/N à basse intensité de champ réduit sont largement inférieures à la mesure expérimentale. Nous avons procédé au même

calcul en introduisant cette fois 500 ppm d'oxygène à l'aide d'un jeu supplémentaire de sections efficaces relatives à l'oxygène. On observe alors un très bon accord. Ceci nous incline à penser que les mesures effectuées par Chanin¹ étaient affectées par la présence d'impuretés dont on connaît aujourd'hui l'importance dans les plasmas d'hélium.

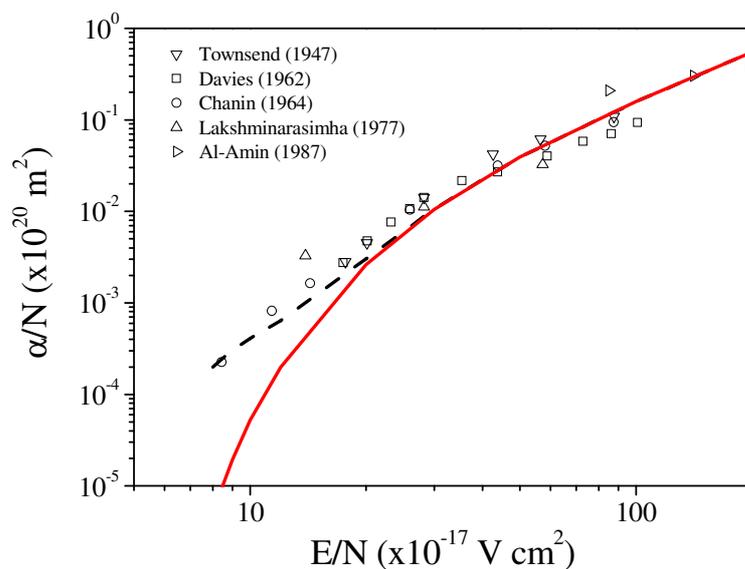


Figure 2 - Évolution du coefficient d'ionisation en fonction du champ réduit.

¹ Chanin L M and Rork G D Experimental Determinations of the First Townsend Ionization Coefficient in Helium *Phys. Rev.* **133** 4A (1964) 1005-9

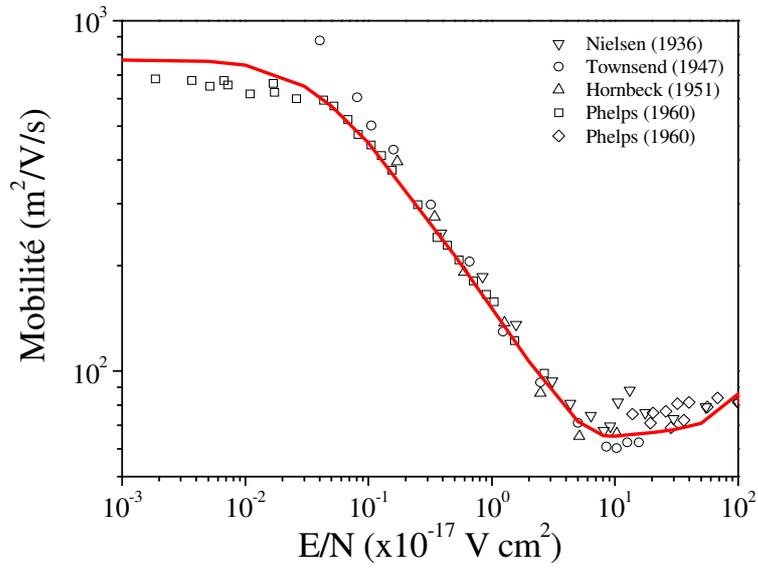


Figure 3 - Évolution de la mobilité électronique en fonction du champ réduit.

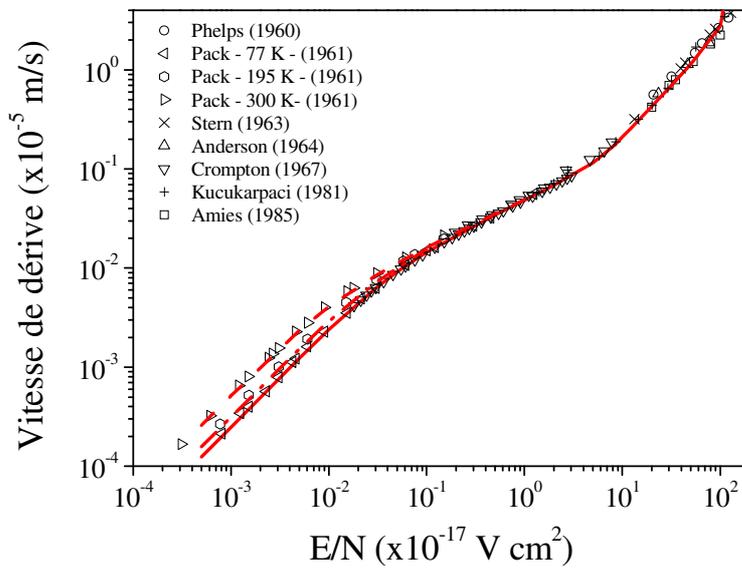


Figure 4 - Évolution de la vitesse de dérive en fonction du champ réduit.

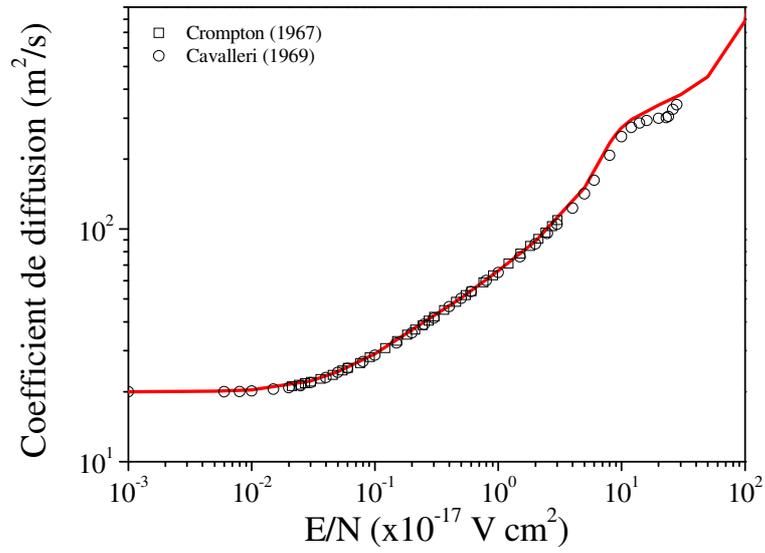


Figure 5 - Évolution du coefficient de diffusion électronique en fonction du champ réduit.

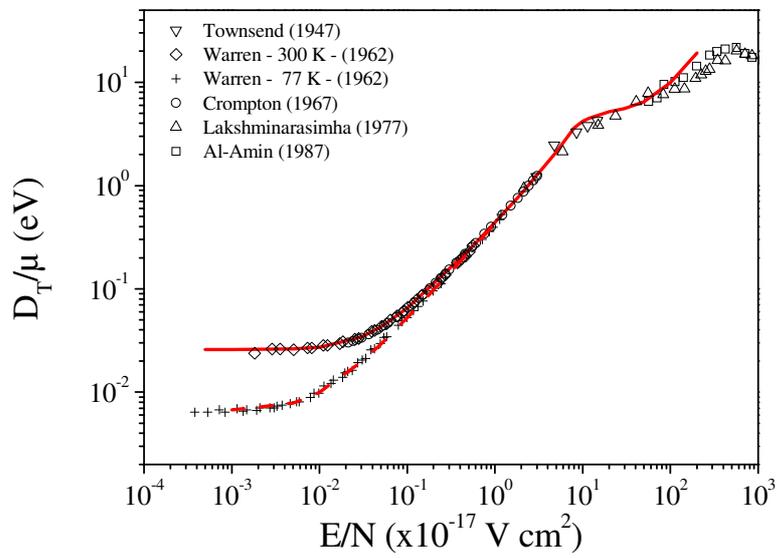


Figure 6 - Évolution de l'énergie caractéristique en fonction du champ réduit.

Les notations suivantes sont utilisées pour les références bibliographiques :

[1^{2,0}-2]: signifie que la référence 1 est utilisée jusqu'à 2,0 eV et que la référence 2 est utilisée pour les valeurs supérieures à 2,0 eV.

[after 9]: signifie que la forme de la section efficace disponible dans la référence 9 est retenue mais son intensité est modifiée.

Les valeurs de section efficace doivent être multipliées par 10^{-16} cm². Les sections efficaces proposées par [4] sont utilisées pour toutes les transitions non rapportées dans cette liste.

ϵ (eV)	σ_{scatt} [1 ²⁰ -2]	ϵ (eV)	σ_m [3]	ϵ (eV)	σ_I (1 ¹ S) [4]	ϵ (eV)	σ_I (2 ³ S) [5]	ϵ (eV)	σ_I (2 ¹ S) [6 ²⁰ -7]
0,01	5,31	0	4,89	24,59	0	4,77	0	3,97	0
0,06	5,47	0,001	4,92	24,6	9,44x10 ⁻⁵	4,8	0,015	4	0,018
0,2	5,65	0,01	5,23	24,7	0,00106	4,9	0,074	4,2	0,215
0,5	5,86	0,1	5,81	24,8	0,00207	5,6	2,85	4,5	0,69
0,7	5,93	0,2	6,09	24,9	0,00311	6	3,87	4,7	1,07
1	5,98	0,3	6,28	25	0,00418	6,5	4,5	5	1,86
2	5,95	0,5	6,52	25,2	0,00642	7	4,96	5,7	4,33
3	5,78	0,7	6,67	25,5	0,00996	7,5	5,33	6,5	6,76
5	5,25	1	6,81	26	0,0162	8,5	6,1	7	8,06
10	4,30	2	7,00	27	0,0294	10	6,68	7,5	8,43
12	3,96	2,5	6,95	28	0,0426	12	7,08	8	8,835
15	3,55	3	6,90	29	0,0554	15	7,28	10	9,53
18	3,22	5	6,30	30	0,0675	17,5	7,19	12	9,41
20	3,03	8	5,40	35	0,118	20	7	15	9,20
25	2,62	12	4,27	40	0,159	25	6,43	17	9,00
30	2,34	18	3,04	45	0,194	30	5,8	20	8,38
40	1,94	20	2,58	50	0,226	40	4,95	30	6,47
50	1,69	25	1,95	60	0,279	50	4,35	40	5,29
60	1,5	30	1,51	70	0,310	70	3,55	50	4,44
70	1,35	40	0,977	80	0,333	80	3,26	70	3,42
75	1,28	50	0,702	90	0,353	100	2,86	100	2,55
80	1,23	60	0,504	100	0,360	120	2,49	200	1,38
90	1,15	70	0,401	120	0,368	150	2,11	300	0,98
100	1,09	75	0,338	150	0,360	200	1,7	500	0,63
150	0,848	80	0,309	200	0,340	250	1,44	700	0,48
200	0,708	90	0,254	300	0,286	300	1,245	1000	0,34
300	0,540	100	0,211	400	0,242	500	0,845		
400	0,440	150	0,104	500	0,210	700	0,66		
500	0,370	200	0,063	700	0,166	800	0,6		
600	0,328	500	0,014	1000	0,127	1000	0,503		
700	0,291	700	0,0080						
800	0,260	1000	0,0045						
1000	0,214								

ϵ (eV)	$\sigma(1^1S-2^3S)$	ϵ (eV)	$\sigma(1^1S-2^1S)$	ϵ (eV)	$\sigma(1^1S-2^3P)$	ϵ (eV)	$\sigma(1^1S-2^1P)$
	[8]		[after 9]		[after 4]		[8]
19,82	0	20,62	0	20,96	0	21,218	0
19,84	0,0077	21	0,025	21,5	0,012	21,3	0,00243
19,9	0,017	22	0,026	22	0,015	21,5	0,00502
20,1	0,050	23	0,027	22,5	0,018	21,8	0,00759
20,5	0,045	24	0,026	23	0,0195	22	0,00895
21	0,038	27	0,024	24	0,022	23	0,0141
23	0,030	30	0,023	26	0,0241	24	0,0180
25	0,025	35	0,0215	27	0,0247	25	0,0216
30	0,019	40	0,0205	28	0,0248	26	0,0251
40	0,0117	45	0,0195	29	0,0247	27	0,0286
50	0,00796	50	0,0185	30	0,0243	28	0,0320
60	0,00551	60	0,0170	35	0,0207	29	0,0355
70	0,00393	80	0,0150	40	0,0169	30	0,0389
80	0,00288	100	0,0130	45	0,0137	35	0,0549
90	0,00217	200	0,0080	50	0,0111	40	0,0684
100	0,00167	500	0,0040	60	0,00747	45	0,0791
120	0,00104	900	0,0025	70	0,00522	50	0,0872
150	$5,79 \times 10^{-4}$	1000	0,0023	80	0,00375	60	0,0979
200	$2,64 \times 10^{-4}$			90	0,00277	70	0,1034
300	$8,53 \times 10^{-5}$			100	0,00210	80	0,1058
400	$3,78 \times 10^{-5}$			120	0,00127	90	0,1064
500	$2,00 \times 10^{-5}$			150	$6,63 \times 10^{-4}$	100	0,1058
700	$7,68 \times 10^{-6}$			200	$2,77 \times 10^{-4}$	120	0,1027
1000	$2,79 \times 10^{-6}$			300	$7,71 \times 10^{-5}$	150	0,0966
				400	$3,08 \times 10^{-5}$	200	0,0863
				500	$1,51 \times 10^{-5}$	300	0,0703
				700	$5,21 \times 10^{-6}$	400	0,0595
				1000	$1,70 \times 10^{-6}$	500	0,0517
						700	0,0413
						1000	0,0321

ϵ (eV)	$\sigma(1^1S-3^3S)$	ϵ (eV)	$\sigma(1^1S-3^1S)$	ϵ (eV)	$\sigma(1^1S-3^3P)$	ϵ (eV)	$\sigma(1^1S-3^3D)$
	[10]		[10]		[10]		[10]
22,72	0,00931	22,92	0,00416	23,01	0,00278	23,07	2,10x10 ⁻⁴
22,8	0,00907	23	0,00417	23,2	0,00297	23,2	3,89x10 ⁻⁴
23	0,00859	23,2	0,00418	23,5	0,00325	23,3	6,16x10 ⁻⁴
23,3	0,00812	23,5	0,00420	24	0,00367	23,5	8,47x10 ⁻⁴
23,5	0,00790	23,7	0,00421	25	0,00432	23,8	0,00101
23,8	0,00764	24	0,00423	26	0,00477	24	0,00107
24	0,00750	24,5	0,00425	27	0,00508	24,5	0,00116
24,5	0,00723	25,5	0,00428	28	0,00528	25	0,00121
25	0,00701	26,5	0,00429	29	0,00539	26	0,00123
26	0,00666	27,5	0,00429	30	0,00544	27	0,00122
27	0,00634	28,5	0,00428	35	0,00512	28	0,00119
28	0,00605	29,5	0,00426	40	0,00446	29	0,00114
29	0,00577	30,5	0,00424	45	0,00379	30	0,00109
30	0,00550	35	0,00408	50	0,00319	35	8,15x10 ⁻⁴
35	0,00430	40	0,00387	60	0,00226	40	5,95x10 ⁻⁴
40	0,00336	45	0,00366	70	0,00162	45	4,37x10 ⁻⁴
45	0,00265	50	0,00346	80	0,00118	50	3,26x10 ⁻⁴
50	0,00212	60	0,00311	90	8,78x10 ⁻⁴	60	1,91x10 ⁻⁴
60	0,00140	70	0,00283	100	6,65x10 ⁻⁴	70	1,19x10 ⁻⁴
70	9,68x10 ⁻⁴	80	0,00260	120	4,01x10 ⁻⁴	80	7,80x10 ⁻⁵
80	6,96x10 ⁻⁴	90	0,00242	150	2,08x10 ⁻⁴	90	5,35x10 ⁻⁵
90	5,16x10 ⁻⁴	100	0,00226	200	8,55x10 ⁻⁵	100	3,80x10 ⁻⁵
100	3,93x10 ⁻⁴	120	0,00203	300	2,34x10 ⁻⁵	120	2,10x10 ⁻⁵
120	2,42x10 ⁻⁴	150	0,00178	400	9,28x10 ⁻⁶	150	1,01x10 ⁻⁵
150	1,32x10 ⁻⁴	200	0,00152	500	4,53x10 ⁻⁶	200	3,89x10 ⁻⁶
200	5,96x10 ⁻⁵	300	0,00120	700	1,55x10 ⁻⁶	300	1,02x10 ⁻⁶
300	1,88x10 ⁻⁵	400	9,91x10 ⁻⁴	1000	5,02x10 ⁻⁷	400	4,01x10 ⁻⁷
400	8,21x10 ⁻⁶	500	8,39x10 ⁻⁴			500	1,95x10 ⁻⁷
500	4,29x10 ⁻⁶	700	6,36x10 ⁻⁴			700	6,67x10 ⁻⁸
700	1,60x10 ⁻⁶	1000	4,62x10 ⁻⁴			1000	2,17x10 ⁻⁸
1000	5,58x10 ⁻⁷						

ϵ (eV)	$\sigma(1^1S-3^1D)$	ϵ (eV)	$\sigma(1^1S-3^1P)$	ϵ (eV)	$\sigma(1^1S-4^3S)$	ϵ (eV)	$\sigma(1^1S-4^1S)$
	[10]		[10]		[10]		[10]
23,07	0,00240	23,09	0	23,59	0,00327	23,67	0,00108
23,1	0,00239	23,1	7,42x10 ⁻⁴	23,7	0,00292	23,8	0,00110
23,2	0,00236	23,2	9,02x10 ⁻⁴	23,8	0,00276	23,9	0,00111
23,5	0,00228	23,5	0,00135	24	0,00260	24	0,00112
23,7	0,00224	23,7	0,00163	24,2	0,00253	24,3	0,00115
24	0,00218	24	0,00202	24,5	0,00247	24,5	0,00117
24,5	0,00209	24,5	0,00261	24,8	0,00244	25	0,00121
25	0,00204	25	0,00313	25	0,00243	26	0,00128
26	0,00197	27	0,00482	25,5	0,00241	27	0,00133
27	0,00196	30	0,00689	26	0,00238	28	0,00138
28	0,00198	40	0,0132	27	0,00234	29	0,00141
29	0,00202	50	0,0182	28	0,00227	30	0,00143
30	0,00207	60	0,0215	29	0,00220	31	0,00145
35	0,00235	70	0,0235	30	0,00212	35	0,00147
40	0,00252	80	0,0247	35	0,00170	40	0,00144
45	0,00258	90	0,0252	40	0,00133	45	0,00138
50	0,00256	100	0,0253	45	0,00105	50	0,00131
60	0,00240	120	0,0250	50	8,32x10 ⁻⁴	60	0,00118
70	0,00219	150	0,0238	60	5,43x10 ⁻⁴	70	0,00108
80	0,00198	200	0,0214	70	3,71x10 ⁻⁴	80	9,90x10 ⁻⁴
90	0,00179	300	0,0176	80	2,64x10 ⁻⁴	90	9,22x10 ⁻⁴
100	0,00163	400	0,0149	90	1,94x10 ⁻⁴	100	8,68x10 ⁻⁴
120	0,00136	500	0,0129	100	1,47x10 ⁻⁴	120	7,85x10 ⁻⁴
150	0,00108	700	0,0103	120	8,94x10 ⁻⁵	150	7,00x10 ⁻⁴
200	7,86x10 ⁻⁴	1000	0,00800	150	4,83x10 ⁻⁵	200	6,01x10 ⁻⁴
300	5,01x10 ⁻⁴			200	2,15x10 ⁻⁵	300	4,69x10 ⁻⁴
400	3,65x10 ⁻⁴			300	6,69x10 ⁻⁶	400	3,82x10 ⁻⁴
500	2,86x10 ⁻⁴			400	2,90x10 ⁻⁶	500	3,21x10 ⁻⁴
700	1,99x10 ⁻⁴			500	1,51x10 ⁻⁶	700	2,43x10 ⁻⁴
1000	1,36x10 ⁻⁴			700	5,59x10 ⁻⁷	1000	1,77x10 ⁻⁴
				1000	1,94x10 ⁻⁷		

ϵ (eV)	$\sigma(1^1S-4^3P)$	ϵ (eV)	$\sigma(1^1S-4^3D)$	ϵ (eV)	$\sigma(1^1S-4^1D)$	ϵ (eV)	$\sigma(1^1S-4^3F)$
	[10]		[10]		[10]		[10]
23,71	0,00106	23,74	1,97x10 ⁻⁴	23,74	7,89x10 ⁻⁴	23,74	3,86x10 ⁻⁴
23,8	0,0011	23,8	2,88x10 ⁻⁴	23,8	7,91x10 ⁻⁴	23,8	3,57x10 ⁻⁴
23,9	0,00114	23,9	3,64x10 ⁻⁴	23,9	7,95x10 ⁻⁴	23,9	3,18x10 ⁻⁴
24	0,00118	24	4,07x10 ⁻⁴	24	7,99x10 ⁻⁴	24	2,89x10 ⁻⁴
24,2	0,00126	24,2	4,62x10 ⁻⁴	24,3	8,12x10 ⁻⁴	24,2	2,45x10 ⁻⁴
24,5	0,00137	24,5	5,15x10 ⁻⁴	24,5	8,21x10 ⁻⁴	24,5	2,03x10 ⁻⁴
24,8	0,00146	24,8	5,54x10 ⁻⁴	24,7	8,31x10 ⁻⁴	24,8	1,75x10 ⁻⁴
25	0,00152	25	5,75x10 ⁻⁴	25	8,46x10 ⁻⁴	25	1,61x10 ⁻⁴
25,5	0,00166	25,5	6,17x10 ⁻⁴	26	9,02x10 ⁻⁴	25,5	1,35x10 ⁻⁴
26	0,00177	26	6,46x10 ⁻⁴	27	9,59x10 ⁻⁴	26	1,17x10 ⁻⁴
27	0,00194	27	6,81x10 ⁻⁴	28	0,00102	27	9,22x10 ⁻⁵
28	0,00204	28	6,92x10 ⁻⁴	29	0,00107	28	7,60x10 ⁻⁵
29	0,00211	29	6,89x10 ⁻⁴	30	0,00112	29	6,42x10 ⁻⁵
30	0,00215	30	6,75x10 ⁻⁴	35	0,00129	30	5,50x10 ⁻⁵
35	0,00204	35	5,44x10 ⁻⁴	40	0,00136	35	2,91x10 ⁻⁵
40	0,00178	40	4,11x10 ⁻⁴	45	0,00136	40	1,74x10 ⁻⁵
45	0,00151	45	3,07x10 ⁻⁴	50	0,00133	45	1,11x10 ⁻⁵
50	0,00127	50	2,31x10 ⁻⁴	60	0,00121	50	7,44x10 ⁻⁶
60	8,99x10 ⁻⁴	60	1,36x10 ⁻⁴	70	0,00109	60	3,74x10 ⁻⁶
70	6,47x10 ⁻⁴	70	8,47x10 ⁻⁵	80	9,78x10 ⁻⁴	70	2,09x10 ⁻⁶
80	4,75x10 ⁻⁴	80	5,54x10 ⁻⁵	90	8,80x10 ⁻⁴	80	1,26x10 ⁻⁶
90	3,56x10 ⁻⁴	90	3,78x10 ⁻⁵	100	7,96x10 ⁻⁴	90	8,03x10 ⁻⁷
100	2,71x10 ⁻⁴	100	2,67x10 ⁻⁵	120	6,63x10 ⁻⁴	100	5,36x10 ⁻⁷
120	1,65x10 ⁻⁴	120	1,45x10 ⁻⁵	150	5,24x10 ⁻⁴	120	2,66x10 ⁻⁷
150	8,65x10 ⁻⁵	150	6,81x10 ⁻⁶	200	3,84x10 ⁻⁴	150	1,13x10 ⁻⁷
200	3,59x10 ⁻⁵	200	2,55x10 ⁻⁶	300	2,46x10 ⁻⁴	200	3,67x10 ⁻⁸
300	9,88x10 ⁻⁶	300	6,39x10 ⁻⁷	400	1,80x10 ⁻⁴	300	7,50x10 ⁻⁹
400	3,90x10 ⁻⁶	400	2,41x10 ⁻⁷	500	1,42x10 ⁻⁴	400	2,42x10 ⁻⁹
500	1,90x10 ⁻⁶	500	1,14x10 ⁻⁷	700	9,90x10 ⁻⁵	500	1,00x10 ⁻⁹
700	6,46x10 ⁻⁷	700	3,75x10 ⁻⁸	1000	6,81x10 ⁻⁵	700	2,64x10 ⁻¹⁰
1000	2,08x10 ⁻⁷	1000	1,18x10 ⁻⁸			1000	6,39x10 ⁻¹¹

ϵ (eV)	$\sigma(1^1S-4^1F)$	ϵ (eV)	$\sigma(1^1S-4^1P)$	ϵ (eV)	$\sigma(2^3S-2^1S)$	ϵ (eV)	$\sigma(2^3S-2^3P)$
	[10]		[10]		[11]		[12]
23,74	1,76x10 ⁻⁴	23,74	0	0,796	0	1,1444	0
23,8	1,75x10 ⁻⁴	23,8	1,49x10 ⁻⁴	0,8	7,11	1,213	33,02
23,9	1,74x10 ⁻⁴	23,9	2,44x10 ⁻⁴	0,9	11,4	1,25	40,74
24	1,72x10 ⁻⁴	24	3,35x10 ⁻⁴	1	12,4	1,27	46,98
24,3	1,68x10 ⁻⁴	24,5	7,40x10 ⁻⁴	2	5,29	1,3	53,78
24,5	1,66x10 ⁻⁴	25	0,00107	3	2,44	1,5	72,05
24,7	1,63x10 ⁻⁴	26	0,00158	4	1,37	1,8	93,68
25	1,60x10 ⁻⁴	27	0,00196	5	0,873	2,25	107,1
26	1,49x10 ⁻⁴	28	0,00228	7	0,440	3	115,5
27	1,39x10 ⁻⁴	30	0,00281	10	0,213	4	116,4
28	1,30x10 ⁻⁴	40	0,00553	12	0,147	5	113,7
29	1,22x10 ⁻⁴	50	0,00789	15	0,0932	7	103,3
30	1,14x10 ⁻⁴	60	0,00944	18	0,0643	10	89,02
35	8,62x10 ⁻⁵	70	0,0103	20	0,0518	12	81,30
40	6,76x10 ⁻⁵	80	0,0108	25	0,0328	15	72,20
45	5,47x10 ⁻⁵	90	0,0110	30	0,0226	20	60,56
50	4,52x10 ⁻⁵	100	0,0110	35	0,0164	30	46,64
60	3,25x10 ⁻⁵	120	0,0107	40	0,0124	50	31,30
70	2,46x10 ⁻⁵	150	0,0101	45	0,00970	70	24,00
80	1,93x10 ⁻⁵	200	0,00900	50	0,00776	100	17,78
90	1,56x10 ⁻⁵	300	0,00722	60	0,00523	150	12,66
100	1,29x10 ⁻⁵	400	0,00605	70	0,00372	200	10,11
120	9,24x10 ⁻⁶	500	0,00522	80	0,00275	300	7,210
150	6,17x10 ⁻⁶	700	0,00414	90	0,00209	500	4,660
200	3,73x10 ⁻⁶	1000	0,00320	100	0,00162	700	3,425
300	1,99x10 ⁻⁶			120	0,00103	1000	2,480
400	1,36x10 ⁻⁶			150	5,66x10 ⁻⁴		
500	1,04x10 ⁻⁶			200	2,46x10 ⁻⁴		
700	7,27x10 ⁻⁷			300	6,64x10 ⁻⁵		
1000	5,07x10 ⁻⁷			400	2,43x10 ⁻⁵		
				500	1,08x10 ⁻⁵		
				700	3,11x10 ⁻⁶		
				1000	8,12x10 ⁻⁷		

ϵ (eV)	$\sigma(2^3S-2^1P)$	ϵ (eV)	$\sigma(2^3S-3^3S)$	ϵ (eV)	$\sigma(2^3S-3^1S)$	ϵ (eV)	$\sigma(2^3S-3^3P)$
	[11]		[13 ¹⁰ -14]		[11]		[15 ²⁰ -14]
1,398	0	2,8989	0	3,1007	0	3,1875	0
1,5	1,21	3	8,85	3,15	0,427	3,2	3,80
1,8	2,05	3,2	8,30	3,2	0,415	3,5	3,70
2	2,16	3,5	6,60	3,7	0,316	3,8	3,60
3	1,64	3,8	5,15	4	0,269	4	3,55
5	0,796	4	4,60	5	0,165	5	2,70
7	0,451	5	3,00	7	0,0747	7	1,80
10	0,236	6	2,30	10	0,0314	10	1,22
12	0,167	7	2,08	12	0,0201	12	1,07
15	0,108	10	1,93	15	0,0117	15	0,950
18	0,0740	12	1,86	18	0,00754	20	0,840
20	0,0591	15	1,74	20	0,00586	30	0,680
25	0,0360	20	1,59	25	0,00345	50	0,510
30	0,0234	30	1,26	30	0,00225	65	0,430
35	0,0159	40	1,02	35	0,00157	80	0,377
40	0,0112	50	0,85	40	0,00115	130	0,280
45	0,00813	70	0,66	45	8,77x10 ⁻⁴	200	0,200
50	0,00604	100	0,50	50	6,88x10 ⁻⁴	400	0,124
60	0,00354	120	0,43	60	4,52x10 ⁻⁴	800	0,080
70	0,00222	150	0,36	70	3,16x10 ⁻⁴	1000	0,070
80	0,00146	200	0,285	80	2,31x10 ⁻⁴		
90	0,00100	300	0,20	90	1,74x10 ⁻⁴		
100	7,14x10 ⁻⁴	500	0,13	100	1,35x10 ⁻⁴		
120	3,94x10 ⁻⁴	700	0,098	120	8,62x10 ⁻⁵		
150	1,89x10 ⁻⁴	1000	0,072	150	4,84x10 ⁻⁵		
200	7,33x10 ⁻⁵			200	2,18x10 ⁻⁵		
300	1,95x10 ⁻⁵			300	6,28x10 ⁻⁶		
400	7,69x10 ⁻⁶			400	2,40x10 ⁻⁶		
500	3,77x10 ⁻⁶			500	1,10x10 ⁻⁶		
700	1,30x10 ⁻⁶			700	3,30x10 ⁻⁷		
1000	4,27x10 ⁻⁷			1000	8,98x10 ⁻⁸		

ϵ (eV)	$\sigma(2^3S-3^3D)$ [15 ⁵⁰ -14]	ϵ (eV)	$\sigma(2^3S-3^1D)$ [11]	ϵ (eV)	$\sigma(2^3S-3^1P)$ [11]	ϵ (eV)	$\sigma(2^3S-4^3S)$ [15 ⁷ -6]
3,2540	0,313	3,2545	0	3,2674	0	3,7743	0
3,3	0,570	3,3	0,299	3,3	0,0429	3,8	2,68
3,5	1,26	3,5	0,301	3,5	0,100	4	2,16
4	3,02	3,8	0,290	3,8	0,145	4,5	1,37
4,6	4,80	4	0,279	4	0,159	5	1,00
5	5,53	5	0,215	5	0,151	7	0,701
6	6,61	7	0,125	7	0,0880	10	0,560
7	6,82	10	0,0635	10	0,0412	12	0,500
10	6,50	12	0,0438	12	0,0270	15	0,430
15	5,30	15	0,0272	15	0,0159	20	0,352
20	4,20	18	0,0180	18	0,0103	30	0,243
30	2,95	20	0,0140	20	0,00794	40	0,185
50	1,77	25	0,00805	25	0,00459	50	0,149
100	0,890	30	0,00496	30	0,00291	70	0,108
200	0,460	35	0,00323	35	0,00197	100	0,0761
300	0,305	40	0,00220	40	0,00139	200	0,0384
500	0,187	45	0,00155	45	0,00102	300	0,0257
1000	0,094	50	0,00112	50	7,70x10 ⁻⁴	400	0,0193
		60	6,36x10 ⁻⁴	60	4,66x10 ⁻⁴	500	0,0154
		70	3,89x10 ⁻⁴	70	3,00x10 ⁻⁴	600	0,0129
		80	2,53x10 ⁻⁴	80	2,03x10 ⁻⁴	1000	0,00773
		90	1,73x10 ⁻⁴	90	1,42x10 ⁻⁴		
		100	1,23x10 ⁻⁴	100	1,03x10 ⁻⁴		
		120	6,78x10 ⁻⁵	120	5,83x10 ⁻⁵		
		150	3,28x10 ⁻⁵	150	2,86x10 ⁻⁵		
		200	1,29x10 ⁻⁵	200	1,13x10 ⁻⁵		
		300	3,54x10 ⁻⁶	300	3,01x10 ⁻⁶		
		400	1,43x10 ⁻⁶	400	1,19x10 ⁻⁶		
		500	7,12x10 ⁻⁷	500	5,85x10 ⁻⁷		
		700	2,51x10 ⁻⁷	700	2,02x10 ⁻⁷		
		1000	8,37x10 ⁻⁸	1000	6,62x10 ⁻⁸		

ϵ (eV)	$\sigma(2^3S-4^1S)$	ϵ (eV)	$\sigma(2^3S-4^3P)$	ϵ (eV)	$\sigma(2^3S-4^3D)$	ϵ (eV)	$\sigma(2^3S-4^1D)$
	[4]		[15 ²⁰ -6]		[15 ¹² -16]		[4]
3,8540	0	3,8883	0	3,9165	0	3,9167	0
3,9	0,157	3,9	0,869	4	0,120	4	0,0892
4	0,145	4	0,832	4,2	0,369	4,2	0,0827
4,5	0,0987	4,5	0,688	4,5	0,657	4,5	0,0750
5	0,0706	5	0,590	5	0,977	5	0,0652
7	0,0256	7	0,407	7	1,372	7	0,0419
10	0,00949	10	0,325	10	1,280	10	0,024
12	0,00591	12	0,290	12	1,160	12	0,0176
15	0,00339	15	0,265	15	0,995	15	0,0114
18	0,00219	18	0,255	18	0,862	18	0,00768
20	0,00171	20	0,246	20	0,789	20	0,00601
25	0,00102	30	0,215	25	0,648	25	0,00345
30	6,78x10 ⁻⁴	40	0,190	30	0,546	30	0,00211
35	4,81x10 ⁻⁴	50	0,171	35	0,471	35	0,00136
40	3,58x10 ⁻⁴	70	0,142	40	0,413	40	9,18x10 ⁻⁴
45	2,76x10 ⁻⁴	100	0,115	45	0,367	45	6,42x10 ⁻⁴
50	2,18x10 ⁻⁴	200	0,0735	50	0,330	50	4,64x10 ⁻⁴
60	1,45x10 ⁻⁴	300	0,0551	60	0,274	60	2,61x10 ⁻⁴
70	1,02x10 ⁻⁴	400	0,0446	70	0,234	70	1,59x10 ⁻⁴
80	7,49x10 ⁻⁵	500	0,0377	80	0,203	80	1,04x10 ⁻⁴
90	5,66x10 ⁻⁵	600	0,0328	90	0,179	90	7,07x10 ⁻⁵
100	4,38x10 ⁻⁵	1000	0,0220	100	0,161	100	5,02x10 ⁻⁵
120	2,76x10 ⁻⁵			120	0,132	120	2,78x10 ⁻⁵
150	1,52x10 ⁻⁵			150	0,104	150	1,35x10 ⁻⁵
200	6,61x10 ⁻⁶			200	0,0764	200	5,37x10 ⁻⁶
300	1,82x10 ⁻⁶			300	0,0493	300	1,48x10 ⁻⁶
400	6,81x10 ⁻⁷			400	0,0360	400	6,01x10 ⁻⁷
500	3,10x10 ⁻⁷			500	0,0282	500	3,00x10 ⁻⁷
700	9,33x10 ⁻⁸			700	0,0195	700	1,06x10 ⁻⁷
1000	2,60x10 ⁻⁸			1000	0,0132	1000	3,56x10 ⁻⁸

ϵ (eV)	$\sigma(2^3S-4^3F)$	ϵ (eV)	$\sigma(2^3S-4^1F)$	ϵ (eV)	$\sigma(2^3S-4^1P)$	ϵ (eV)	$\sigma(2^1S-2^3P)$
	[11]		[4]		[4]		[4]
3,9174	0	3,9174	0	3,9225	0	0,3483	0
4	0,00939	4	0,0286	4	0,0151	0,4	30,68
4,2	0,0318	4,2	0,0317	4,2	0,0311	0,5	32,8
4,5	0,0563	4,5	0,0334	4,5	0,0450	0,7	29,06
5	0,0833	5	0,0321	5	0,0531	1	22,88
7	0,145	7	0,0189	7	0,0390	2	11,99
10	0,171	10	0,00827	10	0,0189	3	7,235
12	0,168	12	0,00517	12	0,0123	5	3,131
15	0,152	15	0,00283	15	0,00706	7	1,558
18	0,136	18	0,00170	18	0,00443	10	0,6616
20	0,125	20	0,00126	20	0,00337	12	0,4117
25	0,104	25	6,61x10 ⁻⁴	25	0,00187	15	0,2247
30	0,0875	30	3,86x10 ⁻⁴	30	0,00114	18	0,1349
35	0,0753	35	2,43x10 ⁻⁴	35	7,53x10 ⁻⁴	20	0,09997
40	0,0658	40	1,62x10 ⁻⁴	40	5,22x10 ⁻⁴	22	0,07605
45	0,0584	45	1,13x10 ⁻⁴	45	3,77x10 ⁻⁴	24	0,05915
50	0,0524	50	8,13x10 ⁻⁵	50	2,80x10 ⁻⁴	25	0,05254
60	0,0433	60	4,57x10 ⁻⁵	60	1,67x10 ⁻⁴	35	0,01962
70	0,0368	70	2,78x10 ⁻⁵	70	1,06x10 ⁻⁴	50	0,00682
80	0,0320	80	1,79x10 ⁻⁵	80	7,14x10 ⁻⁵	70	0,0025
90	0,0283	90	1,21x10 ⁻⁵	90	4,50x10 ⁻⁵	100	8,62x10 ⁻⁴
100	0,0253	100	8,45x10 ⁻⁶	100	3,62x10 ⁻⁵	150	2,56x10 ⁻⁴
120	0,0209	120	4,46x10 ⁻⁶	120	2,04x10 ⁻⁵	200	1,08x10 ⁻⁴
150	0,0166	150	1,97x10 ⁻⁶	150	1,00x10 ⁻⁵	300	3,21x10 ⁻⁵
200	0,0123	200	6,50x10 ⁻⁷	200	3,95x10 ⁻⁶	400	1,35x10 ⁻⁵
300	0,00810	300	1,25x10 ⁻⁷	300	1,06x10 ⁻⁶	500	6,93x10 ⁻⁶
400	0,00604	400	4,00x10 ⁻⁸	400	4,19x10 ⁻⁷	700	2,53x10 ⁻⁶
500	0,00481	500	1,83x10 ⁻⁸	500	2,05x10 ⁻⁷	1000	8,67x10 ⁻⁷
700	0,00342	700	6,83x10 ⁻⁹	700	7,10x10 ⁻⁸		
1000	0,00238	1000	2,74x10 ⁻⁹	1000	2,33x10 ⁻⁸		

ϵ (eV)	$\sigma(2^1S-2^1P)$	ϵ (eV)	$\sigma(2^1S-3^3S)$	ϵ (eV)	$\sigma(2^1S-3^1S)$	ϵ (eV)	$\sigma(2^1S-3^3P)$
	[4]		[4]		[after 17 ¹⁸ -11]		[4]
0,602	0	2,1027	0	2,3045	0	2,3913	0
0,7	11,0	2,2	3,22	2,35	3,89	2,4	2,89
0,8	34,7	2,3	2,84	2,4	3,84	2,5	2,70
1	95,2	2,5	2,25	2,5	3,72	2,6	2,53
1,5	172	2,7	1,83	3	3,17	2,8	2,21
2	193	3	1,38	4	2,77	3	1,94
3	193	4	0,671	5	2,84	4	1,06
4	183	5	0,395	7	3,09	5	0,639
5	172	7	0,185	10	3,09	7	0,291
7	152	10	0,0852	12	2,96	10	0,125
10	130	12	0,0579	15	2,71	12	0,0808
12	119	15	0,0362	18	2,47	15	0,0472
15	105	18	0,0248	20	2,33	18	0,0302
18	94,9	20	0,0199	25	1,95	20	0,0233
20	89,1	22	0,0163	30	1,65	22	0,0183
25	77,4	24	0,0136	35	1,41	24	0,0147
30	68,6	25	0,0125	40	1,22	25	0,0132
40	56,1	28	0,00990	45	1,07	28	0,00981
50	47,7	30	0,00857	50	0,936	30	0,00816
60	41,6	35	0,00620	60	0,766	35	0,00535
70	36,9	40	0,00468	70	0,639	40	0,00367
80	33,2	45	0,00364	80	0,556	45	0,00260
90	30,3	50	0,00290	90	0,486	50	0,00190
100	27,8	60	0,00194	100	0,432	60	0,00108
120	24,0	70	0,00137	120	0,354	70	6,62x10 ⁻⁴
150	20,0	80	0,00100	150	0,286	80	4,29x10 ⁻⁴
200	15,7	90	7,55x10 ⁻⁴	200	0,217	90	2,90x10 ⁻⁴
300	11,1	100	5,81x10 ⁻⁴	300	0,147	100	2,04x10 ⁻⁴
400	8,66	120	3,63x10 ⁻⁴	400	0,111	120	1,11x10 ⁻⁴
500	7,13	150	1,96x10 ⁻⁴	500	0,0888	150	5,21x10 ⁻⁵
700	5,30	200	8,22x10 ⁻⁵	700	0,0637	200	1,98x10 ⁻⁵
1000	3,87	300	2,14x10 ⁻⁵	1000	0,0447	300	5,13x10 ⁻⁶
		400	7,66x10 ⁻⁶			400	2,00x10 ⁻⁶
		500	3,36x10 ⁻⁶			500	9,71x10 ⁻⁷
		700	9,48x10 ⁻⁷			700	3,32x10 ⁻⁷
		1000	2,44x10 ⁻⁷			1000	1,08x10 ⁻⁷

ϵ (eV)	$\sigma(2^1S-3^3D)$	ϵ (eV)	$\sigma(2^1S-3^1D)$	ϵ (eV)	$\sigma(2^1S-3^1P)$	ϵ (eV)	$\sigma(2^1S-4^3S)$
	[4]		[after $4^{18}-11$]		[after 11]		[4]
2,4579	0	2,4583	0	2,4712	0	2,9782	0
2,46	0,363	2,5	2,90	2,48	1,08	3	1,13
2,5	0,496	2,6	3,57	2,5	1,15	3,2	0,886
2,6	0,765	2,8	4,68	2,8	1,78	3,5	0,631
2,8	1,10	3	5,54	3	1,94	3,8	0,465
3	1,26	4	7,88	3,5	2,01	4	0,385
4	1,19	5	8,80	4	1,94	5	0,175
5	0,884	7	9,41	5	1,82	7	0,0596
7	0,496	10	9,44	7	1,86	10	0,0224
10	0,247	12	9,10	10	2,07	12	0,0144
12	0,169	15	8,50	12	2,19	15	0,00866
15	0,104	18	7,50	15	2,31	18	0,00586
18	0,0690	20	6,80	18	2,38	20	0,00470
20	0,0538	25	5,56	20	2,33	25	0,00297
22	0,0427	30	4,61	25	2,26	30	0,00205
24	0,0344	35	3,93	30	2,15	35	0,00150
25	0,0311	40	3,42	40	1,98	40	0,00114
28	0,0232	45	3,02	50	1,79	45	$8,96 \times 10^{-4}$
30	0,0193	50	2,71	60	1,62	50	$7,19 \times 10^{-4}$
35	0,0126	60	2,22	70	1,46	60	$4,88 \times 10^{-4}$
40	0,00863	70	1,91	80	1,32	70	$3,49 \times 10^{-4}$
45	0,00610	80	1,67	90	1,23	80	$2,58 \times 10^{-4}$
50	0,00444	90	1,48	100	1,13	90	$1,96 \times 10^{-4}$
60	0,00252	100	1,33	120	1,01	100	$1,53 \times 10^{-4}$
70	0,00155	120	1,10	150	0,862	120	$9,67 \times 10^{-5}$
80	0,00101	150	0,879	200	0,721	150	$5,33 \times 10^{-5}$
90	$6,86 \times 10^{-4}$	200	0,654	300	0,548	200	$2,30 \times 10^{-5}$
100	$4,86 \times 10^{-4}$	300	0,432	400	0,446	300	$6,18 \times 10^{-6}$
120	$2,67 \times 10^{-4}$	400	0,322	500	0,378	400	$2,26 \times 10^{-6}$
150	$1,29 \times 10^{-4}$	500	0,257	700	0,292	500	$1,00 \times 10^{-6}$
200	$5,04 \times 10^{-5}$	700	0,183	1000	0,221	700	$2,87 \times 10^{-7}$
300	$1,37 \times 10^{-5}$	1000	0,128			1000	$7,50 \times 10^{-8}$
400	$5,48 \times 10^{-6}$						
500	$2,71 \times 10^{-6}$						
700	$9,51 \times 10^{-7}$						
1000	$3,16 \times 10^{-7}$						

ϵ (eV)	$\sigma(2^1S-4^1S)$	ϵ (eV)	$\sigma(2^1S-4^3P)$	ϵ (eV)	$\sigma(2^1S-4^3D)$	ϵ (eV)	$\sigma(2^1S-4^1D)$
	[12]		[4]		[4]		[after 17 ²⁰ -18]
3,0578	0	3,0921	0	3,1203	0	3,1206	0
3,1	1,12	3,1	0,758	3,15	0,197	3,15	1,06
3,2	1,10	3,2	0,701	3,2	0,212	3,2	1,05
3,5	1,03	3,5	0,563	3,5	0,267	3,5	1,01
3,8	0,880	3,8	0,461	3,8	0,288	3,8	1,00
4	0,760	4	0,407	4	0,291	4	0,996
4,5	0,600	5	0,240	5	0,254	5	1,03
5	0,536	7	0,110	7	0,162	7	1,16
6	0,547	10	0,0487	10	0,087	10	1,30
7	0,583	12	0,0320	12	0,0613	12	1,34
8,5	0,624	15	0,0189	15	0,0386	15	1,35
10	0,627	18	0,0122	18	0,0257	18	1,31
12	0,622	20	0,00933	20	0,0201	20	1,27
15	0,562	25	0,00521	25	0,0116	25	1,09
18	0,488	30	0,00316	30	0,00712	30	0,893
20	0,438	35	0,00202	35	0,00463	35	0,748
25	0,364	40	0,00135	40	0,00314	40	0,645
30	0,296	45	9,42x10 ⁻⁴	45	0,00220	45	0,559
35	0,256	50	6,75x10 ⁻⁴	50	0,00160	50	0,486
40	0,220	60	3,74x10 ⁻⁴	60	9,02x10 ⁻⁴	60	0,391
45	0,197	70	2,24x10 ⁻⁴	70	5,51x10 ⁻⁴	70	0,337
50	0,180	80	1,43x10 ⁻⁴	80	3,58x10 ⁻⁴	80	0,295
60	0,150	90	9,59x10 ⁻⁵	90	2,44x10 ⁻⁴	90	0,262
70	0,131	100	6,70x10 ⁻⁵	100	1,73x10 ⁻⁴	100	0,236
80	0,114	120	3,60x10 ⁻⁵	120	9,57x10 ⁻⁵	120	0,196
90	0,102	150	1,68x10 ⁻⁵	150	4,63x10 ⁻⁵	150	0,156
100	0,0912	200	6,36x10 ⁻⁶	200	1,83x10 ⁻⁵	200	0,116
120	0,0755	300	1,65x10 ⁻⁶	300	5,00x10 ⁻⁶	300	0,0766
150	0,0605	400	6,44x10 ⁻⁷	400	2,02x10 ⁻⁶	400	0,0571
200	0,0456	500	3,13x10 ⁻⁷	500	1,00x10 ⁻⁶	500	0,0456
300	0,0303	700	1,07x10 ⁻⁷	700	3,54x10 ⁻⁷	700	0,0324
400	0,0229	1000	3,51x10 ⁻⁸	1000	1,18x10 ⁻⁷	1000	0,0226
500	0,0184						
700	0,0132						
1000	0,00928						

ϵ (eV)	$\sigma(2^1S-4^3F)$	ϵ (eV)	$\sigma(2^1S-4^1F)$	ϵ (eV)	$\sigma(2^1S-4^1P)$
	[4]		[11]		[after $4^{10}-12$]
3,1212	0	3,1212	0	3,1263	0
3,15	0,123	3,2	0,00155	3,15	0,0819
3,2	0,142	3,5	0,0459	3,2	0,149
3,5	0,211	3,7	0,0969	3,5	0,420
3,8	0,232	4	0,180	3,8	0,550
4	0,232	4,5	0,303	4	0,593
5	0,184	5	0,393	5	0,624
7	0,0936	7	0,531	7	0,575
10	0,0387	10	0,513	10	0,585
12	0,0238	12	0,470	12	0,606
15	0,0129	15	0,407	15	0,632
18	0,00770	18	0,352	18	0,647
20	0,00569	20	0,322	20	0,652
25	0,00297	25	0,262	25	0,634
30	0,00173	30	0,219	30	0,589
35	0,00109	35	0,188	35	0,551
40	$7,29 \times 10^{-4}$	40	0,164	40	0,508
45	$5,09 \times 10^{-4}$	45	0,145	45	0,469
50	$3,68 \times 10^{-4}$	50	0,130	50	0,439
60	$2,08 \times 10^{-4}$	60	0,107	60	0,394
70	$1,28 \times 10^{-4}$	70	0,0911	70	0,356
80	$8,33 \times 10^{-5}$	80	0,0792	80	0,328
90	$5,68 \times 10^{-5}$	90	0,0699	90	0,302
100	$4,00 \times 10^{-5}$	100	0,0626	100	0,283
120	$2,16 \times 10^{-5}$	120	0,0517	120	0,251
150	$9,90 \times 10^{-6}$	150	0,0410	150	0,220
200	$3,42 \times 10^{-6}$	200	0,0304	200	0,183
300	$6,72 \times 10^{-7}$	300	0,0201	300	0,139
400	$1,99 \times 10^{-7}$	400	0,0150	400	0,113
500	$8,05 \times 10^{-8}$	500	0,0119	500	0,0954
700	$2,59 \times 10^{-8}$	700	0,00847	700	0,0738
1000	$1,06 \times 10^{-8}$	1000	0,00591	1000	0,0557

Références

- [1] R P MCEACHRAN et A D STAUFFER, « Polarisation and exchange effects on elastic scattering of electrons from helium », J. Phys. B: At. Mol. Phys. 16(1983) 255-274.
- [2] D F REGISTER, S TRAJMAR et S K SRIVASTAVA, « Absolute elastic differential electron scattering cross sections for He: A proposed calibration standard from 5 to 200 eV », Phys. Rev. A 21(1980) 1134-1151.
- [3] D E GOLDEN, J FURST et M MAHGEREFTEH, « Absolute elastic electron–helium scattering cross–section measurements from 2 to 19 eV », Phys. Rev. A 30(1984) 1247-1254.
- [4] Yu V RALCHENKO, R K JANEV, T KATO, D V FURSA, I BRAY et F J de HEER, « Cross Section Database for Collision Processes of Helium Atom with Charged Particles I Electron Impact Processes », NIFS–DATA 59 Research report NIFS–DATE serie ISSN 0915–6364 (Oct. 2000) disponible en: <http://wwwnifsacip/report/nifsdatahtml> voir également: <http://atommurdocheduau/CCC-WWW/indexhtml>.
- [5] A J DIXON, M F A HARRISON et A C H SMITH, « A measurement of the electron impact ionization cross section of helium atoms in metastable states », J. Phys. B: At. Mol. Phys. 9(1976) 2617-2631.
- [6] D TON–THAT, S T MANSON et M R FLANNERY, « Cross sections for excitation and ionization in e–He(2¹³S) collisions », J. Phys. B: At. Mol. Phys. 10(1977) 621-635.
- [7] I R TAYLOR, K L BELL et A E KINGSTON, « Electron and proton impact ionisation of the metastable states of helium », J. Phys. B: At. Mol. Phys. 13(1980) 2983-2993.
- [8] T KATO et R K JANEV, « Parametric representation of electron impact excitation and ionization cross–sections for helium atoms », Atomic and Plasma–Material Interaction Data for Fusion (Supplement to the Journal of Nuclear Fusion) 3(1992) 33-39.
- [9] F J de HEER et R H J JANSEN, « Total cross sections for electron scattering by He », J. Phys. B: At. Mol. Phys. 10(1977) 3741.

- [10] F J de HEER, « INDC(NDS)–385 Critically Assessed Electron–Impact Excitation Cross Sections for He (1^1S) », FOM–Institute for Atomic and Molecular Physics Amsterdam (1998) 1–103 disponible en: <http://www-ndsiaeaorg/reports-new/indc-reports/indc-nds/indc-nds-0385pdf>.
- [11] M GOTO et T FUJIMOTO, « Collisional–radiative Model for Neutral Helium in Plasma: Excitation Cross Section and Singlet–triplet Wavefunction Mixing », NIFS–DATA 43 Research report NIFS–DATE serie ISSN 0915–6364 (July 1997) disponible en: <http://wwwnifsacjp/report/nifsdatahtml>.
- [12] V P SHEVELKO et H TAWARA, « Cross Sections for Electron–Impact Induced Transitions Between Excited States in He: $n, n'=2, 3$ and 4 », NIFS–DATA 28 Research report NIFS–DATE serie ISSN 0915–6364 (Aug 1995) disponible en: <http://wwwnifsacjp/report/nifsdatahtml>. voir aussi: « Excitation of He($2^{1,3}S$) by electron impact », Atomic and Plasma–Material Interaction Data for Fusion (Supplement to the Journal of Nuclear Fusion) 6(1995) 27.
- [13] M E LAGUS, J B BOFFARD, L W ANDERSON et C C LIN, « Cross sections of electron excitation out of metastable helium levels with a fast metastable target produced via charge exchange », Phys. Rev. A 53(1996) 1505-1518.
- [14] J B BOFFARD, M E LAGUS, L W ANDERSON et C C LIN, « Electron–impact–excitation cross sections out of the 2^3S metastable level of helium at high energies », Phys. Rev. A 59(1999) 4079-4082.
- [15] G A PIECH, M E LAGUS, L W ANDERSON, C C LIN et M R FLANNERY, « Cross sections for electron excitation of the 2^3S metastable level of He into higher triplet levels », Phys. Rev. A 55(1997) 2842-2856.
- [16] L L ALVES, G GOUSSET et C M FERREIRA, « A collisional–radiative model for microwave discharges in helium at low and intermediate pressures », J. Phys. D: Appl. Phys. 25(1992) 1713-1732.
- [17] D C CARTWRIGHT et G CSANAK, « Electron–impact excitation from metastable helium: $2l^{1,3}S \rightarrow nl^{1,3}L$ ($L=0, 1, 2; n=2, \dots, \infty$) », Phys. Rev. A 55(1997) 1962-1970.
- [18] F J de HEER, I BRAY, D V FURSA, F W BLIEK, H O FOLKERTS, R HOEKSTRA et H P SUMMERS, « Excitation of He($2^{1,3}S$) by electron impact », Atomic and Plasma–Material Interaction Data for Fusion (Supplement to the Journal of Nuclear Fusion) 6(1995) 7-26.

ESTIMATION DE LA CONCENTRATION ÉLECTRONIQUE PAR MODÉLISATION DES ÉQUATIONS DE MAXWELL

Introduction

Nous avons réalisé des mesures de concentration électronique du plasma par élargissement Stark sur la raie $H\beta$ dans les décharges d'hélium, avec un monochromateur à haute résolution (THR 1500). Malgré la précision des mesures réalisées, les résultats n'ont pas permis de déterminer l'évolution de la concentration électronique en fonction des paramètres de la décharge. Cela est surtout lié au faible élargissement Stark qui résulte de la faible concentration électronique et au fort élargissement de pression (van der Waals). Cependant, ces mesures nous ont permis de fixer une limite supérieure de la concentration électronique moyenne. Celle-ci ne peut être supérieure à $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Pour estimer la concentration électronique, nous avons alors choisi la simulation numérique. En effet, la modélisation électromagnétique de la cavité donne accès à la concentration électronique recherchée. Il s'agit d'une concentration électronique effective car les variations spatiales des grandeurs caractéristiques du plasma, intervenant sur ses propriétés électromagnétiques, ne sont pas prises en compte. La concentration électronique du plasma intervient dans le modèle électromagnétique par le biais de la permittivité du plasma.

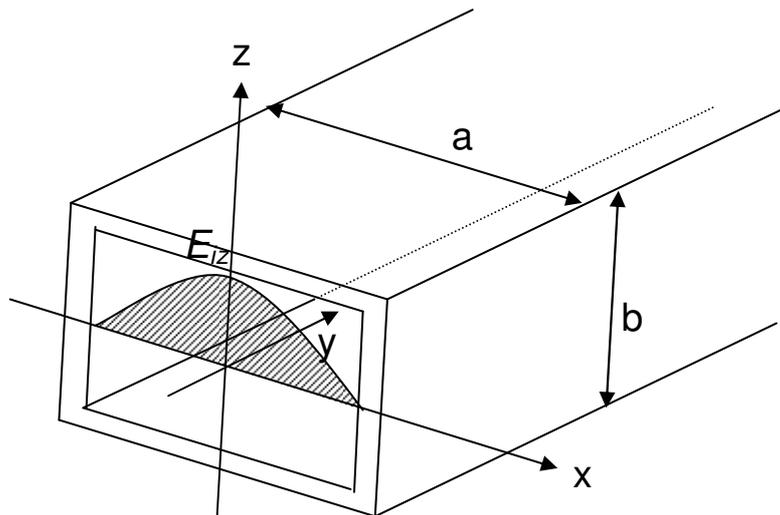


Figure 1 - Section du guide d'ondes et schéma de l'onde en mode TE_{10} ¹.

¹ En général, par convention, l'axe de propagation de l'onde est l'axe (Oz). Ici, pour des raisons de commodité dans COMSOL, nous avons permuté l'axe (Oz) et l'axe (Oy) tout en conservant un trièdre direct. On pourra alors s'assurer que, dans le cas particulier du mode TE_{10} , la permutation de ces axes laisse ce mode invariant.

La Figure 1 présente le schéma du guide d'ondes et la configuration du champ électrique. Le champ électrique se propage selon un mode TE₁₀, qui est le mode de fonctionnement de notre réacteur micro-ondes. Le champ électrique incident E_i et le champ magnétique H_i correspondant sont donnés par les relations suivantes [1] :

$$E_{ix} = E_{iy} = 0 \quad \text{Équation 1}$$

$$E_{iz}(x, y) = E_0 \cos\left(\frac{\pi x}{a}\right) \exp(-j\beta y) \quad \text{Équation 2}$$

$$H_{ix}(x, y) = E_0 \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}} \frac{\lambda}{\lambda_g} \cos\left(\frac{\pi x}{a}\right) \exp(-j\beta y) \quad \text{Équation 3}$$

$$H_{iy}(x, y) = E_0 j \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}} \frac{\lambda}{2a} \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) \exp(-j\beta y) \quad \text{Équation 4}$$

$$H_{iz} = 0 \quad \text{Équation 5}$$

Avec, $\beta = \frac{2\pi}{\lambda_g}$ et $\frac{1}{\lambda_g^2} = \frac{1}{\lambda^2} - \frac{1}{4a^2}$. $\lambda = \frac{c}{f}$ est la longueur d'onde du signal fourni par le générateur, c est la vitesse de la lumière ($3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$), f est la fréquence du générateur, $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$ est la permittivité du milieu, ε_r est la permittivité relative du milieu, $\varepsilon_0 = \frac{1}{36\pi 10^9} \text{ F m}^{-1}$ est la permittivité du vide, $\mu = \mu_0 \mu_r$ est la perméabilité du milieu, μ_r est la perméabilité relative du milieu et $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H m}^{-1}$ est la perméabilité du vide.

Dans notre cas, pour une fréquence du générateur f de 2,45 GHz et pour le guide d'ondes rectangulaire standard WR340, nous avons : $\lambda = 0,122 \text{ m}$, $a = 0,086 \text{ m}$, $b = 0,043 \text{ m}$ et donc $\lambda_g = 0,173 \text{ m}$

La puissance incidente est la puissance représentée par le vecteur de Poynting traversant une section S du guide d'ondes :

$$P_i = \int_S \frac{|E_{iz}| |H_{ix}|}{2} = E_0^2 \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}} \frac{\lambda}{\lambda_g} \frac{ab}{4} \quad \text{Équation 6}$$

En présence d'une décharge, les réflexions sur les parois de la cavité doivent, quant à elles, satisfaire une condition de phase pour laquelle il y a résonance et amplification du champ électrique dans la cavité. La résonance a lieu à une fréquence déterminée. Un milieu tel qu'un plasma change alors cette fréquence de résonance et amortit l'onde dans la cavité en absorbant sa puissance et, de ce fait, diminue l'intensité du champ.

À partir des paramètres physiques de la cavité (position du piston, position du stub, puissance incidente et puissance réfléchie) et des dimensions du plasma, obtenues expérimentalement, il est alors possible d'estimer la concentration électronique.

Définition du modèle

Équation générale du problème [2]

Le problème à résoudre est décrit par:

$$\text{Loi de Maxwell-Ampère : } \text{rot } H = \nabla \times H = J + \frac{\partial D}{\partial t} \quad \text{Équation 7}$$

$$\text{Loi de Faraday : } \text{rot } E = \nabla \times E = -\frac{\partial B}{\partial t} \quad \text{Équation 8}$$

$$\text{Loi d'Ohm : } J = \sigma E \quad \text{Équation 9}$$

Nous avons les relations constitutives suivantes :

$$D = \varepsilon E \quad \text{Équation 10}$$

$$B = \mu H \quad \text{Équation 11}$$

Nous supposons que les champs E et H sont des champs harmoniques, c'est-à-dire qu'ils peuvent s'écrire sous la forme :

$$E(x, y, z, t) = E(x, y, z)e^{j\omega t} \quad \text{Équation 12}$$

$$H(x, y, z, t) = H(x, y, z)e^{j\omega t} \quad \text{Équation 13}$$

Il est alors possible de spécifier les propriétés des matériaux en termes de ε_r , μ_r et σ . Ainsi l'équation du problème devient :

$$\nabla \times \left(\frac{1}{\mu_r} \nabla \times E \right) - k_0^2 \left(\varepsilon_r - j \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0} \right) E = 0 \quad \text{Équation 14}$$

avec

$$k_0 = \omega \sqrt{\varepsilon_0 \mu_0} = \frac{\omega}{c_0} \quad \text{Équation 15}$$

où c_0 désigne la vitesse de la lumière dans le vide et σ est la conductivité électrique du milieu.

Résolution des équations

L'Équation 14 est résolue numériquement sur le domaine physique défini par la Figure 2 à l'aide du logiciel de résolution par éléments finis Comsol Multiphysics®, couplé à Matlab® qui nous permet d'itérer sur les paramètres géométriques et sur la concentration électronique.

Pour atteindre notre objectif, deux étapes sont nécessaires. La première correspond à la solution en valeur propre de l'Équation 14, qui nous donne accès à la fréquence de résonance de la cavité. La valeur propre recherchée V_{res} est reliée à la pulsation par $V_{res} = -j\omega$. La fréquence de résonance de la cavité associée est alors $f_{res} = \frac{\omega}{2\pi}$. La deuxième correspond à la résolution en E , donnant accès aux puissances absorbée et réfléchie et à la valeur de E .

La résolution en valeur propre est employée pour la détermination de la concentration électronique à une fréquence déterminée (2,45 GHz). La deuxième étape est appliquée une fois la concentration déterminée. Elle donne accès à la valeur du champ électrique dans le plasma ainsi qu'aux puissances absorbée et réfléchie.

Caractéristiques géométriques et physiques du modèle

La géométrie complète du réacteur micro-ondes est représentée en détail dans le chapitre 3. Du fait que nous sommes en présence d'un plasma d'hélium (homogène et non filamentaire), nous supposons que le problème électromagnétique étudié est symétrique par rapport au plan (zOy). La condition de symétrie réduit le temps de calcul. La géométrie utilisée pour la résolution numérique des équations du problème est représentée Figure 2.

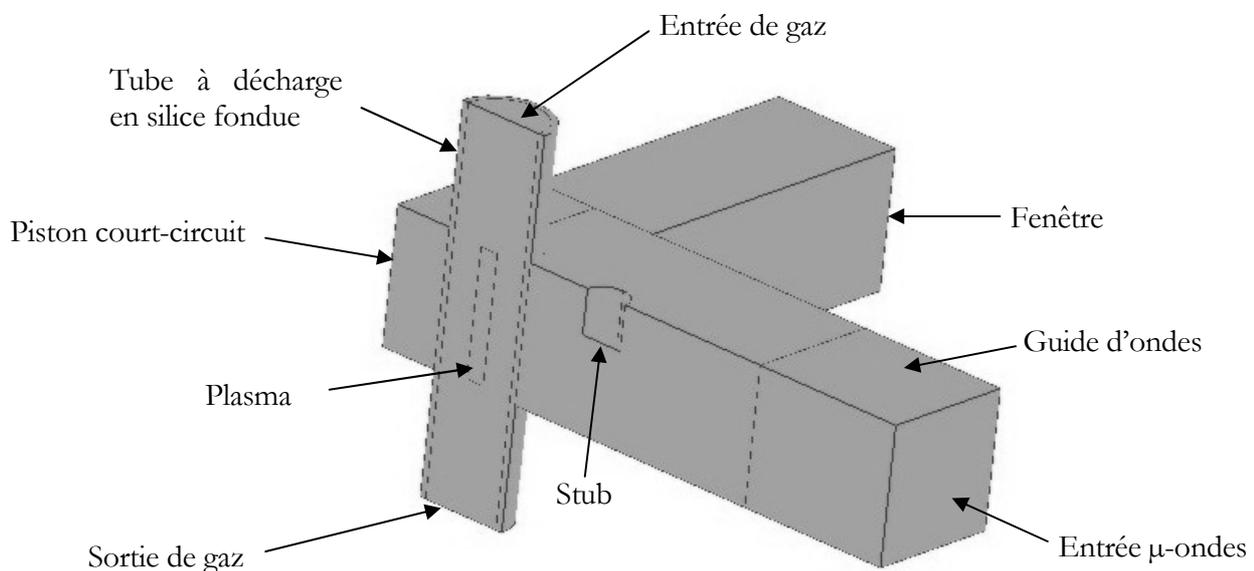


Figure 2 - Modèle géométrique de la cavité résonnante.

Les caractéristiques géométriques et les propriétés physiques des différents domaines constituant le dispositif expérimental sont les suivantes :

Guide d'ondes :

C'est un guide d'ondes rectangulaire standard WR340 ($a = 0,086$ m et $b = 0,043$ m). La distance entre le centre du tube à décharge et l'extrémité du guide d'ondes est fixée à 0,150 m. La puissance incidente imposée à cette extrémité représente la puissance délivrée par le générateur micro-ondes fonctionnant à une fréquence fixe de 2,45 GHz. La permittivité relative ϵ_r et la perméabilité relative μ_r de l'air contenu dans le guide d'ondes sont fixées à 1.

Stub :

Le stub est modélisé par un cylindre de rayon 0,007 m. Il est constitué du même matériel que celui du guide d'ondes. Sa hauteur HaS peut varier de 0 à 0,043 m, selon les conditions expérimentales simulées. La distance $DisS$ entre le centre du tube à décharge et le centre du stub est fixée à 0,0436 m.

Tube en silice fondue (tube à décharge) :

Les rayons extérieur et intérieur du tube en quartz sont respectivement de 0,015 m et de 0,013 m. La hauteur du tube de quartz est fixée à 0,120 m. Les propriétés électromagnétiques prises en compte pour la silice fondue sont : $\epsilon_r = 3,75$ et $\mu_r = 1$.

Piston court-circuit :

Le piston est modélisé par une paroi plane qui est un conducteur électrique parfait (voir conditions aux limites). La distance $DisP$ entre le centre du tube et ce piston peut varier de 0,03 m à 0,15 m, selon les conditions expérimentales simulées.

Fenêtre :

La fenêtre est modélisée par un parallélépipède rectangle de largeur 0,043 m, de hauteur 0,043 m et de longueur 0,100 m. Même si la fenêtre empêche toute fuite de micro-ondes, nous la prenons en compte dans notre modélisation car elle influe sur les conditions de résonance, en particulier, lorsque la concentration électronique du plasma est relativement faible ou en l'absence de plasma.

Gaz :

Le tube à décharge est rempli d'hélium. Ses caractéristiques physiques sont les suivantes : $\epsilon_r = 1$ et $\mu_r = 1$.

Plasma :

La géométrie du plasma est modélisée par un cylindre de rayon RaP et de hauteur HaP , ces dimensions sont définies expérimentalement par analyse d'image des photos du plasma. La

perméabilité relative du plasma μ_r est considérée étant égale à 1 [3]. La permittivité relative du plasma dépend de sa concentration électronique n_e et de la fréquence de collision électron-neutres ν . Elle est décrite par:

$$\varepsilon_r = 1 - \frac{\left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2}{1 - j\frac{\nu}{\omega}} \quad \text{Équation 16}$$

$$\omega = 2\pi f \quad \text{Équation 17}$$

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\varepsilon_0 m_e}}, \text{ pulsation du plasma} \quad \text{Équation 18}$$

$$f_p = \frac{\omega_p}{2\pi}, \text{ fréquence du plasma} \quad \text{Équation 19}$$

où $e = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ et $m_e = 9.109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$.

La conductivité électrique du plasma est décrite par :

$$\sigma = \frac{n_e e^2}{m_e} \frac{1}{\nu + j\omega} \quad \text{Équation 20}$$

Pour les simulations, la fréquence de collision électron-neutre ν est considérée constante dans tout le volume du plasma. Quant à la concentration électronique, on considère qu'elle a une distribution radiale représentée par une fonction de Bessel et une variation axiale linéaire. Nous supposons que le plasma est contenu dans un cylindre de rayon RaP et de hauteur HaP (Figure 3).

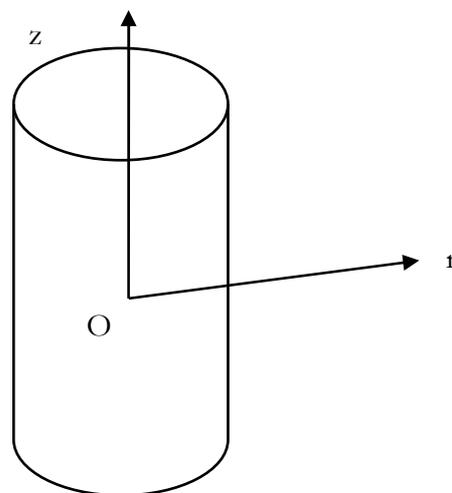


Figure 3 - Géométrie du plasma.

$n_e(r, z)$ est de la forme :

$$n_e(r, z) = AJ\left(\frac{r}{RaP}\right)f\left(\frac{z}{HaP}\right) + B \quad \text{Équation 21}$$

J est une fonction construite à partir de la fonction de Bessel de première espèce $J_0(x)$ telle que :

$$\begin{cases} J(0) = 1 \\ J(1) = 0 \end{cases}$$

ce qui nous donne :

$$J\left(\frac{r}{RaP}\right) = J_0\left(\frac{r}{2.404825 \cdot RaP}\right)$$

f est construite à partir de demi-droites telles que :

$$\begin{cases} f(-1) = 0 \\ f(0) = 1 \\ f(1) = 0 \end{cases}$$

ce qui nous donne :

$$f\left(\frac{z}{HaP}\right) = \begin{cases} \frac{z}{HaP} + 1 & \text{si } -1 \leq \frac{z}{HaP} < 0 \\ -\frac{z}{HaP} + 1 & \text{si } 0 \leq \frac{z}{HaP} < 1 \end{cases}$$

Ces fonctions sont présentées sur la Figure 4.

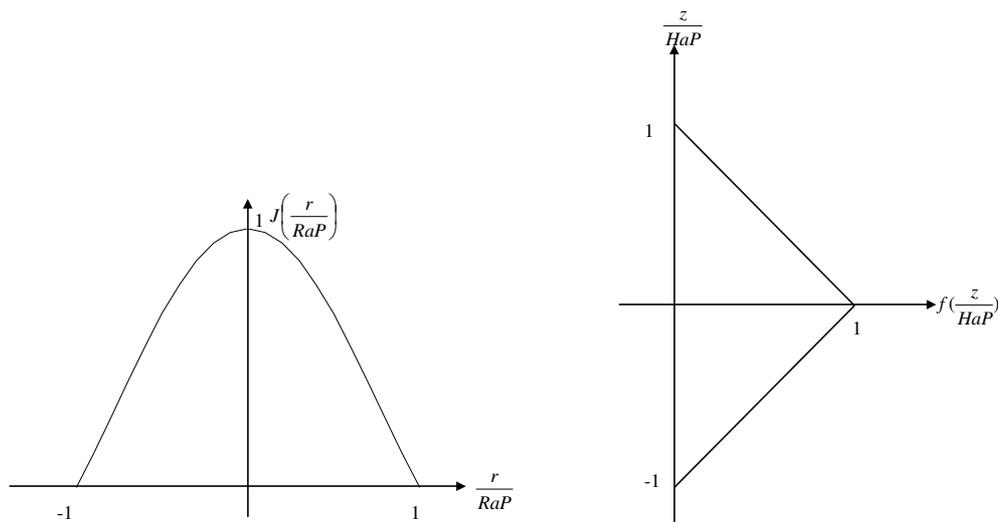


Figure 4 - Représentation de $J\left(\frac{r}{RaP}\right)$ et $f\left(\frac{z}{HaP}\right)$.

$n_e(r, z)$ doit alors vérifier les conditions aux limites suivantes :

$$n_e(0,0) = n_{e_{\max}}$$

$$n_e(RaP, z) = n_e\left(r, \frac{HaP}{2}\right) = n_{e_0}$$

d'où

$$A = n_{e_{\max}} - n_{e_0} \text{ et } B = n_{e_0} .$$

Nous considérons $n_{e_0} = 0$.

Afin de comparer nos résultats avec une concentration électronique constante $n_{e_{cste}}$, nous déterminons $n_{e_{\max}}$ par la relation suivante :

$$\pi \cdot RaP^2 \cdot HaP \cdot n_{e_{cste}} = \int_{\text{Cylindre}} n_e(r, z) dV$$

$$\text{d'où } n_{e_{\max}} = \frac{(n_{e_{cste}} - n_{e_0})}{l} + n_{e_0} \text{ où } l = \int_0^1 yJ(y) dy = 0,2158$$

Des exemples de résultats obtenus avec cette distribution sont présentés Figure 5 et Figure 6. Ils reproduisent les évolutions spatiales respectivement de la concentration électronique n_e et de la permittivité relative ϵ_r dans le plasma d'hélium pour $f_{res} = 2,45GHz$, $\nu = 1,01 \cdot 10^{11} Hz$ et $n_{e_{\max}} = 3,0 \cdot 10^{13} cm^{-3}$.

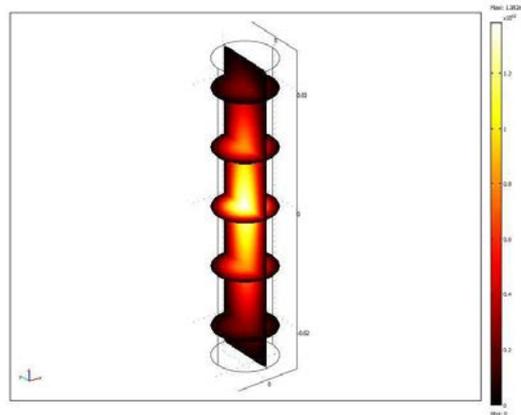


Figure 5 - Concentration électronique n_e dans le plasma d'hélium pour $n_{e_{\max}} = 3,0 \cdot 10^{13} cm^{-3}$
 $f_{res} = 2,45 GHz$, $\nu = 1,01 \cdot 10^{11} Hz$.

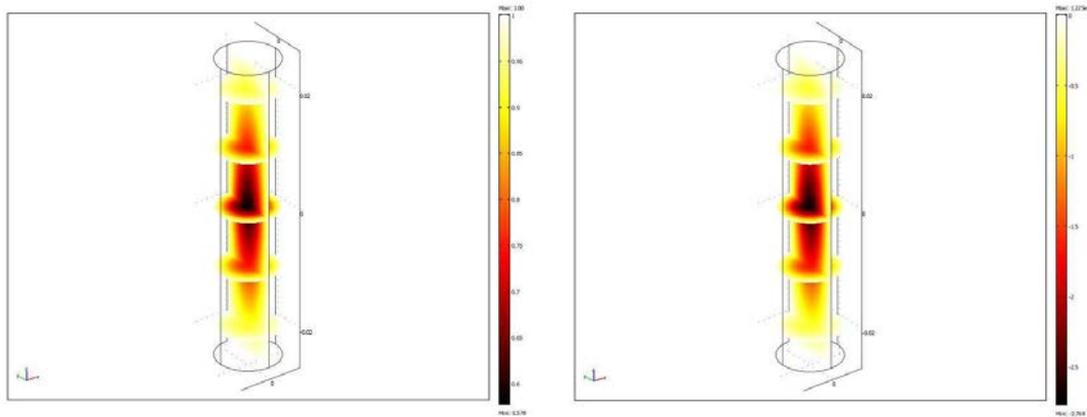


Figure 6 - Parties réelle (à gauche) et imaginaire (à droite) de ϵ_r dans le plasma d'hélium pour $n_{e_{\max}} = 3,0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, $f_{\text{res}} = 2,45 \text{ GHz}$, $\nu = 1,01 \times 10^{11} \text{ Hz}$.

Conditions aux limites

Nous supposons que les parois du dispositif expérimental sont des conducteurs électriques parfaits, c'est-à-dire :

$$\mathbf{n} \times \mathbf{E} = 0 \quad \text{Équation 22}$$

où \mathbf{n} est le vecteur unitaire normal à la surface.

Sur les plans de symétrie, nous imposons une condition aux limites du type conducteur magnétique parfait, c'est-à-dire :

$$\mathbf{n} \times \mathbf{H} = 0 \quad \text{Équation 23}$$

Cette condition assure une composante tangentielle du champ magnétique nulle. Elle est équivalente à une condition de symétrie du champ électrique.

Pour la section du guide qui relie le générateur au réacteur, nous imposons une condition de type « port » qui est une condition d'adaptation (« matched boundary »). Cette condition d'adaptation s'applique sur des frontières qui n'ont pas de représentation physique, comme par exemple notre section du guide d'ondes. Cette condition aux limites simule une frontière totalement non réfléchissante. Elle se traduit, dans le problème aux valeurs propres qui est posé, par la relation suivante :

$$\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{E}) - j\beta \mathbf{n} \times (\mathbf{E} \times \mathbf{n}) = 0 \quad \text{Équation 24}$$

À l'entrée et à la sortie des gaz et à la fenêtre, nous imposons également une condition de type « port ».

Quand le problème porte sur le calcul des puissances, la condition de « port » sur la section du guide d'ondes permet d'imposer la puissance incidente P_i par l'intermédiaire de \mathbf{E}_0 , selon l'Équation 6. Cela se traduit par la relation suivante :

$$n \times (\nabla \times E) - j\beta n \times (E \times n) = -2j\beta n \times (E_{imp} \times n) \quad \text{Équation 25}$$

avec $E_{imp} = (0, 0, E_0 \cos(\frac{\pi x}{a}))$ (cf. Équation 1 et Équation 6).

Comsol Multiphysics® nous permet également de calculer directement le coefficient de réflexion $\text{mod}(\Gamma_r)$ et l'angle de déphasage φ de l'onde à l'aide du paramètre S_{11} [2][4] :

$$\text{mod}(\Gamma_r) = \text{mod}(S_{11}) = \frac{\sqrt{P_r}}{\sqrt{P_i}} \quad \text{Équation 26}$$

$$\varphi = \arg(\Gamma_r) = \arg(S_{11}) \quad \text{Équation 27}$$

La puissance réfléchie et la puissance absorbée sont alors obtenues par les relations suivantes :

$$P_r = \text{mod}(S_{11})^2 P_i \quad \text{Équation 28}$$

$$P_a = (1 - \text{mod}(S_{11})^2) P_i \quad \text{Équation 29}$$

Maillage

Nous avons étudié la sensibilité de la solution au problème posé en fonction du type de maillage (raffinements locaux, type d'éléments). La Figure 7 présente un exemple de maillage utilisé. La géométrie est maillée à l'aide d'environ 9000 éléments vectoriels quadratiques (la quantité exacte d'éléments varie légèrement selon les dimensions de la cavité), ce qui correspond à environ 63500 degrés de liberté. Les éléments vectoriels sont employés pour satisfaire correctement les conditions aux limites du champ électromagnétique dont certaines composantes sont discontinues.

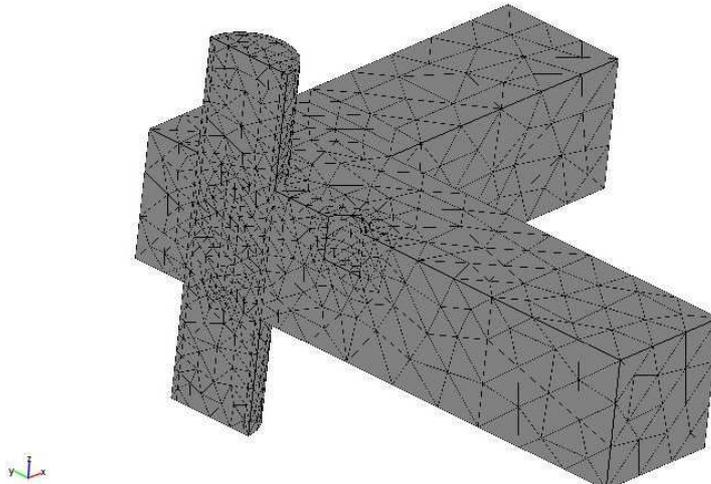


Figure 7 - Maillage de la géométrie étudiée utilisé dans la résolution numérique du problème.

Problème portant sur l'ajustement du système de couplage

Procédure pour la détermination de la concentration électronique

Pour déterminer la concentration électronique du plasma, les paramètres de la cavité ($DisP$ et HaS) sont fixés par leurs valeurs expérimentales. Les dimensions du plasma sont également fixées. La concentration électronique est modifiée progressivement et la valeur de la fréquence de résonance à chaque concentration est calculée. La concentration électronique du plasma retenue est celle pour laquelle la fréquence de résonance est la même que celle du générateur (2,45 GHz). La recherche de la solution donnant la concentration électronique est réalisée par dichotomie.

La Figure 8 présente un exemple de variation du coefficient d'absorption pour des dimensions de plasma et de cavité fixes. On observe clairement une concentration pour laquelle l'absorption est maximale, qui correspond au cas où la fréquence de résonance de la cavité est la même que la fréquence du générateur (2,45 GHz).

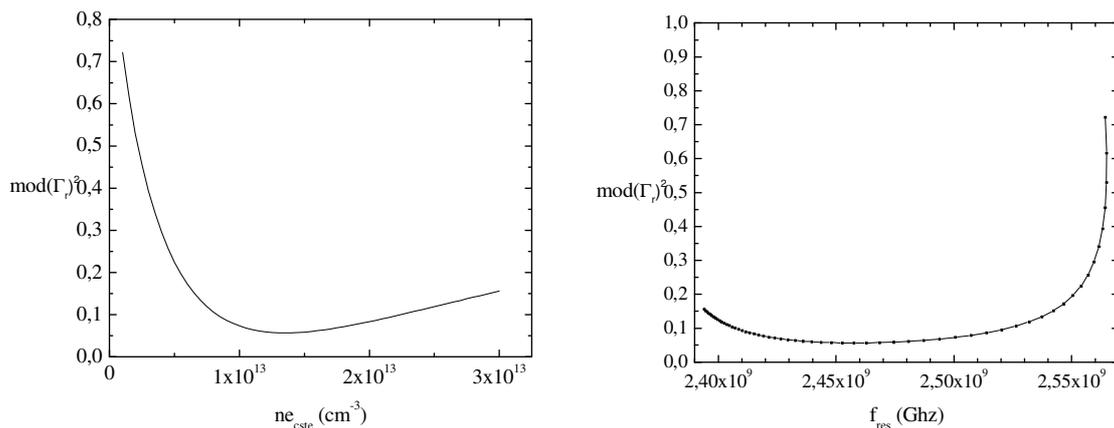


Figure 8 - $\text{mod}(\Gamma_r)^2$ en fonction de n_e et en fonction de f_{res} .

Problème portant sur le calcul des puissances

La concentration électronique étant maintenant connue, le problème consiste alors à calculer le champ électromagnétique E dans la cavité en résolvant l'Équation 14. Nous pouvons ainsi calculer le coefficient de réflexion et l'angle de déphasage de l'onde et déterminer les puissances absorbée P_a et réfléchie P_r en fonction de la puissance incidente P_i , imposée à l'entrée du guide d'ondes.

Résultats

Nous avons mené une série d'expériences qui nous ont permis de connaître expérimentalement les positions du système de couplage et la puissance réfléchie en fonction de la puissance incidente à une fréquence de résonance de 2,45 GHz. Les dimensions du plasma et la température du gaz sont également mesurées. Avec ces valeurs, nous allons donc estimer la concentration électronique pour ces conditions expérimentales.

Validation du code

Afin de valider notre code, nous présentons dans le Tableau 1 un premier résultat en l'absence de plasma ($\epsilon_r=1$). En particulier, nous recherchons numériquement la position du système de couplage de telle manière que la fréquence de résonance de la cavité soit de 2,45 GHz.

Nous retrouvons les positions du système de couplage obtenues expérimentalement. Quand les parois sont considérées comme étant des conducteurs parfaits, nous négligeons l'absorption sur les parois de la cavité et sur celles du guide d'ondes. Dans ces conditions, une puissance absorbée nulle est obtenue, ce qui signifie que la cavité en résonance à vide ne présente pas de fuites micro-ondes. Si on considère les parois réelles en laiton, le modèle fournit une valeur de puissance absorbée proche de celle mesurée. Ces résultats montrent que le modèle peut décrire correctement la cavité résonnante.

La prise en compte de la contribution des parois sur la puissance absorbée n'est importante qu'en l'absence de plasma. En présence de plasma, cette contribution à l'absorption de la puissance devient négligeable.

Tableau 1 - Positions du système de couplage et puissances absorbées en l'absence de plasma. Comparaison entre la mesure expérimentale et les valeurs simulées.

	P_i (W)	f_{res} (GHz)	$\text{mod}(\Gamma_r)$	P_a (W)	ϵ_r du plasma	$DisS$ (m)	HaS (m)	$DisP$ (m)
Exp.	500	-	0,707	250	1	0,04360	0,02450	0,03100
Num.	500	2,45	1	0	1	0,04400	0,02450	0,03100
Num.*	500	2,45	0,797	182	1	0,04400	0,02450	0,03100

* simulation avec des parois réelles de laiton (absorption prise en compte).

Nous représentons sur la Figure 9 la norme du champ électrique à la résonance sur un plan pour une puissance incidente de 500 W. Nous traçons sur la Figure 10, la norme du champ E le long de l'axe Y (dans le plan de symétrie). Sur ces figures, nous observons l'amplification du champ électrique dans la cavité à la résonance. Nous observons aussi une amplification du champ à

proximité du stub. Elle est due à la géométrie du stub. Ce phénomène s'observe aussi expérimentalement par le fait qu'un arc électrique peut apparaître à cet endroit.

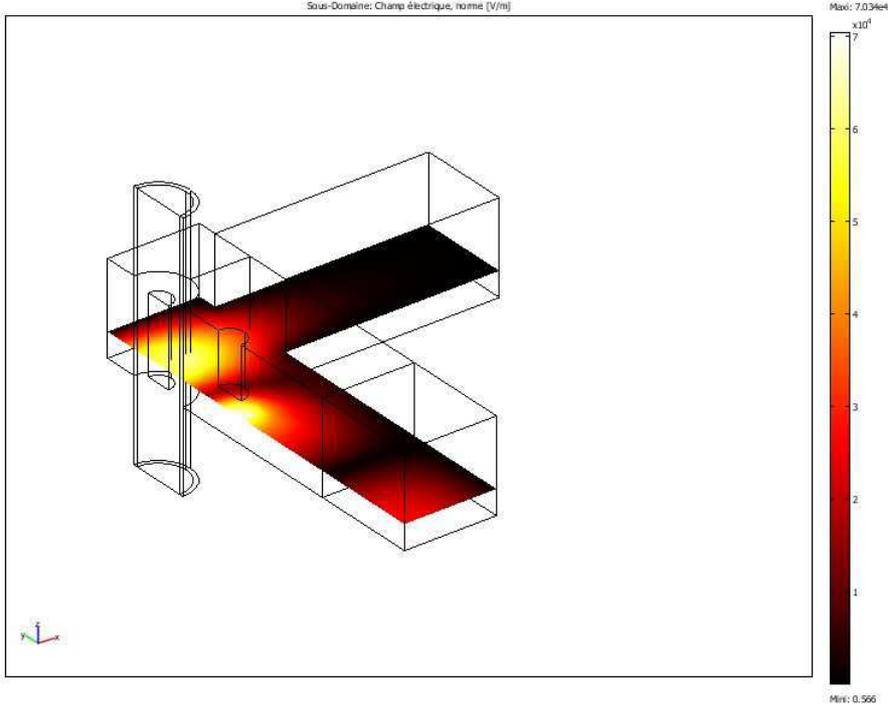


Figure 9 - Norme du champ E en l'absence de plasma - $P_i = 500W$.

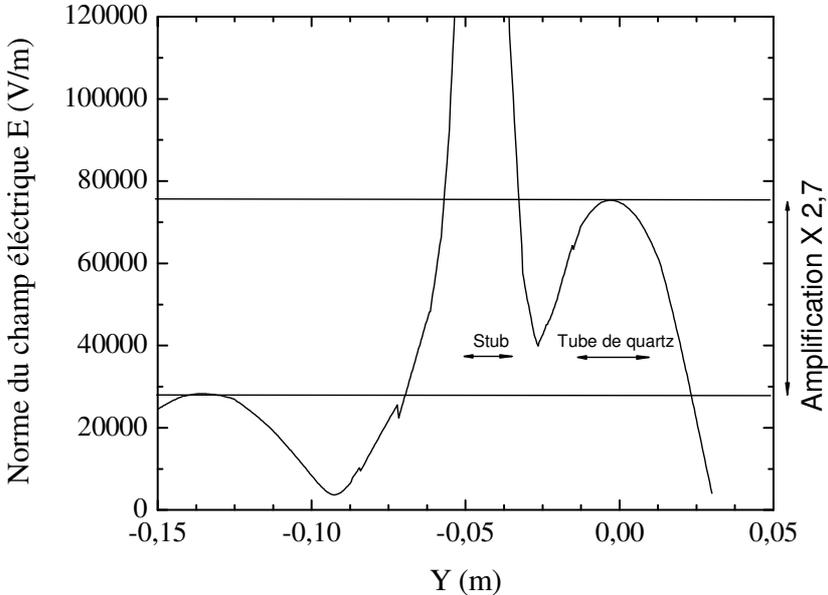


Figure 10 - Norme du champ E le long de l'axe Y en l'absence de plasma ($x= 0,00$ et $z=-0,01m$).

Résultats avec un plasma d'hélium

Nous considérons maintenant que nous avons un plasma d'hélium de forme cylindrique. Nos calculs couplés aux résultats expérimentaux vont nous permettre d'estimer la concentration électronique dans ce plasma. Nous présentons l'évolution des dimensions du plasma en fonction de la puissance incidente dans le Tableau 2.

Nous notons :

$$RaP = \frac{RaP_{min} + RaP_{max}}{2}$$

$$HaS = \frac{HaS_{min} + HaS_{max}}{2}$$

$$VolP = \pi \cdot RaP^2 \cdot HaS$$

Nous présentons dans le Tableau 3, les mesures expérimentales portant sur l'ajustement du système de couplage. Nous y ajoutons la puissance absorbée P_a mesurée.

Enfin, dans le Tableau 4, nous indiquons les mesures de température du gaz obtenues par des mesures de température rotationnelle sur OH et l'estimation de la fréquence de collision électron-neutre estimée à partir de la température du gaz et de la température électronique. Cette estimation est en effet nécessaire pour le calcul de la permittivité relative du plasma et de la conductivité (respectivement Équation 16 et Équation 20).

Tableau 2 - Mesures expérimentales des dimensions du plasma d'hélium en fonction de la puissance incidente.

Résultat	P_i (W)	RaP_{min} (m)	RaP_{max} (m)	HaP_{min} (m)	HaP_{max} (m)	RaP (m)	HaP (m)
1	500	0,00284	0,00404	0,03327	0,03956	0,00344	0,03641
2	450	0,00265	0,00377	0,03142	0,03721	0,00321	0,03432
3	400	0,00242	0,00357	0,02968	0,03519	0,003	0,03243
4	350	0,00221	0,00328	0,02707	0,03269	0,00275	0,02988
5	300	0,00198	0,00303	0,02405	0,0297	0,00251	0,02687
6	250	0,00177	0,00273	0,0207	0,02633	0,00225	0,02352
7*	500	0,00286	0,00406	0,03343	0,03964	0,00346	0,03653

* point référent à une campagne de expérimentation différente celle des résultats 1-6.

Tableau 3 - Valeurs expérimentales des positions du système de couplage, des dimensions du plasma d'hélium et de la puissance absorbée en fonction de la puissance incidente.

Résultat	P_i (W)	P_a (W)	RaP (m)	HaP (m)	$DisS$ (m)	HaS (m)	$DisP$ (m)	$VolP$ (m^3)
1	500	500	0,00344	0,03641	0,04360	0,01410	0,03410	1,35122E-06
2	450	450	0,00321	0,03432	0,04360	0,01600	0,03410	1,10844E-06
3	400	400	0,00300	0,03243	0,04360	0,01680	0,03410	9,14615E-07
4	350	350	0,00275	0,02988	0,04360	0,01820	0,03410	7,07558E-07
5	300	300	0,00251	0,02687	0,04360	0,01940	0,03410	5,29775E-07
6	250	250	0,00225	0,02352	0,04360	0,02050	0,03410	3,73851E-07
7	500	500	0,00346	0,03653	0,04360	0,01390	0,03410	1,37154E-06

Tableau 4 - Mesures expérimentales de la température du gaz et estimation de la fréquence de collision électron-neutre du plasma d'hélium en fonction de la puissance absorbée.

Résultat	P_a (W)	T_p (°K)	ν (Hz)
1	500	2750	1,01E+11
2	450	2710	1,02E+11
3	400	2664	1,04E+11
4	350	2595	1,07E+11
5	300	2495	1,11E+11
6	250	2355	1,18E+11
7	500	2750	1,01E+11

Estimation de la concentration électronique du plasma

Afin d'estimer la concentration électronique du plasma, nous imposons dans le code de calcul les conditions géométriques d'ajustement du couplage du Tableau 3 c'est-à-dire que nous fixons $DisS$, HaS , $DisP$. Nous fixons également les dimensions du plasma définies par RaP et HaP .

Nous faisons varier la concentration électronique n_e du plasma jusqu'à ce que la cavité soit accordée à une fréquence de résonance de 2,45 GHz. Nous retenons alors la concentration correspondante à cette résonance.

Nous calculons ensuite le coefficient de réflexion $mod(\Gamma_r)$ et la puissance absorbée en appliquant l'Équation 29.

Nous présentons ces résultats dans le Tableau 5. Nous y ajoutons E_{cav} qui est la valeur de la norme du champ électrique E au centre de la cavité.

Tableau 5 - Calcul de la concentration électronique du plasma d'hélium, du champ électrique et de la puissance absorbée en fonction de la puissance incidente.

Résultats	P_i (W)	$VolP$ (m^3)	ν (Hz)	$n_{e_{max}}$ (cm^{-3})	Équivalent $n_{e_{cste}}$ (cm^{-3})	$mod(\Gamma_r)$	P_a (W)		E_{cav} (Vm^{-1})
							Exp.	Num.	
Vol. Min	500	8,43E-07	1,01E11	2,63691E14	5,69249E13	0,40200	500	419	3,862E03
1 Vol. Moy	500	1,35E-06	1,01E11	1,08535E14	2,34302E13	0,37571	500	429	5,782E03
Vol. Max	500	2,03E-06	1,01E11	6,61161E13	1,42743E13	0,07745	500	494	6,601E03
Vol. Min	450	6,93E-07	1,02E11	1,69604E14	3,66432E13	0,50372	450	386	5,520E03
2 Vol. Moy	450	1,11E-06	1,02E11	9,55120E13	2,06204E13	0,31770	450	405	6,780E03
Vol. Max	450	1,66E-06	1,02E11	6,44703E13	1,39177E13	0,19080	450	434	7,079E03
Vol. Min	400	5,46E-07	1,04E11	1,78142E14	3,84861E13	0,53365	400	286	5,723E03
3 Vol. Moy	400	9,17E-07	1,04E11	9,84242E13	2,12476E13	0,34353	400	353	6,849E03
Vol. Max	400	1,46E-06	1,04E11	6,67409E13	1,44079E13	0,20453	400	383	7,347E03
Vol. Min	350	4,15E-07	1,07E11	1,37599E14	2,97299E13	0,52627	350	253	7,217E03
4 Vol. Moy	350	7,10E-07	1,07E11	8,43640E13	1,82123E13	0,34804	350	308	8,158E03
Vol. Max	350	1,10E-06	1,07E11	6,10797E13	1,31868E13	0,20364	350	335	8,120E03
Vol. Min	300	2,96E-07	1,11E11	1,04350E14	2,25472E13	0,57355	300	201	9,6334E03
5 Vol. Moy	300	5,32E-07	1,11E11	6,66537E13	1,43890E13	0,41185	300	249	1,0341E04
Vol. Max	300	8,57E-07	1,11E11	4,96856E13	1,07265E13	0,26553	300	280	9,8657E03
Vol. Min	250	2,04E-07	1,18E11	6,02403E13	1,30045E13	0,67667	250	136	1,3314E04
6 Vol. Moy	250	3,74E-07	1,18E11	4,18788E13	9,04740E12	0,55746	250	172	1,3810E04
Vol. Max	250	6,16E-06	1,18E11	3,28510E13	7,09235E12	0,43335	250	203	1,3335E04
7 Vol. Moy	500	1,37E-06	1,01E11	1,09371E14	2,36125E13	0,37862	500	429	5,4962E03

Afin de quantifier l'erreur sur la concentration électronique du plasma en estimant expérimentalement le volume de plasma, nous présentons dans le Tableau 5 un encadrement de cette concentration à partir des valeurs extrêmes de ce volume (cf. Tableau 2). Les valeurs de la norme du champ électrique au centre du plasma et de la concentration électronique, dans ces cas extrêmes et moyens, sont présentées respectivement Figure 11 et Figure 12.

D'après nos résultats, le modèle électromagnétique donne le meilleur accord avec l'expérience lorsque l'on considère les valeurs maximales des dimensions du plasma mesurées. Cela doit être lié à la forte énergie d'excitation de la transition à 587 nm, prise en compte pour les mesures de dimension (chapitre 5), lorsqu'on la compare à l'énergie moyenne des électrons.

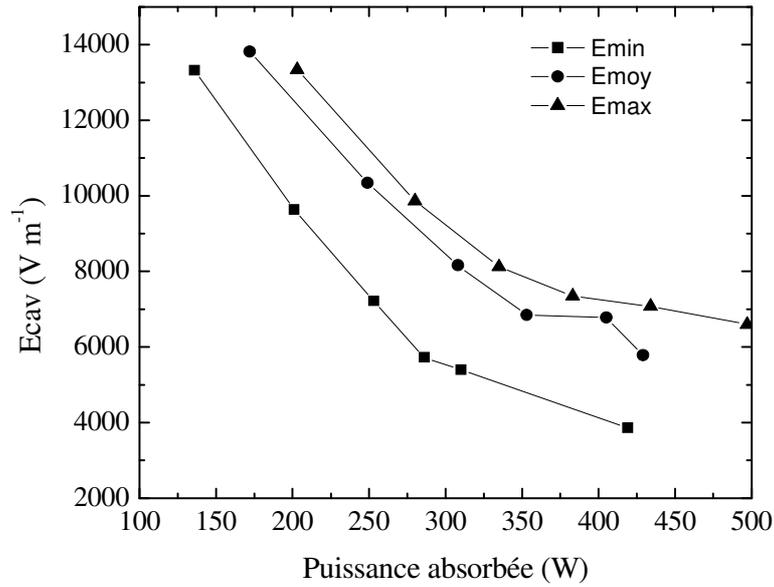


Figure 11 - Encadrement de E_{cav} en fonction de la puissance absorbée. E_{min} est le champ calculé avec les dimensions minimales du plasma, E_{moy} celui calculé avec les dimensions moyennes du plasma et E_{max} celui calculé avec les dimensions maximales du plasma.

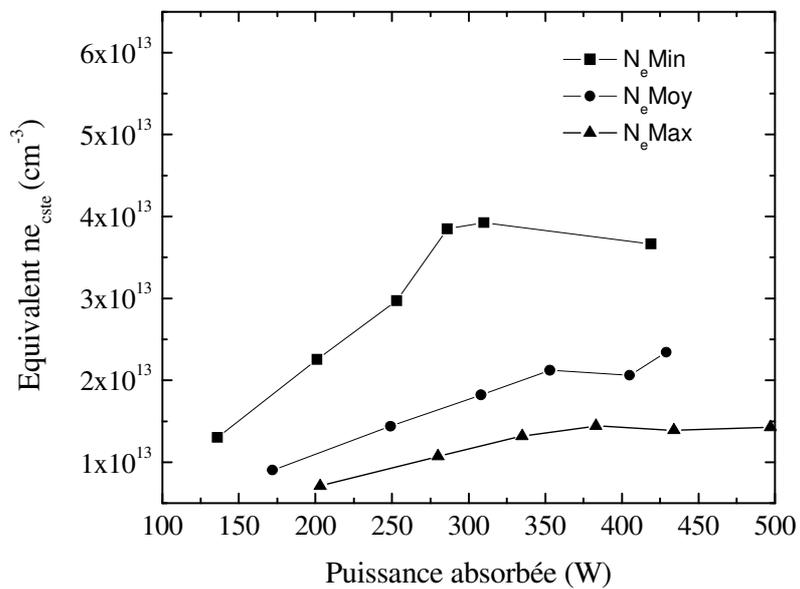


Figure 12 - Encadrement de la concentration électronique du plasma en fonction de la puissance absorbée. N_e_{min} correspond à la concentration électronique calculée avec les dimensions minimales du plasma, N_e_{moy} celle calculée avec les dimensions moyennes du plasma et N_e_{max} celle calculée avec les dimensions maximales du plasma.

Quand on compare ces résultats avec les résultats du modèle collisionnel-radiatif (chapitre 4), il faut prendre le résultat 5 Tableau 5 pour Vol. Max. Le champ effectif calculé est de 6976 Vm^{-1} , ce

qui est très proche des 6600 Vm^{-1} du modèle collisionnel-radiatif. La concentration électronique moyenne obtenue ici ($1,07 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$) est inférieure à celle du modèle collisionnel-radiatif ($3,0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$). Néanmoins, la valeur de $n_{\text{e,max}}$ ($4,96 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$) est supérieure à la valeur du chapitre 4. Il semblerait que ces différences soient liées surtout aux problèmes de distribution spatiale des différentes espèces dans la décharge car dans le chapitre 4, nous avons établi un modèle 0-dimensionnel qui est ajusté sur des mesures expérimentales moyennes. Il faudrait en effet connaître la distribution spatiale de la concentration électronique.

La concentration électronique estimée par notre modèle électromagnétique augmente légèrement avec la puissance. En même temps, le champ électrique E diminue avec l'augmentation de la puissance. Ceci semble logique.

Pour donner un exemple de résultat du modèle, nous représentons sur la Figure 13 la norme du champ électrique pour le résultat 1 du Tableau 5. Sur la Figure 14, nous le traçons le long de l'axe Y (dans le plan de symétrie). Sur ces figures, nous observons l'absorption du champ électrique par le plasma.

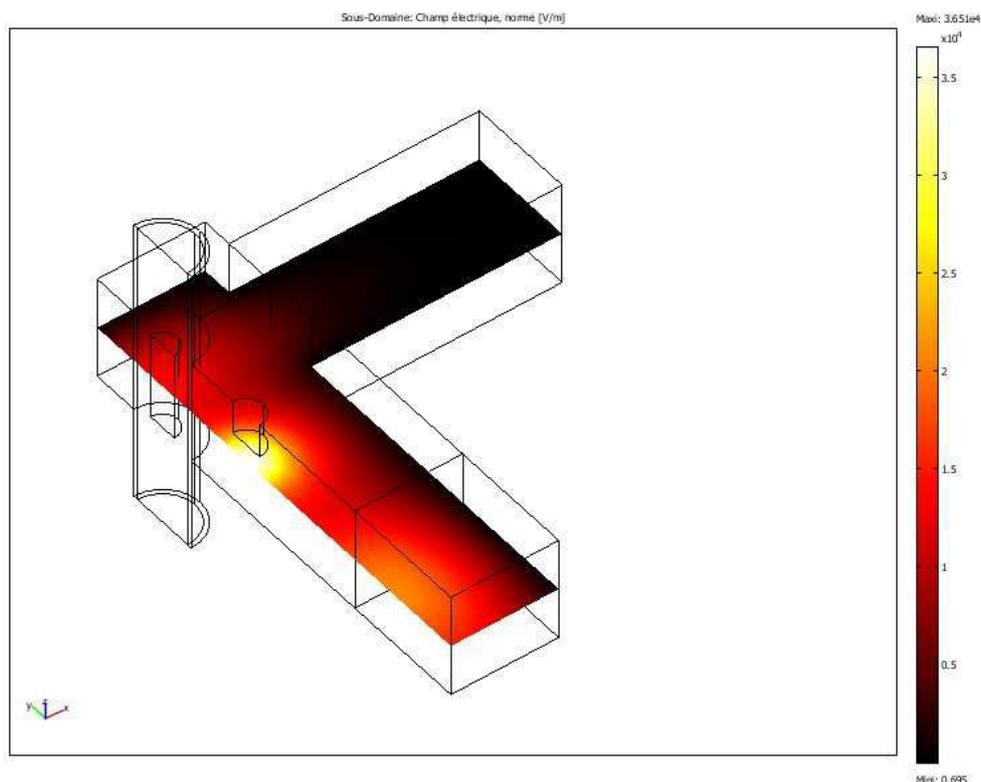


Figure 13 - Norme du champ E en présence d'un plasma d'hélium - $P_i = 500W$.

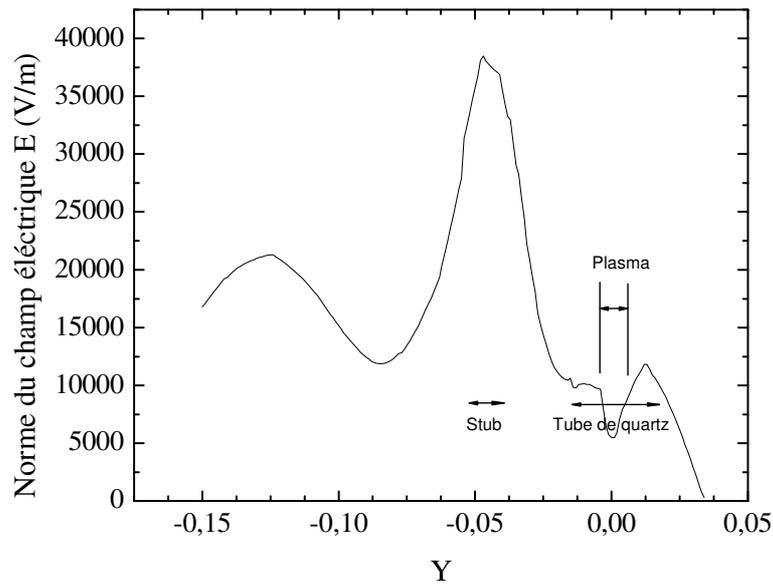


Figure 14 - Norme du champ E le long de l'axe Y en présence d'un plasma d'hélium ($x=0,00$ et $z=-0,01$ m).

En conclusion, le modèle semble fournir des valeurs correctes suffisamment proches de la réalité pour considérer qu'elles sont représentatives des grandeurs réelles, mais le volume du plasma reste un paramètre très influent et difficile à définir précisément. En utilisant notre méthode de mesure de volume et la concentration électronique suivant une fonction de Bessel, les valeurs maximales des dimensions conduisent à des résultats plus cohérents avec les résultats expérimentaux. Cela corroborent les résultats présentés chapitre 5 où l'on prédisait que la méthode d'analyse d'image utilisée devait sous-estimer le volume du plasma compte tenu du choix de la transition optique utilisée pour le faire.

Références

- [1] G ROUSSY et J A PEARCE "Foundations and industrial applications of microwaves and radio frequency fields" Ed Wiley 1995.
- [2] Documentation Comsol : Reference Guide RF module.
- [3] J M THIEBAUT, Notes (2004), document interne LSGS.
- [4] P F COMBES et R CRAMPAGNE, "E1400 Circuits passifs hyperfréquences", Techniques de l'ingénieur P1403-1444.

Annexe C

APPLICATION DU PLASMA MICRO-ONDES EN CAVITÉ RÉSONNANTE À LA PRESSION ATMOSPHÉRIQUE AU TRAITEMENT DES MATÉRIAUX : LA NITRURATION DU TITANE À HAUTE TEMPÉRATURE

Les plasmas générés par micro-ondes en cavité résonnante présentent des caractéristiques qui sont spécifiques de cette forme d'excitation. Ainsi, non seulement ces plasmas peuvent être utilisés pour créer une source d'espèces actives servant au traitement des surfaces, ce qui est le cas du dépôt de SiO_x par RPECVD présenté chapitre 6, mais aussi comme source de chaleur pour le traitement lui-même du fait des températures élevées régnant au sein de ces plasmas. C'est cette caractéristique qui est exploitée dans la nitruration du titane que nous présentons dans cette annexe.

La température des plasmas micro-ondes en cavité résonnante peut dépasser facilement les 3000 K. Il peut donc être intéressant d'employer ces milieux comme source de chaleur pour des traitements à très haute température. Cela peut permettre d'atteindre des températures situées au-delà de la température de fusion des matériaux les plus réfractaires et ce, à un coût relativement bas.

Une application possible que nous envisageons est la production de monocristaux de matériaux céramiques à partir d'échantillons métalliques solides. C'est ce que l'on va étudier dans le cas du titane. Nous allons vérifier la faisabilité d'un tel procédé pour produire du TiN en partant de titane métallique pur. Nous avons choisi le titane car son nitrure, le TiN est un matériau qui fond à très haute température (3290 °C) et qui présente des propriétés très intéressantes, telle qu'une dureté très élevée [1]. Il s'agit donc de démontrer la faisabilité de ce procédé dans un cas exemplaire.

Actuellement, différents procédés de nitruration ont été étudiés. On peut citer par exemple la nitruration par plasma [1]-[3], la nitruration par décharge d'arc [4], la nitruration par voie gazeuse conventionnelle [5], la nitruration par torche DC à arc [6], la nitruration par laser [7]-[8] ou encore la nitruration par torche TIG [9], entre autres. Entre ces différents procédés, celui présenté par [6] semble être celui qui s'approche le plus de nos conditions expérimentales.

Dispositif expérimental

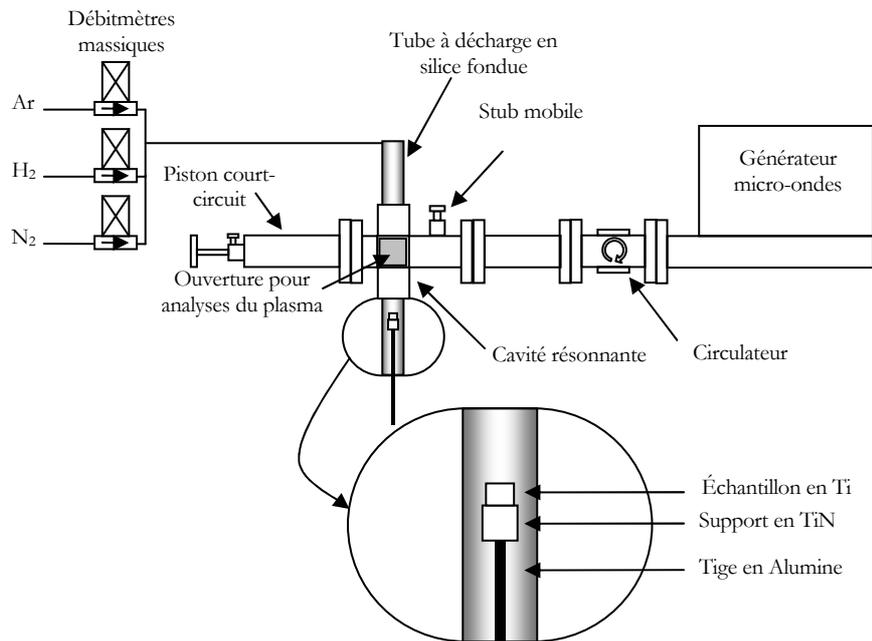


Figure 1 - Dispositif expérimental utilisé pour le traitement du titane.

Le dispositif expérimental utilisé pour le traitement du titane est exactement le même que celui présenté dans le chapitre 3. Ici on additionne simplement un support mobile sur lequel les échantillons en titane sont placés (Figure 1). L'échantillon est traité dans la proche post-décharge. La position de l'échantillon par rapport au fond de la cavité fait varier la température de traitement. Un exemple de l'influence de la distance sur la température de l'échantillon est présenté Figure 2. Avec ce système, des températures de traitement comprises entre 1000 et 2000 K peuvent être atteintes. Théoriquement la limite supérieure de température peut être d'environ 5000 K, qui est la température rotationnelle des molécules d'azote dans une décharge d'azote pur. Pour obtenir cette température il faudrait, néanmoins, améliorer l'isolation thermique du système de manière à éviter de fondre le tube en silice fondue.

Il est important de souligner ici que le gaz plasmagène est l'argon et non l'hélium. L'hélium est un gaz excessivement coûteux, ce qui limite ses applications industrielles. Le mélange utilisé est composé de Ar, N₂ et H₂. L'hydrogène a pour but d'éviter l'oxydation et de réduire les oxydes natifs présents en surface du titane tandis que l'azote sert de gaz réactif.

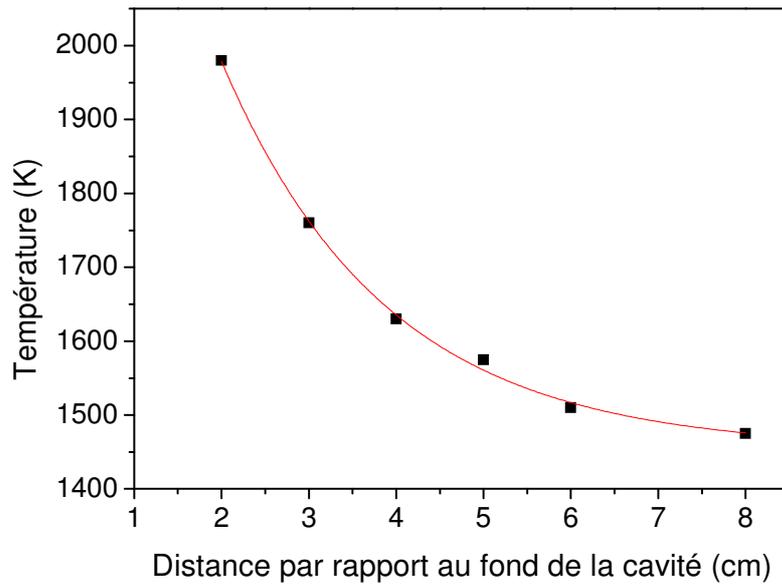


Figure 2 - Température de l'échantillon en fonction de la distance par rapport à la décharge. Mélange gazeux : 86,3%Ar – 13,3%N₂ – 0,4%H₂, débit 7530 Ncm³/min, puissance 500 W.

Les échantillons sont produits à partir d'une tige de titane pur (pureté 99,6%) fournie par Goodfellow. Les échantillons ont une forme cylindrique, avec une hauteur de 4,5 mm et un diamètre de 6 mm. Dans certaines conditions, pour obtenir des couches de TiN bien orientées l'échantillon est prétraité dans un mélange Ar-H₂ à 1550 K pendant 1 h. Ce prétraitement a pour objectif d'augmenter la taille des grains par coalescence.

Les mesures de température ont été effectuées par pyrométrie multi-spectrale dans le visible (520-650 nm) la méthode est décrite par [10] et [11]. On utilise un monochromateur calibré Ocean Optics S2000. Selon ces références, l'erreur de mesure est de l'ordre de 5%.

Les échantillons traités sont analysés par diffraction des rayons X, microscopie optique et spectrométrie de masse des neutres secondaires (SMNS). Des mesures de prise de masse et de variation des dimensions de l'échantillon avant et après traitement sont également réalisées.

Profil des couches et microstructure

La Figure 3 présente le diagramme de phases titane-azote ainsi qu'un profil théorique d'azote obtenu d'après ce diagramme d'équilibre pour le domaine de températures exploité ici (1200 à 1700°C). Rappelons ici que la diffusion isotherme d'un élément dans une phase solide ne donne

lieu à une variation de la concentration que dans des domaines monophasés du fait de la règle de la variance. Dans la gamme de température retenue, trois phases coexistent : TiN, α -Ti et β -Ti

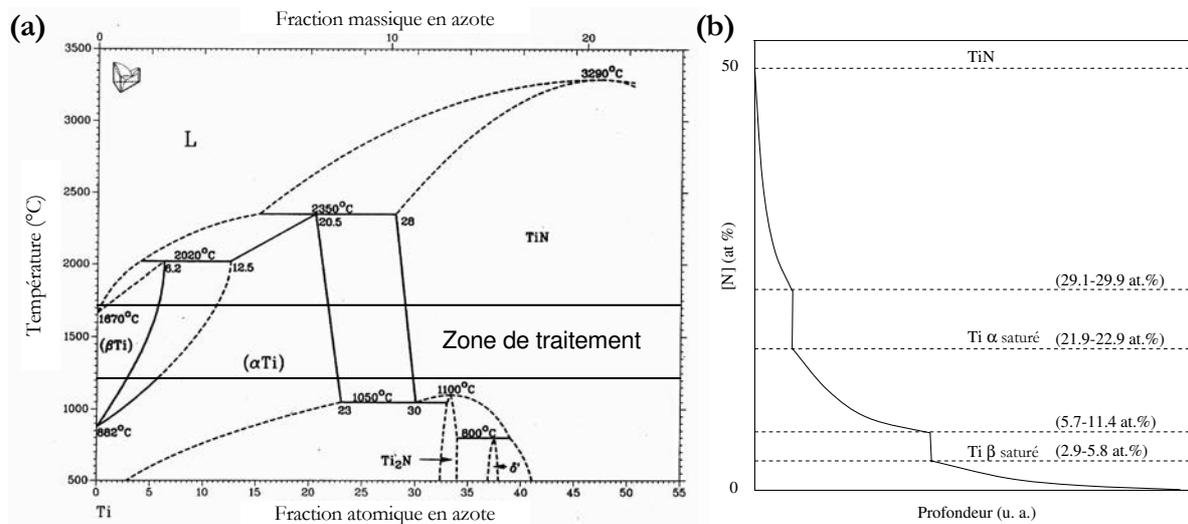


Figure 3 - (a) Diagramme de phase titane-azote [12] et (b) profil théorique attendu après nitruration isotherme conduite dans la gamme de température correspondant à la zone de traitement indiquée en (a) et pour un échantillon trempé.

N'oublions pas toutefois que lors du refroidissement, des changements de phase peuvent se produire si la vitesse de refroidissement le permet, c'est-à-dire si elle est suffisamment lente. C'est ce que l'on observe sur les coupes métallographiques qui restituent le résultat de ces changements de phase.

La Figure 4 présente un exemple de microstructures obtenues après traitement. La couche en extrême surface est constituée de TiN comme le prouve le cliché de diffraction des rayons X Figure 5. La deuxième couche est formée par la phase α -Ti non transformée, c'est-à-dire la phase α -Ti présente pendant le traitement. La dernière microstructure observée est celle de la phase α -Ti aciculaire produite par la transformation de la phase β -Ti pendant le refroidissement de l'échantillon. Cette phase a aussi été identifiée par diffraction des rayons X comme le montre la Figure 6. La même microstructure a été observée par [13] pour des températures de traitement de 1080°C. Des résultats très proches sont présentés par [6] à 1673 K.

Les duretés des couches, mesurées à l'aide d'un microduromètre, sont les suivantes : TiN (2200 Hv_{0,05}), α -Ti(1060 Hv_{0,05}) et α -Ti secondaire (β -Ti transformée)(515 Hv_{0,05}). Ces valeurs de dureté sont équivalentes à celles mesurées par [6]. En effet le profil de dureté est pratiquement constant à l'intérieur de chaque phase, ce qui est également observé par [6]. Des variations de dureté apparaissent dans l' α -Ti aciculaire, mais cette variation a lieu sur des distances supérieures à celles présentées dans la Figure 4 (b). La dureté est d'environ 300 Hv_{0,05} au cœur de l'échantillon

dans le cas présenté sur cette figure. La dureté mesurée dans la phase α -Ti aciculaire est en bon accord avec le durcissement produit par les atomes d'azote en position interstitielle tel que cela a été présenté par [14].

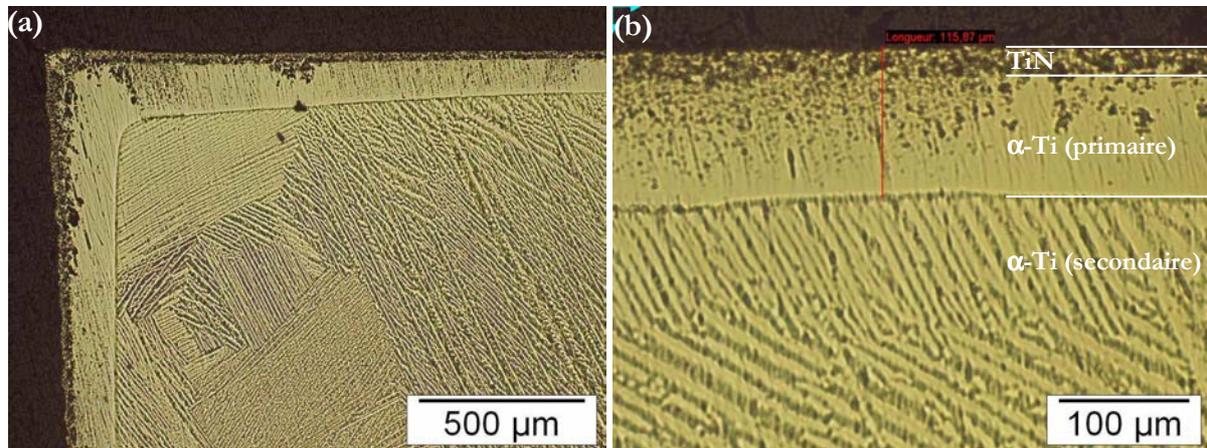


Figure 4 - Micrographie optique de la section transversale d'un échantillon nitruré. Mélange gazeux : 86,3%Ar – 13,3%N₂ – 0,4%H₂, débit 7530 Ncm³/min, puissance 500 W, distance du fond de la cavité 3 cm (température de traitement : 1750 K) et temps de traitement 1 h.

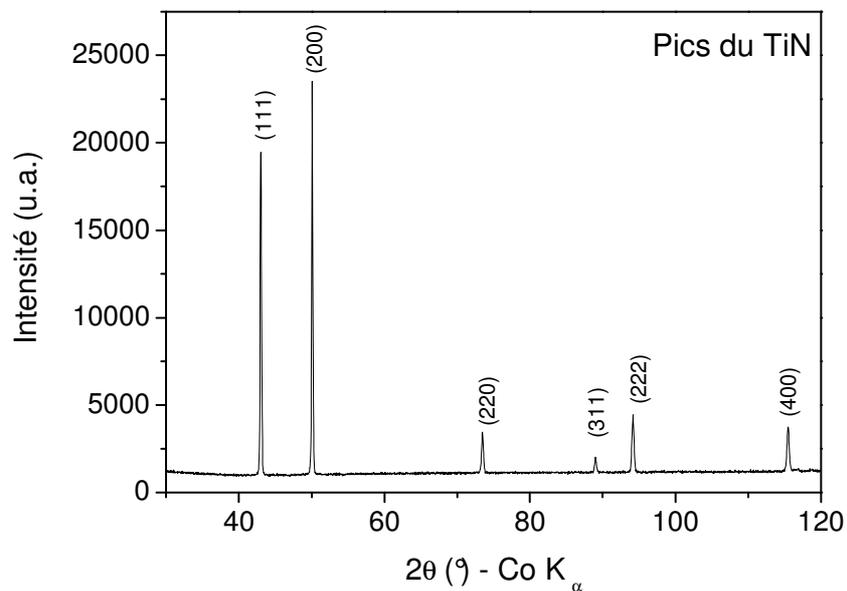


Figure 5 - Cliché de diffraction X de la surface d'un échantillon nitruré. Mélange gazeux : 86,3%Ar – 13,3%N₂ – 0,4%H₂, débit 7530 Ncm³/min, puissance 500 W, distance du fond de la cavité 3 cm (température de traitement : 1750 K) et temps de traitement 1 h.

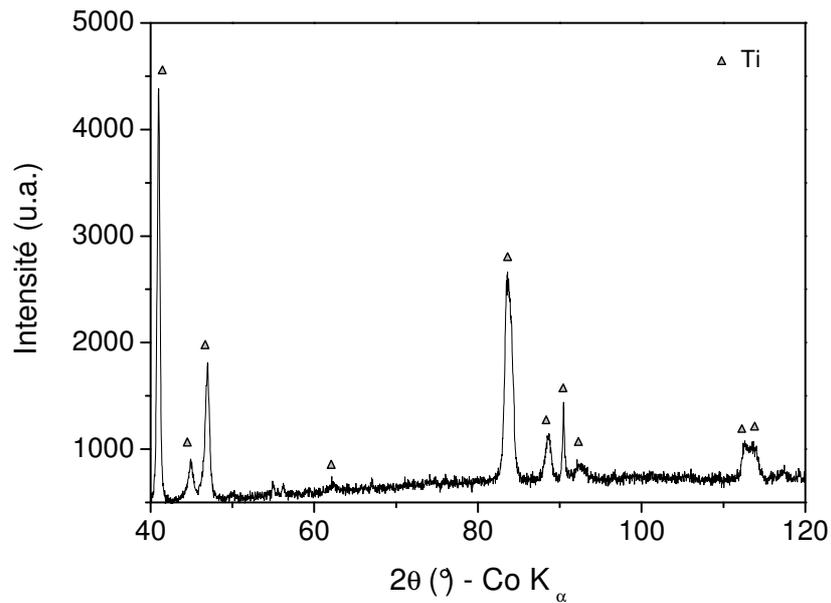


Figure 6 - Cliché de diffraction X de la section transversale d'un échantillon nitruré. Mélange gazeux : 86,3%Ar – 13,3%N₂ – 0,4%H₂, débit 7530 Ncm³/min, puissance 500 W, distance du fond de la cavité 3 cm (température de traitement : 1750 K) et temps de traitement 1 h..

Les mesures SMNS ont également été réalisées en section transverse pour déterminer le profil en azote dans les couches nitrurées. En effet, il n'était pas envisageable dans ce cas d'obtenir une analyse en profondeur par pulvérisation compte tenu de l'épaisseur des couches. Un exemple de profil SMNS est présenté Figure 7. Les profils mesurés ne présentent pas un bon accord avec les profils théoriques. Pour l'instant, nous ne savons pas s'il s'agit d'un artefact de mesure ou d'un phénomène physique particulier, en l'occurrence la nature des interactions thermodynamiques pouvant exister entre l'azote et la phase α à haute température. En effet, le coefficient de diffusion de l'azote dans une phase donnée est multiplié dans la loi de Fick par ce que l'on nomme le facteur thermodynamique. Dans le cas d'une solution idéal, ce facteur est égal à un mais dans le cas des solutions réelles, ce facteur peut varier en fonction de la composition en azote dans la phase et affecter significativement l'allure du profil (voir par exemple [15] pour plus d'explications). De nouvelles expériences sont en cours pour essayer de clarifier cet aspect.

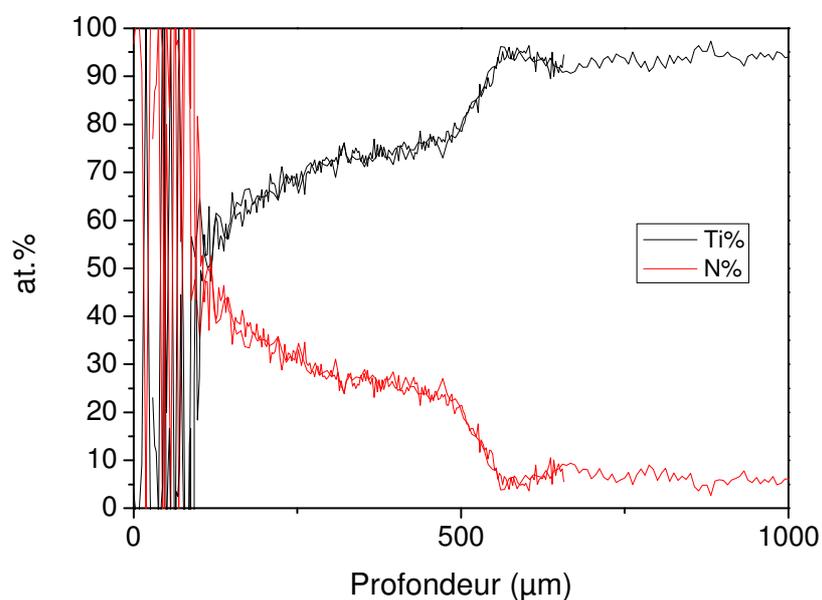
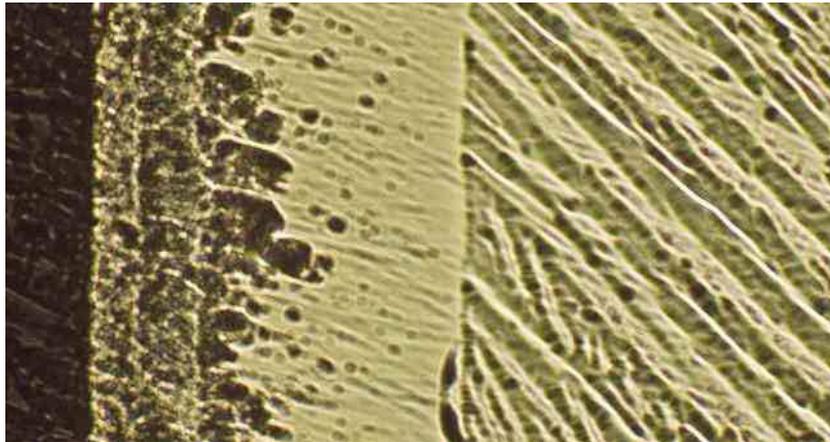


Figure 7 - Profil SMNS. Mélange gazeux : 86,3%Ar – 13,3%N₂ – 0,4%H₂, débit 7530 Ncm³/min, puissance 500 W, distance du fond de la cavité 2 cm (température de traitement : 1970 K) et temps de traitement 3 h.

Cinétique de traitement

La Figure 8 présente l'évolution de la prise de masse de l'échantillon de titane par rapport à la température de traitement dans un diagramme d'Arrhenius. Deux pentes distinctes sont observées. Le changement de pente correspond à une prise de masse à partir de laquelle la concentration au centre de l'échantillon n'est plus nulle. Cela signifie que l'échantillon ne peut plus être considéré comme un corps semi-infini où se produirait la diffusion. La condition à la limite du problème de diffusion posé n'est plus une concentration nulle à l'infini, ce qui permet de supposer que la prise de masse de l'échantillon n'est pas affectée par sa dimension dans le sens de la diffusion, mais un flux nul au milieu de l'échantillon, condition qui va progressivement permettre la saturation de la

phase où cette condition s'applique. Les énergies d'activation calculées à partir des deux pentes sont respectivement de 136 et 217 kJ/mol. À cause de la modification de la condition à la limite, la pente à 136 kJ/mol n'a pas de signification physique simple. Cependant, l'énergie de 217 kJ/mol correspond bien à l'énergie d'activation pour la diffusion de l'azote dans le TiN [1]. Cela est logique dans la mesure où le coefficient de diffusion de l'azote dans le TiN est de deux ordres de grandeur inférieur à celui dans la phase α -Ti et de quatre ordres de grandeur inférieur à celui dans la phase β -Ti. Ainsi, c'est la diffusion de l'azote au travers de la couche de TiN qui contrôle la prise de masse au cours du traitement.

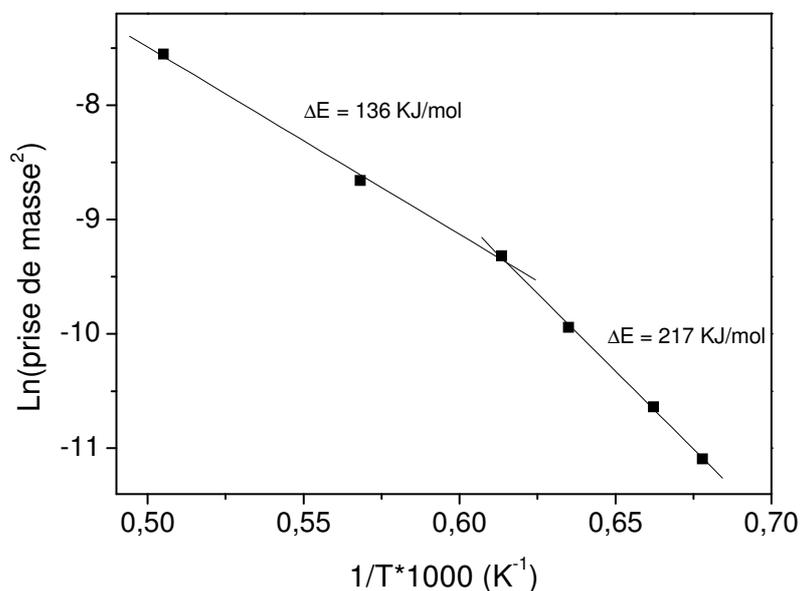


Figure 8 - Diagramme d'Arrhenius fournissant l'évolution du carré de la prise de masse en fonction de l'inverse de la température. Mélange gazeux : 86,3%Ar – 13,3%N₂ – 0,4%H₂, débit 7530 Ncm³/min, puissance 500 W et temps de traitement 1 h.

La Figure 9 présente l'évolution de la position de l'interface entre les phases α -Ti et β -Ti dans un diagramme d'Arrhenius. L'énergie d'activation extraite à partir de ce tracé n'est pas directement associée au coefficient de diffusion de l'une des phases mais aux coefficients de diffusion dans les deux phases ainsi qu'aux limites de solubilité de l'azote dans les phases en question [13].

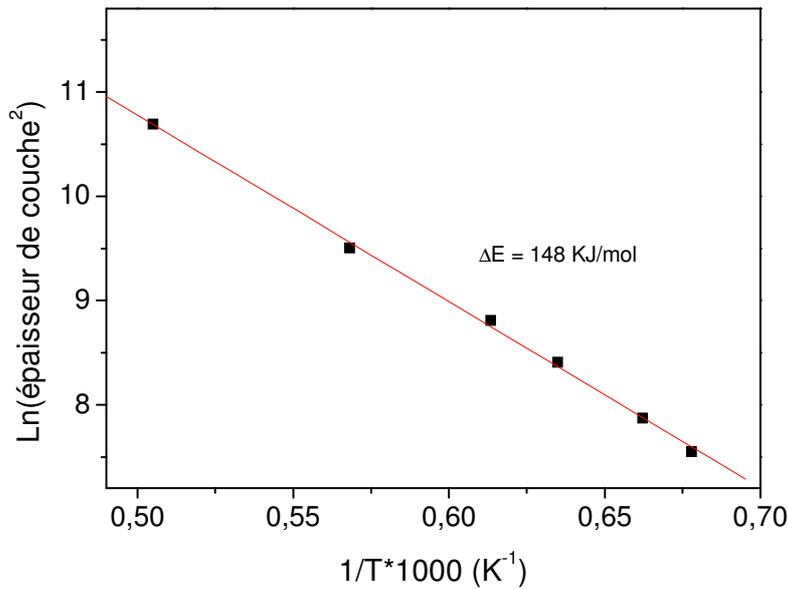


Figure 9 - Tracé de Arrhenius pour l'épaisseur de couche (TiN + α -Ti). Mélange gazeux : 86,3%Ar – 13,3%N₂ – 0,4%H₂, débit 7530 Ncm³/min, puissance 500 W et temps de traitement 1 h.

Essai de production d'une couche monocristalline

Même si les traitements ont été réalisés à relativement haute température, jusqu'à 2000 K, ils ne se situent qu'aux deux tiers environ de la température de fusion du TiN. Par conséquent, il n'est pas envisageable que les grains de TiN puissent coalescer, du moins dans un temps raisonnable. Néanmoins, cette température se trouve être pour le titane au-dessus de la température de fusion du métal. Au voisinage de la température de fusion, la coalescence des grains se produit à très grande vitesse.

Nous avons donc décidé de faire un prétraitement, proche de la température de fusion du titane pour que la couche de TiN puisse croître sur un substrat orienté et tendre ainsi vers une structure monocristalline. La Figure 10 montre des clichés de diffraction X à chaque étape du traitement. L'existence d'une orientation cristalline préférentielle après le prétraitement y apparaît de façon remarquable. Ainsi, si l'on compare le cliché de la Figure 5 avec celui de la Figure 10, l'apparition d'une orientation préférentielle dans la couche de TiN est flagrante dans le cas où le prétraitement a été réalisé.

Après le prétraitement d'une heure à 1550 K en atmosphère Ar-H₂, une coupe transversale dans l'axe de l'échantillon ne révèle que 2 ou 3 grains, ce qui prouve l'efficacité du prétraitement.

En regardant la Figure 10, on observe que les pics correspondant aux plans non parallèles au plan (200) n'atteignent pas le pourcent.

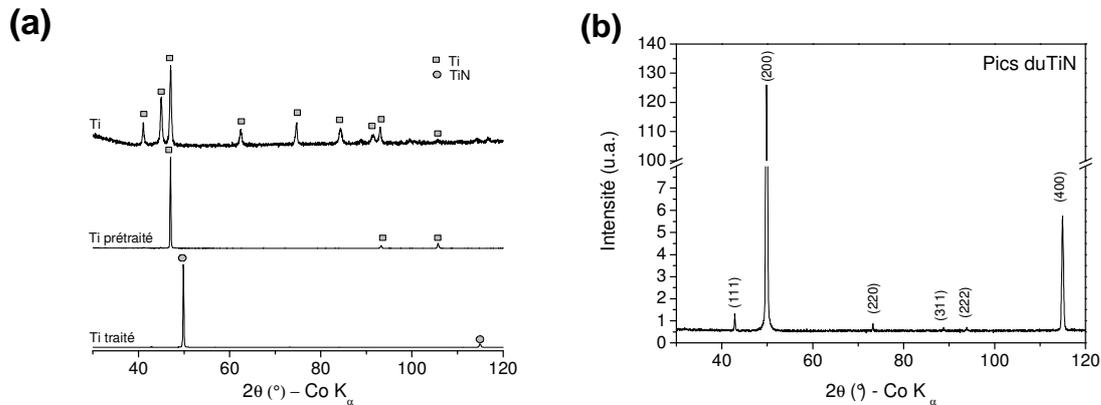


Figure 10 - (a) Cliché de diffraction X pour chaque étape du traitement. (b) Cliché de diffraction X pour un échantillon traité à 1650 K pendant 3h. Mélange gazeux : 91,2%Ar – 6,6%N₂ – 2,2%H₂, débit de 4520 Ncm³/min et puissance de 500 W.

Conclusions

Les résultats obtenus ici montrent qu'il est possible de nitrurer le titane dans une décharge micro-ondes en cavité résonnante à la pression atmosphérique. Si le traitement de nitruration est réalisé après un prétraitement permettant le grossissement des grains, il est possible de produire des couches de TiN hautement orientées. Cependant, il n'est pas envisageable de produire de monocristaux de TiN avec notre procédé car les temps de traitement nécessaires seraient trop longs. Pour envisager un tel traitement, des modifications devront être apportées au procédé pour réduire les pertes thermiques et permettre d'atteindre de plus hautes températures.

Références

- [1] A GICQUEL, N LAIDANI, P SAILLARD et J AMOUROUX, « Plasma and nitrides: application to the nitriding of titanium », Pure & Appl. Chem. 62(1990) 1743-1750.
- [2] V FOUQUET, L PICHON, A STRABONI et M DROUET, « Nitridation of Ti6Al4V by PBII: study of the nitrogen diffusion and of the nitride growth mechanism », Surface and Coatings Technology 186(2004) 34-39.
- [3] V FOUQUET, L PICHON, M DROUET et A STRABONI, « Plasma assisted nitridation of Ti-6Al-4V », Applied Surface Science 221(2004) 248-258.

- [4] N RENEVIER, P COLLIGNON, H MICHEL et T CZERWIEC, « Low temperature nitriding of AISI 316L stainless steel and titanium in a low pressure arc discharge », *Surface and Coatings Technology* 111(1999) 128-133.
- [5] C PONTICAUD, A GUILLOUB et P LEFORTA, « Direct gaseous nitridation of the Ti-6Al-4V alloy by nitrogen », *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2(2000) 1709-1715.
- [6] M TAMAKI, H KUWAHARA, Y TOMII et N YAMAMOTO, « An Investigation of Titanium Nitride Prepared by a DC Arc Plasma Jet », *Journal of Materials Synthesis and Processing* 6(1998) 215-219.
- [7] E C SANTOS, M MORITA, M SHIOMI, K OSAKADA et M TAKAHASHI, « Laser gas nitriding of pure titanium using CW and pulsed Nd:YAG lasers », *Surface and Coatings Technology* 201(2006) 1635-1642.
- [8] B S YILBAS, S Z SHUJA et M S J HASHMI, « A numerical solution for laser heating of titanium and nitrogen diffusion in solid », *Journal of Materials Processing And Technology* 136(2003) 12-23.
- [9] S MRIDHA, « Titanium nitride layer formation by TIG surface melting in a reactive environment », *Journal of materials processing technology* 168(2005) 471-477.
- [10] T DUVAUT, D GEORGEAULT et J L BEAUDOIN, « Pyrométrie multispectrale infrarouge: application aux métaux », *Rev. Gén. Therm.* 35(1996) 185-196.
- [11] N RANC, V PINA, G SUTTER et S PHILIPPON, « Temperature Measurement by Visible Pyrometry: Orthogonal Cutting Application », *Journal of Heat Transfer* 126(2004) 931-936.
- [12] T B MASSALSKI, J L MURRAY, L H BENNETT et H BAKER, « Binary alloy phase diagrams », *Materials Park Ohio : ASM International* 1986.
- [13] E METIN et O TINAL, « Kinetics of Layer growth and Multiphase Diffusion in Ion-Nitrided Titanium », *Metall. Trans. A* 20A(1989) 1819-1832.
- [14] A D McQUILLAN et M K McQUILLAN, « Metallurgy of the rarer metals – 4 : TITINIUM », *Butterworths Scientific Publications: London* (1956) p. 339.
- [15] M. GOUNE, T. BELMONTE, J.M. FIORANI, S. CHOMER et H. MICHEL, « Modelling of diffusion-precipitation in nitrided alloyed iron », *Thin Solid Films* 377-378(2000) 543-549.

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur Khaled HASSOUNI, Professeur, LIMHP, Université Paris 13, Villetaneuse

Monsieur Pascal TRISTANT, Professeur, SPCTS, Université de Limoges, Limoges

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur PERITO CARDOSO Rodrigo

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Plasmas micro-ondes en cavité résonnante à la pression atmosphérique : étude des
plasmas d'hélium et applications au traitement des matériaux"**

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Science et ingénierie des matériaux** »

Fait à Vandoeuvre, le 05 décembre 2007

Le Président de l'I.N.P.L.,

F. LAURENT



NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 5 4 5 0 1
VANCEUVRE CEDEX

PLASMAS MICRO-ONDES EN CAVITÉ RÉSONNANTE À LA PRESSION ATMOSPHÉRIQUE: ÉTUDE DES PLASMAS D'HÉLIUM ET APPLICATIONS AU TRAITEMENT DES MATÉRIAUX

Résumé

Les travaux présentés dans ce mémoire portent sur l'étude des plasmas d'hélium générés par micro-ondes en cavité résonnante à la pression atmosphérique et sur leurs applications en traitement de surfaces. Tout d'abord, un état de l'art sur les plasmas micro-ondes à la pression atmosphérique et leurs applications est présenté. Ensuite, un modèle collisionnel-radiatif de la décharge et de la post-décharge d'hélium pur est établi. Les résultats du modèle sont comparés aux mesures expérimentales obtenues à 2500 K et un jeu de sections efficaces et de constantes cinétiques valables pour ces conditions est proposé. Expérimentalement, des analyses par spectroscopie d'émission et d'absorption sont employées. La température du gaz est déterminée par la méthode du spectre rotationnel synthétique en fonction de la puissance, de la concentration et de la nature des impuretés introduites dans l'hélium. Il s'avère que le volume du plasma est un paramètre déterminant sur la température du gaz. La concentration du métastable He(2^3S), en décharge continue et pulsée, est déterminée par absorption laser. En décharge continue, la concentration du métastable est divisée par trois avec 360 ppm d'impureté, la nature de l'impureté n'ayant pas d'importance. En revanche, en post-décharge la nature de l'impureté est déterminante. Les mesures réalisées indiquent que He⁺ et non He₂⁺ serait l'ion majoritaire. Concernant les applications de ce type de plasma, nous avons travaillé en post-décharge uniquement. Nous avons démontré la faisabilité du procédé de dépôt de SiO_x à partir d'hexaméthylsiloxane. Nous avons aussi montré que la nitruration du titane à haute température était possible.

Mot-clés : plasmas, pression atmosphérique, micro-ondes, cavité résonnante, hélium, modèle collisionnel-radiatif, post-décharge, impuretés, PECVD, hexaméthylsiloxane, nitruration, titane.

MICROWAVE PLASMAS AT ATMOSPHERIC PRESSURE IN RESONANT CAVITY: STUDY OF HELIUM PLASMAS AND APPLICATIONS TO MATERIALS TREATMENT.

Abstract

The present work deals with the study of helium microwave plasmas at atmospheric pressure generated in a resonant cavity and their applications in surface treatment. First of all, a state of art of microwave atmospheric pressure plasmas and their applications is presented. Next, a collisional-radiative model for pure helium discharge and post-discharge is described. The results of the model are compared to experimental data obtained at 2500 K and a coherent set of cross-sections and rate constants is obtained for these conditions. Emission and absorption spectroscopy diagnostics are employed to characterize the helium plasma. The gas temperature is determined by the rotational synthetic spectra method. The evolution of the gas temperature, as a function of the input power, the concentration and the nature of impurities in helium, is measured. It turns out that the plasma volume plays a significant role on the gas temperature. The He(2^3S) concentration is determined by laser absorption in pulsed and continuous mode. In continuous mode, the metastable concentration is divided by 3 with 360 ppm of impurity, regardless of the nature of the impurity. Nevertheless, during the post-discharge, in pulsed mode, the nature of the impurity plays an important role. These measurements support the idea that He⁺ and not He₂⁺ is the main ion. Concerning the applications, only post-discharges are utilized. We demonstrate that deposition of SiO_x using hexamethylsiloxane as precursor can be efficient. We show that titanium nitriding at high temperature is possible.

Keywords: plasmas, atmospheric pressure, microwaves, resonant cavity, helium, collisional-radiative model, post-discharge, impurities, PECVD, hexamethylsiloxane, nitriding, titanium.