

Université de Montréal

CONTRACTION ET FILAMENTATION DES DÉCHARGES MICRO-ONDES
ENTRETENUES À LA PRESSION ATMOSPHERIQUE : APPLICATION À LA
DÉTOXICATION DES GAZ À EFFET DE SERRE

par
Yassine Kabouzi

Département de physique
Faculté des arts et des sciences

Thèse présentée à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de
Philosophiæ Doctor (Ph.D.)
(Physique)

mars 2003

© Yassine Kabouzi, 2003



QC

3

U54

2003

V.018

Direction des bibliothèques

AVIS

L'auteur a autorisé l'Université de Montréal à reproduire et diffuser, en totalité ou en partie, par quelque moyen que ce soit et sur quelque support que ce soit, et exclusivement à des fins non lucratives d'enseignement et de recherche, des copies de ce mémoire ou de cette thèse.

L'auteur et les coauteurs le cas échéant conservent la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent ce document. Ni la thèse ou le mémoire, ni des extraits substantiels de ce document, ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans l'autorisation de l'auteur.

Afin de se conformer à la Loi canadienne sur la protection des renseignements personnels, quelques formulaires secondaires, coordonnées ou signatures intégrées au texte ont pu être enlevés de ce document. Bien que cela ait pu affecter la pagination, il n'y a aucun contenu manquant.

NOTICE

The author of this thesis or dissertation has granted a nonexclusive license allowing Université de Montréal to reproduce and publish the document, in part or in whole, and in any format, solely for noncommercial educational and research purposes.

The author and co-authors if applicable retain copyright ownership and moral rights in this document. Neither the whole thesis or dissertation, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms, contact information or signatures may have been removed from the document. While this may affect the document page count, it does not represent any loss of content from the document.

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Cette thèse est intitulée :

Contraction et filamentation des décharges micro-ondes entretenues à la
pression atmosphérique : application à la détoxification des gaz à effet de serre

par
Yassine Kabouzi

à été évaluée par le jury des personnes suivantes :

Joëlle Margot	Présidente du jury
Michel Moisan	Directeur de recherche
Richard Lionelli	Membre du jury
David B. Graves	Examineur externe

Thèse acceptée le :

Sommaire

Les émissions des gaz à effet de serre, tels les gaz perfluorés (PFC), constituent un des problèmes majeurs affectant notre environnement. Les plasmas entretenus à la pression atmosphérique offrent une approche technologique efficace pour réduire les émissions de gaz toxiques et de gaz à effet de serre. Les deux principaux objectifs poursuivis durant la thèse étaient, d'une part, d'étudier les mécanismes de contraction et de filamentation des décharges micro-ondes entretenues à la pression atmosphérique et, d'autre part, d'examiner leur influence sur le procédé de destruction des gaz perfluorés par ces décharges.

La contraction radiale de la décharge résulte d'un chauffage inhomogène du gaz de décharge en raison de la valeur finie de la conductivité thermique du gaz. Le rayon de la décharge est déterminé par la conductivité thermique du gaz de décharge et la profondeur de pénétration du champ micro-ondes dans le plasma. Le degré de contraction et de filamentation peut être contrôlé, voire réduit, en modulant adéquatement la puissance micro-ondes incidente. Les valeurs observées des temps caractéristiques de relaxation du transport de chaleur par conduction thermique et du chauffage du gaz sont du même ordre de grandeur, et correspondent à la période de pulsation pour laquelle la décharge est la moins contractée.

L'élimination de molécules polluantes (gaz perfluorés) s'effectue par leur fragmentation suite à des collisions inélastiques avec les électrons et par l'oxydation subséquente de ces fragments. La reformation des molécules polluantes est le processus limitant l'efficacité de destruction dans les décharges micro-ondes entretenues à la pression atmosphérique. L'efficacité de destruction diminue par suite d'un taux de reformation élevé, favorisé dans l'espace "froid" entre la paroi du tube à décharge et le filament de plasma engendré par la contraction de la décharge. L'efficacité de destruction des PFC croît avec la puissance micro-ondes absorbée. Les plasmas à onde de

surface entretenus à la pression atmosphérique s'avèrent une solution efficace et écologique pour la réduction des émissions, vers l'atmosphère, des gaz à effet de serre.

Mots-clés : décharges micro-ondes à pression atmosphérique, contraction radiale des décharges micro-ondes, filamentation, chauffage inhomogène du gaz, effet de peau, détoxication des gaz à effet de serre, destruction des gaz perfluorés.

Abstract

The remediation of greenhouse gases, such as perfluorinated compounds (PFCs), constitutes a major environmental concern. Plasmas operating at atmospheric pressure offer an efficient technology for the control of toxic and greenhouse gas emission. The two main objectives of the thesis were to investigate the mechanisms of contraction and filamentation in atmospheric-pressure microwave discharges, and to examine their influence on the plasma abatement process of PFC gases in these discharges.

The finite thermal conductivity of the gas discharge is responsible for the gas nonuniform heating leading to a contracted discharge column. The gas thermal conductivity and the penetration depth of the microwave electric field in the plasma are shown to set the value of the plasma radius. The degree of contraction and filamentation of microwave discharges can be controlled, and even reduced, by modulating adequately the incident microwave power. The relaxation times of heat conduction and heat release are actually observed to be of the same magnitude, and correspond to the modulation period for which the discharge shows less contraction.

PFC molecules are eliminated through their fragmentation by inelastic collisions with electrons and the subsequent oxidation of these fragments. Reformation of PFC molecules is the main process limiting the abatement efficiency in atmospheric-pressure microwave discharges. As a result of discharge radial contraction, a relative “colder” space between the plasma filament and the discharge tube wall favors PFC reformation and, therefore, lowers the destruction efficiency. The PFC destruction efficiency is found to increase with absorbed microwave power. Surface-wave microwave discharges sustained at atmospheric pressure prove to be an efficient and ecological solution for emission reduction of greenhouse gases.

Keywords: atmospheric-pressure microwave discharges, microwave-discharges radial contraction, filamentation, gas nonuniform heating, skin effect, plasma remediation of greenhouse gases, PFC abatement.

Table des Matières

Sommaire	iii
Abstract	v
Table des Matières	vii
Liste des tableaux.....	xiii
Liste des figures.....	xiv
Liste des notations et symboles	xxiii
Remerciements.....	xxviii
Chapitre 1 Introduction.....	1
1.1 Objectifs de la thèse	3
1.2 Organisation de la thèse	5
Chapitre 2 Diagnostic de la température du gaz dans les décharges radialement contractées	7
2.1 Introduction	8
2.2 Rappel des notions de température et du concept d'équilibre thermodynamique	10
2.2.1 Équilibre thermodynamique complet.....	10
2.2.1.1 Loi de Maxwell	11
2.2.1.2 Loi de Boltzmann.....	12
2.2.1.3 Loi de Saha.....	12
2.2.1.4 Loi de Planck	13
2.2.2 Équilibre thermodynamique local.....	15

2.2.2.1	<i>Équilibre thermodynamique local partiel</i>	15
2.3	Revue bibliographique	16
2.3.1	Limites de la méthode de mesure de T_g par les spectres rotationnels de OH	18
2.3.1.1	<i>Stabilité thermique du radical OH</i>	19
2.3.1.2	<i>Courbure des spectres de rotation du radical OH</i>	22
2.4	Dispositif expérimental de mesures spectroscopiques	25
2.5	Mise en œuvre des diagnostics	27
2.5.1	Température de rotation	27
2.5.2	Température de translation.....	29
2.5.3	Inversion d'Abel	33
2.6	Résultats et discussion	37
2.6.1	Diagramme de Boltzmann des spectres rotationnels.....	38
2.6.2	Répartition spatiale des intensités.....	41
2.6.3	Influence sur T_{rot} de la concentration de la vapeur d'eau et de l'azote	43
2.6.4	Comparaison des profils radiaux de T_{rot} de OH et N_2^+ et mesure de T_g par élargissement Doppler	45
2.7	Conclusion	47
2.8	Références	48
Chapitre 3 Contraction radiale des décharges micro-ondes à la pression atmosphérique		50
3.1	Décharges striées et décharges contractées	51
3.1.1	Caractéristiques phénoménologiques	53
3.1.2	Types d'instabilité.....	55
3.1.3	Instabilité thermique : cas particulier de l'instabilité d'ionisation 56	
3.1.4	Précisions sur le régime de perte de particules chargées à haute pression	60
3.1.4.1	<i>Recombinaison dissociative</i>	61

3.2	Précisions sur le calcul de la profondeur de pénétration du champ électrique dans une colonne de plasma entretenue par une onde de surface .	63
3.3	Contribution de l'auteur	66
3.4	Introduction	69
3.4.1	Advantages of using surface-wave discharges	70
3.4.2	The phenomenon of discharge contraction	70
3.4.3	Summary of the modeling of contracted discharges	71
3.5	Experimental arrangement	74
3.6	Qualitative description of the contraction phenomenon	76
3.7	Effect of the discharge tube inner radius, gas nature, and field frequency on the contraction phenomenon	82
3.7.1	Influence of the discharge tube inner radius	83
3.7.2	Influence of the nature of the gas	86
3.7.3	Influence of the field frequency	87
3.8	Axial distribution of electron density	91
3.9	Radial distribution of gas temperature	94
3.9.1	The thermometric species	94
3.9.2	The case of neon discharges	95
3.9.3	The case of helium discharges	98
3.9.4	The case of nitrogen discharges	99
3.10	Discussion	102
3.11	Conclusion	103
3.12	References	104
Chapitre 4 Phénomènes de contraction et de filamentation dans les décharges micro-ondes à la pression atmosphérique en régime impulsif		109
4.1	Introduction	110
4.2	Revue bibliographique des décharges micro-ondes à onde de surface en régime impulsif	111

4.2.1	Formation et stabilisation de la décharge en régime d'impulsion	112
4.2.1.1	<i>Évolution temporelle du front d'ionisation</i>	112
4.2.1.2	<i>Stabilisation de la densité électronique dans une décharge d'onde de surface en régime impulsionnel</i>	116
4.2.2	Phénomène de réflexion de l'onde sur le front d'ionisation	119
4.3	Dispositif expérimental	122
4.3.1	Dispositif d'imagerie optique à résolution temporelle	123
4.4	Résultats	124
4.4.1	Échelles de temps	125
4.4.1.1	<i>Recombinaison dissociative</i>	125
4.4.1.2	<i>Chauffage du gaz</i>	126
4.4.1.3	<i>Conduction de la chaleur</i>	127
4.4.2	Formation de la colonne de plasma en régime impulsionnel ...	128
4.4.2.1	<i>Colonne de plasma à 100 Hz</i>	128
4.4.2.2	<i>Colonne de plasma à 200 Hz</i>	130
4.4.2.3	<i>Colonne de plasma à 1 kHz</i>	132
4.4.2.4	<i>Colonne de plasma à 3 kHz</i>	133
4.4.2.5	<i>Influence de la forme du signal d'impulsion</i>	134
4.4.2.6	<i>Effet de l'ajout de traces d'argon dans la décharge de néon</i>	136
4.4.3	Intensité du champ électrique	139
4.4.4	Vitesse de propagation du front d'ionisation	145
4.4.5	Densité linéaire de puissance	146
4.4.6	Température de rotation	148
4.4.7	Densité électronique	149
4.5	Discussion	149
4.6	Conclusion et perspectives	153
4.7	Références	155
Chapitre 5 Destruction des gaz à effet de serre par une décharge micro-ondes à la pression atmosphérique		157
5.1	Introduction	158

5.2	L'effet de serre	159
5.3	Contribution de l'auteur	163
5.4	Introduction	168
5.5	Consideration on the remediation efficiency and energy cost of corona-type and microwave plasmas for abating gaseous effluents at atmospheric pressure	171
5.5.1	Nature of the by-products	172
5.5.2	Energy cost per abated molecule	173
5.6	Factors affecting gas abatement efficiency	174
5.6.1	Concentration of the gas to be abated	174
5.6.2	Electron number density and electron energy	175
5.6.3	Residence time	176
5.6.4	Radial contraction of the discharge	176
5.6.5	Gas temperature and reformation rate	177
5.7	Experimental arrangement	178
5.8	The phenomenon of contraction in microwave discharges at atmospheric pressure	180
5.8.1	Effect of the discharge tube inner radius and gas nature on the contraction phenomenon.....	181
5.8.2	Influence of gas flow rate.....	183
5.8.3	Radial profile of the gas temperature	186
5.9	SF₆ abatement results and discussion	188
5.9.1	By-product identification	188
5.9.2	Abatement results at high SF ₆ concentrations (1-2.4%).....	191
5.9.2.1	<i>Influence of the discharge microwave power</i>	<i>191</i>
5.9.2.2	<i>Influence of the nitrogen flow rate at constant SF₆ percentage in the mixture</i>	<i>194</i>
5.9.2.3	<i>Influence of the discharge tube inner radius</i>	<i>195</i>
5.9.2.4	<i>Influence of the discharge tube material</i>	<i>196</i>
5.9.2.5	<i>Influence of the O₂ to SF₆ ratio</i>	<i>198</i>
5.9.3	Abatement results at low SF ₆ concentrations (0.1-0.5%).....	201
5.9.3.1	<i>Influence of the SF₆ concentration percentage</i>	<i>201</i>

5.9.3.2	<i>Influence of the microwave power</i>	203
5.9.3.3	<i>Considerations on the abatement of other PFCs</i>	204
5.10	Summary and Conclusion	206
5.11	Acknowledgments	208
5.12	References	209
Chapitre 6 Conclusions et perspectives		213
	Perspectives et recommandations	216

Liste des tableaux

Tableau 2-I : Valeurs de la température de rotation mesurées dans un POS d'hélium à la pression atmosphérique selon différents auteurs.....	20
Tableau 2-II : Valeurs de la température du gaz obtenues par différentes méthodes de diagnostic à $r = 1.5$ mm.....	46
Tableau 3-I : Valeurs mesurées du taux de conversion de l'ion atomique en ion moléculaire dans les gaz rares à 300 K [1].....	62
Tableau 3-II : Valeurs mesurées du taux de recombinaison dissociative dans les gaz rares à 300 K. ⁶⁵	63
Table 3-III : Calculated penetration depth δ in an argon surface-wave sustained plasma at several electron density values. Electron-neutral collision frequency for momentum transfer at atmospheric pressure $\nu = 2 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$. Tube wall thickness is 0.5 mm.	90
Table 3-IV : Calculated penetration depth δ in a surface-wave sustained plasma at several electron density values and for two values of the electron-neutral collision frequency for momentum transfer at atmospheric pressure. Applied field frequency 2450 MHz, $R = 2$ mm, and tube wall thickness is 0.5 mm.	90
Table 3-V : Calculated gas thermal conductivity κ , under thermodynamic equilibrium at room temperature and at the measured gas temperature of the discharge.	103
Table 5-I : Observed by-products and their corresponding wavenumbers (3 to 6 cm^{-1} uncertainty). The spectrum is that of Fig. 9. The wavenumber assignment is based on data from the National Institute of Standards and Technology (NIST).....	190
Table 5-II : Thermodynamic calculations of the specific energy ΔH as a function of the SF_6 concentration percentage, under the same experimental conditions as in Fig. 5. 13.....	193

Liste des figures

Figure 2-1 : Évolution de la température des particules lourdes et de celle des électrons en fonction de la pression dans une décharge à vapeur de mercure en régime d'arc. ²	9
Figure 2-2 : Distribution radiale de différentes températures dans un plasma ICP d'argon : (●) Trot (N ₂); (○) Trot (OH); (△) Tvib (N ₂); (▲) Ar-Textc. ^{5,19}	
Figure 2-3 : Calcul thermodynamique de la composition d'un mélange Ar-vapeur d'eau en fonction de la température du plasma à la pression atmosphérique.....	21
Figure 2-4 : Diagramme de Boltzmann des intensités rotationnelles de OH dans un plasma micro-onde d'hélium à la pression atmosphérique. ¹⁶	22
Figure 2-5 : Diagramme de Boltzmann des intensités rotationnelles de OH dans un POS d'argon à la pression atmosphérique. ¹⁷	23
Figure 2-6 : Distribution des états rotationnels de la molécule N ₂ excitée dans l'état N ₂ (C ³ Π _u) dans un plasma mixt Ar-N ₂ (1:9), à une pression de 0.5 Torr. (1) nombre quantique rotationnel K' pair, (2) nombre quantique rotationnel K' impair. ²¹	25
Figure 2-7 : Schéma du dispositif expérimental, incluant le système de production de la décharge et le système de collection et de mesure de son émission au moyen d'un spectromètre à réseau.....	26
Figure 2-8 : Élargissement instrumental total du HR-1000 en fonction de la longueur d'onde pour une largeur de fentes de 30 μm. La courbe en trait plein représente l'élargissement calculé et les points la mesure expérimentale.....	31
Figure 2-9 : Profil d'émission de la raie Ar-I 738.39 nm émise par une lampe argon basse-pression. Les points (●) représentent le profil mesuré, alors que la courbe en traits discontinus (--) représente le lissage gaussien et celle en trait plein (—) le lissage de Voigt.	32
Figure 2-10 : Schéma représentant la mesure du profil latéral utilisé pour la reconstruction, par inversion d'Abel, du profil radial d'intensité lumineuse...	34

Figure 2-11 : Influence du nombre de points sur le résultat du profil radial reconstitué de la fonction test $f(r)$ (en trait plein). Les cercles et croix indiquent le profil reconstitué à partir de l'algorithme de Nestor et Olsen. ²⁷	36
Figure 2-12 : Diagramme de Boltzmann des états rotationnels du radical OH obtenu dans un POS de néon à la pression atmosphérique, pour un tube de 6 mm de diamètre à 2450 MHz.....	38
Figure 2-13 : Spectre rotationnel du radical OH correspondant aux conditions expérimentales de la Figure 2-12. Seules les raies utilisées de la branche Q_1 sont indiquées.	39
Figure 2-14 : a) Spectre rotationnel (0,0) de l'ion moléculaire N_2^+ , b) diagramme de Boltzmann correspondant au spectre dans a). Plasma de néon à 2450 MHz entretenu dans un tube de 6 mm de diamètre à la pression atmosphérique.....	40
Figure 2-15 : Profils radiaux et latéraux d'intensité d'émission normalisée du radical OH (\bullet , $*$) et de l'ion moléculaire d'azote ($—$, $- -$). Les deux flèches indiquent la position des maxima respectifs des deux profils radiaux.	41
Figure 2-16 : Profils radiaux des raies atomiques du néon utilisées pour la mesure de l'élargissement Doppler. $f = 2450$ mm, $2R = 6$ mm.....	42
Figure 2-17 : Variation de la température de rotation en fonction de l'ajout de vapeur d'eau et d'azote dans la décharge.	44
Figure 2-18 : Profils radiaux de T_{rot} mesurés à partir du radical OH et de l'ion moléculaire N_2^+ dans une décharge de néon à 2450 MHz, dans un tube de 6 mm de diamètre et à une puissance de 500 W. Les deux mesures latérales indiquées sur la figure ont été attribuées à la position radiale du maximum d'intensité des raies rotationnelles (voir Figure 2-15).	45
Figure 3-1 : Exemple de décharges striées à pression réduite [1].....	52
Figure 3-2 : Schéma permettant l'analyse qualitative de la stabilité d'une décharge électrique : a) état stable, b) état instable, d'après Raizer.[1].....	54
Figure 3-3 : Schematic diagram of the experimental arrangement showing the surface-wave discharge column, the CCD camera, and the spectrometer with its light collecting system.	74

- Figure 3-4 : CCD camera recordings of the upper-half part of surface-wave discharges (Figure 3-3) in different gases within a 6-mm-diameter tube, at a field frequency of 2450 MHz. The longitudinal observation slit made in the cylindrical metallic enclosure is interrupted along a 5 mm length at a 65-mm-distance from the launching gap, which accounts for the dark horizontal band in the figure. 78
- Figure 3-5 : CCD camera recordings of an argon surface-wave discharge at two values of the tube radius R , at 2450 MHz. Filamentation sets in as the tube radius is increased. The longitudinal observation slit made in the cylindrical metallic enclosure is interrupted along a 5 mm length at a 65-mm-distance from the launching gap, which accounts for the dark horizontal band in the figure. 79
- Figure 3-6 : CCD camera recordings of an argon surface-wave discharge at two values of the total absorbed microwave power. Tube radius is 6 mm and field frequency is 915 MHz. The single filament splits into two filaments at higher microwave power level. The longitudinal observation slit made in the cylindrical metallic enclosure is interrupted along a 5 mm length at 30 mm intervals, which accounts for the dark horizontal band in the figure. 80
- Figure 3-7 : Variation of the radius of the argon discharge glow as a function of the tube radius at 915 MHz and at $z = 60$ mm from the column end..... 83
- Figure 3-8 : Radial profile of the total emitted-light intensity as a function of the tube radius for (a) neon and (b) krypton discharges at 915 MHz. The arrow indicates the (average) radial position at half-height intensity. 85
- Figure 3-9 : Radial profile of the total emitted-light intensity as a function of the normalized radial position in N_2 discharges of different tube radii, at 2450 MHz. 86
- Figure 3-10 : Radial profile of the total emitted-light intensity in Ne, Ar and Kr discharges, at 915 MHz. 87
- Figure 3-11 : Radial profile of the total emitted-light intensity at different field frequencies (a) in krypton discharges in a 2-mm-tube radius and (b) in neon discharges in a 3-mm-tube radius. 89

Figure 3-12 : Axial distribution of the electron density obtained from the H_{β} line Stark broadening in Ne and He discharges at 2450 MHz.....	92
Figure 3-13 : Radial profiles of the H_{β} line emission intensity at several axial positions in a 2450 MHz neon discharge in tubes of radius (a) 2 mm and (b) 3 mm. (c) Radial profiles of the H_{β} line emission intensity in a neon discharge at two values of the tube radius and a given axial position z	93
Figure 3-14 : (a) Radial distribution of the OH-radical rotational temperature, assumed to correspond to gas temperature, at different microwave power levels in a neon discharge. Tube radius is 3 mm and the field frequency is 2450 MHz. (b) Same data as (a), but the temperature values have been normalized to their maximum value.	97
Figure 3-15 : (a) Radial distribution of the OH-radical rotational temperature in neon discharges of two different tube radii at 2450 MHz. (b) Same data as (a), but the temperature values have been normalized to their maximum value.	98
Figure 3-16 : Radial distribution of the OH-radical rotational temperature as a function of the normalized radial position in a helium discharge at 2450 MHz. (a) $z = 8$ mm and (b) $z = 28$ mm.	100
Figure 3-17 : (a) Radial variation of the N_2^+ rotational temperature for different tube radii in a nitrogen discharge at 2450 MHz. (b) Radial distribution of the N rotational temperature compared to the radial profile of the N_2^+ P24 emission line in nitrogen discharge for $R = 3$ mm at 2450 MHz.	102
Figure 4-1 : Évolution du front d'ionisation de l'onde de surface en fonction de la puissance incidente, dans un plasma d'argon ($R = 2.5$ mm) à trois valeurs de la pression. ⁷	113
Figure 4-2 : Comparaison entre la vitesse mesurée du front de propagation dans une décharge d'argon et celle calculée à partir de l'expression (4.2). ⁸ ..	114
Figure 4-3 : Comparaison entre la vitesse mesurée du front de propagation et celle calculée à partir de l'expression (4.3) en fonction de la pression dans une décharge d'argon ($R = 5$ mm et $z = 10$ cm). ⁶	116

Figure 4-4 : Variation axiale de la densité électronique dans une décharge d'argon à 1.8 Torr, à des durées successives de mesure à partir du début de l'impulsion ($z = 0$, représente la fin de colonne, $R = 4.5$ mm). ¹¹	117
Figure 4-5 : Évolution temporelle de la densité électronique à différentes positions axiales z (indiquées sur le graphique, $R = 2.5$ mm) de la fin de colonne, dans une décharge d'argon à 2 Torr. ¹¹	118
Figure 4-6 : Évolution axiale de la densité électronique prise à des intervalles de temps successifs après le début de l'impulsion de la puissance micro-ondes, dans un plasma d'argon à 31 torr ($R = 2.5$ mm). ¹¹	118
Figure 4-7 : Évolution de l'intensité du champ électrique à différentes positions axiales, dans un plasma d'argon à 0.8 torr ($R = 4.5$ mm). Nous remarquons que c'est seulement lorsque E^2 atteint sa valeur constante qu'il n'y a plus (ou peu) d'onde réfléchie sur le front d'ionisation. ^{7,12}	119
Figure 4-8 : Oscillation de l'intensité du champ électrique a) à différentes positions le long de la colonne de plasma, et b) suivant trois valeurs de période d'arrêt de la puissance : 36, 76 et 166 μ s. ¹⁴	121
Figure 4-9 : Représentation schématique du dispositif expérimental.	122
Figure 4-10 : Signal mesuré sur la ligne bidirectionnelle montrant, à titre d'exemple, la modulation sinusoïdale de la puissance incidente.	123
Figure 4-11 : Évolution temporelle de la décharge de néon à 100 Hz (signal sinusoïdal). Les zones de fortes intensités lumineuses correspondent aux couleurs jaune-blanc alors que les faibles intensités sont représentées par les couleurs bleu-noir. L'échelle de couleur est linéaire.	129
Figure 4-12 : Évolution temporelle de la décharge de néon à 200 Hz (signal sinusoïdal).	130
Figure 4-13 : Évolution radiale de la décharge de néon à 200 Hz (signal sinusoïdal).	131
Figure 4-14 : Évolution temporelle de la décharge de néon à 1 kHz (signal sinusoïdal).	132
Figure 4-15 : Évolution temporelle de la décharge de néon à 3 kHz (signal sinusoïdal).	133

Figure 4-16 : Effet de la forme du signal sur l'évolution de la décharge de néon à 200 Hz.	134
Figure 4-17 : Évolution de la décharge de néon à 500 Hz, pour un signal en créneau.	135
Figure 4-18 : Évolution de la décharge de néon à 500 Hz, pour un signal sinusoïdal.	136
Figure 4-19 : Aspect de la décharge de néon avec ajout d'argon à 170 Hz (signal sinusoïdal).	137
Figure 4-20 : Évolution temporelle de la décharge de néon avec ajout d'argon à 100 Hz (signal sinusoïdal).	138
Figure 4-21 : Comparaison des profils latéraux de la décharge de néon avec et sans ajout d'argon.	139
Figure 4-22 : Évolution de l'intensité du champ électrique et de la puissance incidente à 3 cm de l'interstice de lancement en fonction du temps à 120 Hz.	140
Figure 4-23 : Évolution de l'intensité du champ électrique et de la puissance incidente à 3 cm de l'interstice de lancement en fonction du temps à 200 Hz.	141
Figure 4-24 : Évolution de l'intensité du champ électrique et de la puissance incidente à 3 cm de l'interstice de lancement en fonction du temps à 800 Hz.	141
Figure 4-25 : Évolution de l'intensité du champ électrique et de la puissance incidente à 3 cm de l'interstice de lancement en fonction du temps à 6 kHz.	142
Figure 4-26 : Évolution de l'intensité du champ électrique et de la puissance incidente à 7 cm de l'interstice de lancement en fonction du temps à 120 Hz.	143
Figure 4-27 : Évolution de l'intensité du champ électrique et de la puissance incidente à 7 cm de l'interstice de lancement en fonction du temps à 200 Hz.	143

Figure 4-28 : Évolution de l'intensité du champ électrique et de la puissance incidente à 7 cm de l'interstice de lancement en fonction du temps à 800 Hz.	144
Figure 4-29 : Évolution de l'intensité du champ électrique et de la puissance incidente à 7 cm de l'interstice de lancement en fonction du temps à 6 kHz.	144
Figure 4-30 : Évolution de la vitesse du front de propagation en fonction de la fréquence d'impulsion.	145
Figure 4-31 : Évolution de la densité linéaire de puissance en fonction de la fréquence d'impulsion.	146
Figure 4-32 : Exemple de spectre rotationnel de OH.	147
Figure 4-33 : Températures moyennes de rotation mesurées en fonctions de la fréquence d'impulsion pour des signaux de formes carrée et sinusoïdale.....	148
Figure 4-34 : Évolution temporelle de l'intensité du champ électrique en fonction de la fréquence d'impulsion d'après Baeva <i>et al.</i> ²⁰	151
Figure 5-1 : Évolution temporelle de la concentration de CO ₂ dans l'atmosphère obtenue à partir des calottes glacières.	159
Figure 5-2 : Total des émissions des gaz à effet de serre au Canada pour l'année 1994.	160
Figure 5-3 : Durée de vie dans l'atmosphère et potentiel de réchauffement planétaire (PRP) sur 100 ans relativement au CO ₂ pour divers PFC.....	162
Figure 5-4 : Calculated molar fraction of SF ₆ and resulting fluorine-containing fragments in a N ₂ -based discharge with added O ₂ as functions of the temperature, assuming thermodynamic equilibrium.	177
Figure 5-5 : Schematic of the experimental arrangement showing the components of the plasma source and the diagnostic means.....	179
Figure 5-6 : Variation of the radius of the argon-discharge glow as a function of the tube inner radius in a surface-wave discharge at 915 MHz, at axial position $z = 60$ mm from the end of the column. ²⁶	182
Figure 5-7 : Radial profile of the total emitted-light intensity as a function of the normalized radial position in N ₂ discharges of different tube radii. ²⁶	183

Figure 5-8 : CCD camera recording of emitted light intensity from the upper-half segment of the surface-wave discharge in a gas mixture of N ₂ (20 slm)-O ₂ (1.5%)-SF ₆ (1%), at 2450 MHz. The white lines delineate the tube inner diameter 2R = 12 mm. In addition to contraction, the discharge undergoes filamentation (splitting of the discharge into two filaments due to skin effect) where plasma density is the highest (close to launching gap).....	185
Figure 5-9 : Radial profile of total emitted-light intensity in N ₂ discharges, at three different gas flow rates.....	186
Figure 5-10 : (a) Radial distribution of the rotational temperature of the OH-radical in neon discharges of two different radii. (b) Same data as in (a), where the temperature values have been normalized to their maximum value. ²⁶	187
Figure 5-11 : Radial distribution of the N ₂ ⁺ rotational temperature in N ₂ discharges, at three radius values. ²⁶	188
Figure 5-12 : Typical FTIR spectrum observed before and after the soda-lime scrubber in a gas mixture of N ₂ -O ₂ (1.2%)-SF ₆ (1%).....	189
Figure 5-13 : Observed SF ₆ DRE as a function of microwave power, for two percentages of SF ₆ in the gas mixture, in a fused silica discharge tube.	192
Figure 5-14 : Observed SF ₆ DRE as a function of N ₂ flow rate, under constant microwave power, at two percentages of SF ₆ in the gas mixture in a fused silica discharge tube.....	194
Figure 5-15 : Observed SF ₆ DRE as a function of tube inner radius, under constant microwave power and flow rate, for two percentages of SF ₆ in the gas mixture in a fused silica discharge tube.....	195
Figure 5-16 : Comparison of the SF ₆ DRE observed in a fused silica tube and in an AlN-based tube as a function of microwave power.	196
Figure 5-17 : Comparison of the FTIR spectra observed when abating SF ₆ in fused silica and AlN tubes.	197
Figure 5-18 : Observed SF ₆ DRE as a function of the O ₂ to SF ₆ concentration, under typical operating conditions, in an AlN discharge tube.	199
Figure 5-19 : Calculated SF ₆ DRE as a function of the O ₂ to SF ₆ concentration, at two temperature values.....	200

Figure 5-20 : Calculated SF ₆ and abatement by-products concentrations as functions of the O ₂ to SF ₆ concentration at 1500 K. <i>Les quantités d'azote et d'hexafluorure de soufre apparaissant dans la légende de la figure indiquent des nombre de moles.</i>	201
Figure 5-21 : Observed SF ₆ DRE as a function of SF ₆ concentration, under constant microwave power and N ₂ flow rate, in an AlN discharge tube.	202
Figure 5-22 : Observed SF ₆ DRE as a function of N ₂ flow rate, under constant microwave power, at two percentages of SF ₆ in an AlN discharge tube.....	203
Figure 5-23 : Observed SF ₆ DRE as a function of microwave power, for three N ₂ flow rate values at low SF ₆ concentration, in an AlN discharge tube.	204
Figure 5-24 : Observed CF ₄ DRE as a function of microwave power, for two N ₂ flow rate values at low CF ₄ concentration, in an AlN discharge tube.....	205
Figure 5-25 : Observed CF ₄ DRE as a function of the O ₂ to CF ₄ concentration, for the same operating conditions as in Fig. 5-18.	206

Liste des notations et symboles

Acronymes

ETC	Équilibre Thermodynamique Complet
ETL	Équilibre Thermodynamique Local
ETLP	Équilibre Thermodynamique Local Partiel
PFCs	PerFluorinated Compounds
CPF	Composés PerFluorés
NIST	National Institute for Standards and Technology
CCD	Charge Coupled Device
ICCD	Intensified Charge Coupled Device
DRE	Destruction and Removal Efficiency
PRP	Potentiel de Réchauffement Planétaire
T-R	Transfert d'énergie entre les degrés de translation et rotation
POS	Plasma à Onde de Surface
SWP	Surface Wave Plasma
ICP	Inductively Coupled Plasma
DBD	Décharge à Barrière Diélectrique
HF	Haute Fréquence
RF	Radio Fréquences

Symboles latins

A_p	Atome considéré dans son état fondamental ou excité
A^+	Ion atomique considéré dans son état fondamental ou excité
$A_{JJ'}^{v,v'}$	Probabilité de transition spontanée de $(J, v) \rightarrow (J', v')$
B_ν	Densité spectrale de puissance électromagnétique
B, B_ν	Constante de rotation
c	Célérité de la lumière dans le vide
C_p	Chaleur spécifique à pression constante
Cte	Constante

D_a	Coefficient de diffusion ambipolaire
E	Intensité du champ électrique
E_r	Intensité du champ électrique réfléchi
\mathcal{E}_j	Énergie d'excitation de l'état excité j
\mathcal{E}_k	Énergie d'excitation de l'état excité k
f	Fréquence de l'onde de surface
f	Fréquence de l'impulsion
g_j	Poids statistique de l'état excité j
g_k	Poids statistique de l'état excité k
H_ϕ	Composante transversale du champ magnétique
h	Constante de Planck
I_λ	Intensité de la raie à la longueur d'onde λ
I_0	Intensité au centre de la raie
$\hat{I}(x)$	Intensité latérale (intégrée)
$I(r)$	Intensité radiale
j	Densité de courant
J	Nombre quantique de rotation
J'	Nombre quantique de rotation
K	Nombre quantique de rotation
K'	Nombre quantique de rotation
k_B	Constante de Boltzmann
k_z	nombre d'onde axial complexe
\mathcal{L}	Densité linéaire de puissance
M	Masse de l'atome en unité de masse atomique
m	Masse de la particule de l'espèce considérée
m_e	Masse de l'électron
m_i	Masse de l'ion
N	Densité de l'espèce neutre considérée
N_0	Densité de l'espèce à l'état fondamental
N^*	Densité de l'état radiatif considéré
N_j^v	Densité de l'espèce émettrice dans l'état (J, v)
n	Densité de particule de l'espèce considérée

n_e	Densité des électrons
n_i	Densité des ionis
n_p	Densité des atomes neutres dans leur état fondamental ou excité
n_k	Densité de l'espèce k
n_j	Densité de l'espèce j
n_c	Densité critique
P	Puissance micro-ondes
P_{inc}	Puissance incidente
p	Pression
ρ	Densité de puissance par unité de volume
Q_r	Fonction de partition rotationnelle
R	Rayon du tube à décharge
R	Rayon du plasma
r	Position radiale
r_d	Rayon de la décharge contractée
$S_{JJ'}$	Probabilité de transition rotationnelle
t_c	Temps moyen entre deux collisions successives entre électrons et atomes ou molécules
T	Température de l'espèce considérée
T_e	Température électronique
T_g	Température du gaz
T_{rot}	Température de rotation
T_{exc}	Température d'excitation
T_{vib}	Température de vibration
T_p	Température de la paroi
w	Vitesse scalaire microscopique
U_i	Fonction de partition de l'ion atomique
U_p	Fonction de partition de l'atome
V_f	Vitesse de propagation du front d'ionisation
v	Nombre quantique de vibration
v'	Nombre quantique de vibration
v_e	Vitesse électronique de dérive

x	Position latérale
X	Espèce atomique
X_2	Espèce moléculaire
z	Distance axiale
Z_+	Taux de création de particules chargées
Z_-	Taux de pertes de particules chargées

Symboles grecs

α	Coefficient d'atténuation de l'onde de surface
α_{rd}	Coefficient de recombinaison dissociative
β_{rec}	Coefficient de recombinaison en volume
β	n'ombre d'onde axial
δ	Profondeur de pénétration du champ électromagnétique
ϵ_0	Permittivité diélectrique du vide
ϵ_p	Permittivité plasma
Γ_{ion}	Taux d'ionisation
Γ_{rec}	Taux de recombinaison en volume
κ	Conductivité thermique
$\Delta\lambda$	Largeur spectrale
$\Delta\lambda_{\frac{1}{2}}$	Largeur spectrale à mi-hauteur du profil Doppler
λ	Longueur d'onde
λ_0	Longueur d'onde centrale de la raie d'émission
$\delta\lambda$	Largeur caractéristique du décalage causé par l'effet Doppler
ν	Fréquence d'interaction ou de collision des particules
ν_e	Fréquence de collisions électroniques
ν_{ion}	Fréquence d'ionisation à partir de l'état fondamental
ν_i	Fréquence d'ionisation dans la région du front de propagation
γ	Coefficient cinétique du niveau d'énergie de l'état radiatif de l'argon
ρ	Distance radiale normalisée par rapport au rayon de la décharge
ρ	Densité volumique du gaz

τ	Demi période de l'impulsion
τ_{κ}	Temps de relaxation du transport de chaleur par conduction
τ_T	Temps de relaxation du chauffage par effet Joule
τ_{rec}	Temps de relaxation de la recombinaison dissociative
σ	Conductivité électrique
θ	Puissance absorbée en moyenne par électron
Θ	Température normalisée à la température de la paroi
ω	Pulsation du champ électrique
ω_{pe}	Pulsation électronique du plasma
ζ	Diffusivité thermique

Remerciements

Je tiens, en premier lieu, à exprimer ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements à mon directeur de thèse, le Professeur Michel Moisan, pour son soutien, la compréhension dont il a fait preuve et la confiance qu'il m'a témoignée tout au long de mon séjour au sein de son groupe de recherche. Ses qualités humaines et scientifiques ont fait de mon séjour un des plus agréables. Je tiens également à le remercier pour ses enseignements, pour l'intérêt qu'il a porté à mes recherches et pour ses contributions inestimables à l'achèvement de ce travail.

J'exprime également mes vifs remerciements au Dr Jean-Christophe Rostaing pour son enthousiasme envers nos projets de recherche, pour ses nombreux conseils scientifiques et techniques, sa disponibilité ainsi que pour le soutien financier constant qu'il a apporté à nos travaux.

J'aimerais remercier très sincèrement la Professeure Maria-Dolores Calzada, le Dr Christian Trassy et Madame Khan-Chi Tran, pour leurs apports scientifiques à ce projet de recherche, pour leur aide, leur disponibilité et également leur très grande gentillesse. Je tiens aussi à les remercier pour les nombreuses soirées passées à discuter de l'écart à l'ETL et des diagnostics par spectroscopie optique d'émission.

J'adresse également mes sincères remerciements à la Professeure Joëlle Margot pour ses nombreux conseils scientifiques, pour les discussions stimulantes sur la physique des plasmas et les ondes de surfaces, et pour avoir accepté de présider le jury de ma thèse.

J'aimerais exprimer mes chaleureux remerciements et mon admiration au Professeur Zenon Zakrzewski, pour ses compétences scientifiques et ses qualités humaines considérables, son aide et ses conseils ainsi que pour les enseignements prodigués durant ses séjours annuels au sein du Groupe de Physique des Plasmas.

Je tiens également à remercier les membres de mon jury de thèse, en particulier les Professeurs D. B. Graves (my sincere thanks) et Richard Leonelli. Merci à Richard pour m'avoir transmis la passion de Matlab.

Mes sincères remerciements vont également à Danielle Kéroack (ma Dada préférée☺) pour son soutien, sa gentillesse, sa disponibilité et pour les nombreuses fois où elle a dû me conduire sur l'île des Sœurs chez François l'informaticien et chez le vétérinaire de Saint-Jean sur Richelieu. Je m'excuse au nom de mon chat Fidji pour ses excès de nervosité et l'agression commise sur ton vétérinaire, ta sœur ainsi que sur les chats de ta sœur☺.

J'aimerais exprimer mon extrême reconnaissance pour l'aide technique reçue de la part de nos très compétents agents d'atelier : François Roy, Robert Lemay, Robert Martel, Jean Sébastien Mayer, Martin Robert, Germain Rinfret et Laurent Goyet.

Je remercie également MM. Daniel Guérin et Christian Larquet ainsi que Mme Aïcha El-Krid du centre de recherche et développement de l'Air Liquide, pour leur aide et leur soutien tout au long de ce travail.

Je souhaite également souligner l'appui scientifique du Dr Robert Sing en matière de spectroscopie et d'optique.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à tous les membres et anciens membres du Groupe de Physique des Plasma, amies et amis, pour leur sympathie, leur soutien et pour l'amitié dont ils ou elles ont fait preuve à mon égard durant mon séjour à l'Université de Montréal. Je remercie, en premier lieu, notre national et international Samir Ilias alias Sosso-the-one, Karim Boudam alias chaud-lapin, Nicolas Philip notre "ChChtte"☺ professionnelle, Isabelle Savary alias YouSA (surnommée par Samir), Bachir Saoudi alias el-cammandar (par Samir), Olivier Barthélemy Lovété (par Samir aussi! et sans oublier le fameux acronyme de la police new-yorkaise NYPD sur le t-shirt), Doudou Edouardou Castaños-Martinez alias l'espagnol el-conjugador et ses prouesses en Français, Luc Stafford, Marie-Charlotte Crevier Madame Maria

Carlotta la chiquita, Louis-Philippe Massé surnommé lolou-foufou par Samir, Malek Tabbal (ami et Professeur à l'Université Américaine de Beyrouth), Mathieu Boutin (Mendeleïeve par Bachir), Olivier Langlois, Kremena Makasheva et, sans oublier, Jérôme Pollak mon très cher "cousin". J'aimerais aussi remercier tous les stagiaires que j'ai eus à superviser pour leur contribution à ce travail.

Je tiens aussi à remercier toute ma famille, ma mère, mon père, mes frères ainsi que ma tante pour leur soutien et leurs encouragements depuis mon jeune âge.

Finalement, j'exprime ma profonde gratitude à Kamila ma compagne, pour son soutien particulièrement au cours de cette dernière année, sa patience et sa compréhension face à des moments difficiles, notamment lors de mes longues journées, parfois même de longues nuits, passées derrière un ordinateur ou dans le laboratoire. Mes sincères remerciements pour la contribution à la rédaction de cette thèse et aux relectures des chapitres.

إلى كميّلة إلى أمي و أبي

À Kamila, à mes Parents Rahima et Nourredine

Chapitre 1

Introduction

Depuis longtemps, l'étude des plasmas est suscitée, en partie, par le développement de nouvelles technologies. Dans plusieurs cas, une meilleure compréhension des phénomènes fondamentaux est à l'origine de l'essor de ces technologies. Les lasers de haute puissance et la microélectronique constituent deux exemples particulièrement importants attestant de cette interaction.

Il existe plusieurs méthodes permettant de créer et d'entretenir un plasma, les décharges électriques dans les gaz étant les plus utilisées. Parmi celles-ci, la plus simple à mettre en œuvre, est celle obtenue par le passage d'un courant continu entre deux électrodes. D'autres techniques emploient des champs de haute fréquence pour alimenter les décharges dites à couplage inductif et les décharges micro-ondes.

Les décharges électriques ont trouvé de nombreux domaines d'application tels l'éclairage, le traitement de surface, le dépôt de couches minces micrométriques, les lasers à gaz et l'analyse chimique multi-élémentaire. Plus récemment, d'autres applications sont venues s'ajouter à cette longue liste, telles le traitement de gaz polluants, les nanotechnologies et la stérilisation par plasmas. Ces diverses technologies amènent les chercheurs à utiliser ces décharges dans une large plage de conditions opératoires, allant

des courants continus aux fréquences micro-ondes, des pressions de quelques Pascal à quelques atmosphères, aussi bien dans des gaz rares que dans des mélanges de gaz moléculaires.

À faible pression ($p \lesssim 5$ torr, soit ~ 0.6 kPa) la décharge remplit la totalité de la section radiale du tube, comme l'indique la répartition de son émission lumineuse. Pour des pressions plus élevées ($\gtrsim 10$ torr), la décharge passe d'un état diffus à un état contracté, caractérisé par un filament de plasma brillant et centré autour de l'axe de la décharge. En plus de ce changement d'état macroscopique, la contraction de la décharge s'accompagne d'une forte augmentation de la densité électronique et de la température du gaz. Le degré de contraction croît au fur et à mesure que la pression augmente.

Lorsque la décharge est entretenue par des champs de haute fréquence, la colonne de plasma peut, à densité électronique suffisamment élevée, se scinder en plusieurs filaments de diamètre plus petit que le filament initial. Le nombre et le diamètre des filaments sont fonction de la densité électronique, de la fréquence du champ, du diamètre de l'enceinte à décharge et de la nature du gaz.

Il existe bien quelques travaux traitant du phénomène de contraction dans les décharges en courant continu, mais dans la plupart des applications actuelles de ces plasmas, ces décharges ont été remplacées par des décharges radiofréquence ou micro-ondes. Celles-ci sont, par ailleurs, relativement bien étudiées et modélisées à basse pression, en particulier pour ce qui est des décharges micro-ondes créées par la propagation d'une onde électromagnétique de surface. Toutefois, ces décharges sont encore peu étudiées pour des pressions allant de quelques dizaines de torrs à la pression atmosphérique, là où le phénomène de contraction est prépondérant. Les données expérimentales sont, en effet, rares et la compréhension des phénomènes est loin d'être satisfaisante.

L'emploi des plasmas micro-ondes à la pression atmosphérique, tels les plasmas à onde de surface, pour la purification des gaz de l'air ou le traitement des gaz polluants (comme les gaz à effet de serre) présente l'avantage, comparativement à un brûleur à hydrogène/méthane, de réduire la consommation énergétique du procédé, un aspect non négligeable lorsqu'on traite de grands volumes de gaz. De plus, le recours à la pression atmosphérique permet de rendre le procédé plus simple et plus économique puisque l'on s'affranchit de systèmes à vide coûteux à l'achat et à l'entretien.

Toutefois, comme nous le montrerons plus loin dans cette étude, les phénomènes de contraction et de filamentation peuvent réduire considérablement l'efficacité de destruction de ces décharges. Il s'avère donc très utile d'étudier ces phénomènes et d'en comprendre les mécanismes pour ensuite les contrôler et, par là même, optimiser les procédés basés sur de tels plasmas micro-ondes.

1.1 Objectifs de la thèse

Notre travail s'inscrit dans le cadre d'une collaboration qui, depuis 1996, s'est engagée entre le Groupe de physique des plasmas de l'Université de Montréal et Air Liquide Recherche et Développement. Cette collaboration a pour but de développer des réacteurs à plasma micro-ondes à la pression atmosphérique, efficaces et économiques, pour le traitement de gaz polluants rejetés par des procédés industriels et pour la purification des gaz rares obtenus par distillation cryogénique des gaz de l'air. Notre étude des phénomènes de contraction et de filamentation avait pour but de repousser les limites imposées par ces phénomènes à l'efficacité de destruction de nos procédés. Nous nous sommes, en fait, fixé les objectifs suivants :

- comprendre les mécanismes physiques de la contraction et de la filamentation des décharges micro-ondes à la pression atmosphérique. En particulier, examiner l'influence de la température et de la conductivité thermique du gaz sur le degré

de contraction de la décharge et déterminer l'influence de la fréquence d'excitation sur la filamentation,

- examiner l'influence des paramètres opératoires sur la contraction des décharges. Ceci nous a permis de déterminer, dans le cas des décharges micro-ondes à onde de surface, les conditions optimales pour la destruction des gaz polluants,
- comprendre les mécanismes physico-chimiques de la destruction des gaz à effet de serre dans une décharge micro-ondes à la pression atmosphérique. Déterminer l'influence de la contraction et de la filamentation sur l'efficacité de destruction du procédé,
- identifier les diagnostics adéquats pour caractériser ces décharges contractées et concevoir un système d'acquisition et de traitement des données approprié.

Les recherches entreprises dans le cadre de cette thèse de doctorat ont permis, tout d'abord, de mettre en évidence l'origine thermique de la contraction des décharges micro-ondes à la pression atmosphérique, plus précisément, de déterminer l'influence des gradients thermiques et de la conductivité du gaz sur le degré de contraction. De plus, nous avons déterminé l'influence de l'effet de peau sur la filamentation et analysé preuves à l'appui, pour la première fois, des liens possibles entre la contraction et la filamentation des décharges à haute fréquence. Ces recherches ont permis, d'une part, d'améliorer notre compréhension des mécanismes physico-chimiques de la destruction des gaz perfluorés (gaz à effet de serre) dans une décharge micro-ondes à la pression atmosphérique et, d'autre part, de déterminer précisément l'influence de la contraction et de la filamentation sur l'efficacité de destruction de ces gaz. Du point de vue industriel, nos recherches ont contribué à la commercialisation par Air Liquide d'un système à plasma d'onde de surface à la pression atmosphérique capable de détruire efficacement et de façon écologique les effluents gazeux à effet de serre des industries de la microélectronique.

1.2 Organisation de la thèse

Le présent travail est structuré en plusieurs chapitres constituant deux parties principales. Tous ces chapitres comportent une introduction, une revue bibliographique, un développement d'idées et une conclusion, de sorte que chacun d'entre eux peut être lu séparément, sans perte de clarté.

La première partie de cette thèse de doctorat est consacrée à l'étude de la contraction et de la filamentation des décharges micro-ondes à la pression atmosphérique. Elle comporte trois chapitres :

- Le chapitre 2 traite des diagnostics de la température du gaz dans une telle décharge contractée et hors équilibre thermodynamique. Ce chapitre comprend aussi des notions théoriques sur l'équilibre thermodynamique dans les plasmas, notions qui seront utiles dans l'interprétation des résultats.
- Dans le chapitre 3, nous examinons les mécanismes de contraction et de filamentation des décharges micro-ondes à la pression atmosphérique entretenues en régime de puissance continu.
- Le chapitre 4 traite de la contraction et de la filamentation des décharges micro-ondes en régime pulsé.

La deuxième partie est formée du chapitre 5 où l'on examine les mécanismes physico-chimiques de la destruction des gaz perfluorés à la suite de leur passage dans une décharge micro-ondes à onde de surface à la pression atmosphérique. Aussi, nous examinerons l'influence de la contraction et de la filamentation sur l'efficacité de destruction de la décharge.

Les chapitres 3 et 5 sont parus dans *Journal of Applied Physics*. Afin de faciliter la lecture et la compréhension de ces chapitres, nous avons fait

précéder chacun d'entre eux par une introduction, précisant notamment certains concepts.

Chapitre 2

Diagnostic de la température du gaz dans les décharges radialement contractées¹

IL existe plusieurs méthodes permettant de déterminer les paramètres physiques d'une décharge hors équilibre thermodynamique, tels la densité électronique et la température du gaz (température de translation des particules lourdes). Hors équilibre, ces deux quantités sont indépendantes (la loi de Saha n'est pas vérifiée). Parmi les méthodes utilisées pour déterminer la température du gaz, celles basées sur la spectroscopie optique d'émission des bandes ro-vibrationnelles moléculaires sont les plus usitées. Ces sondes thermométriques moléculaires font souvent appel au radical OH et à l'ion moléculaire de l'azote N_2^+ . Toutefois, elles supposent que les niveaux de rotation de la molécule sont en équilibre avec sa propre énergie de translation. En fait, seul l'élargissement Doppler est directement relié au mouvement

¹ Y. Kabouzi, M. D. Calzada, M. Moisan and C. Trassy, Progress in Plasma Processing of Materials, 2001 (Proceedings of the sixth European conference on thermal plasma processes), pages 69-74.

thermique des atomes et molécules du gaz et donc donne accès à la température de translation sans aucune hypothèse d'équilibre. Dans ce chapitre, nous allons effectuer une étude comparative de mesures de températures obtenues par spectroscopie moléculaire et par élargissement Doppler, dans des décharges radialement contractées à la pression atmosphérique. Nous montrerons que ces deux méthodes donnent des résultats similaires sous réserve de procéder à des déconvolutions spatiales.

2.1 Introduction

Dans une colonne de plasma, le transfert d'énergie par collisions élastiques entre les électrons et les particules neutres est, par nature, de plus en plus grand à mesure que la pression du gaz croît. Dans le cas d'une décharge d'hélium entretenue par des ondes de surface (POS) à la pression atmosphérique, les collisions élastiques comptent pour plus de 95% de l'énergie perdue par les électrons.¹ Ainsi, la température du gaz de la décharge croît à mesure que la pression augmente jusqu'à atteindre l'état d'équilibre thermodynamique (égalité entre la température des particules lourdes et celle des électrons), comme nous pouvons le voir sur la Figure 2-1.

Pour des pressions supérieures à quelques kilopascal, les décharges électriques sont, en général, radialement contractées. Le degré de contraction croît à mesure que la pression augmente et s'accompagne d'une forte augmentation de la température du gaz pour, en partie, les raisons que nous venons d'évoquer. Nous montrerons, au chapitre 3, que ce phénomène de contraction dépend, au départ, du chauffage non uniforme du gaz de la décharge.

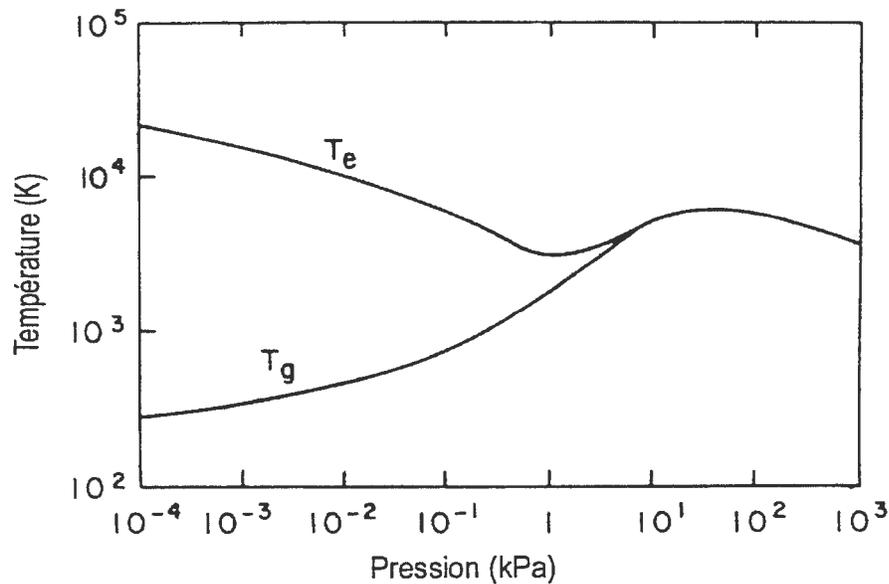


Figure 2-1 : Évolution de la température des particules lourdes et de celle des électrons en fonction de la pression dans une décharge à vapeur de mercure en régime d'arc.²

Dans une section radiale de la décharge, la variation de pression peut être considérée comme nulle, pourvu que la vitesse d'écoulement du gaz soit inférieure à la vitesse de propagation du son dans le milieu. Dans ces conditions, toute augmentation locale de la température du gaz se traduit par une baisse de la densité des neutres N et, par conséquent, par une hausse de la valeur du champ réduit E/N (où E est l'intensité du champ électrique dans la décharge). Le champ réduit affecte fortement l'équilibre entre les mécanismes de création et de perte des particules chargées dans la décharge, ce qui mène, dans certaines conditions, vers un état contracté de la décharge (voir chapitre 3). Par conséquent, la température du gaz est un paramètre important décrivant la physique des décharges contractées.

Il est donc fondamental, dans cette étude de la contraction des décharges électriques, de nous assurer de la validité de la méthode retenue pour diagnostiquer la température du gaz. Dans notre cas, nous avons choisi le radical OH comme espèce thermométrique. Afin de contrôler les valeurs de température déduites des bandes de rotation de OH , nous les avons comparées avec celles obtenues des bandes de rotation de l'ion moléculaire N_2^+ de même

qu'avec celles obtenues par élargissement Doppler des raies atomiques. Toutes ces mesures ont été effectuées dans des colonnes de plasmas de néon.

Ce chapitre est organisé de la façon suivante. Après un bref rappel des concepts de température et d'équilibre thermodynamique, nous présenterons une revue bibliographique sur les questions soulevées par le diagnostic de la température du gaz à partir de la température de rotation. À la section 4, nous présenterons les différents montages utilisés pour les mesures de la température de rotation et de translation. La section 5 sera consacrée à la mise en œuvre de ces méthodes de diagnostic. À la section 6, nous présenterons et discuterons les résultats obtenus. La conclusion est présentée à la section 7.

2.2 Rappel des notions de température et du concept d'équilibre thermodynamique

En thermodynamique des gaz, la température est un concept purement statistique lié à la notion d'énergie cinétique moyenne d'un type donné de particules. Dans un gaz ou un plasma, c'est par les collisions entre particules (atomes, électrons, ions et molécules...) que se réalise la répartition de l'énergie. Si le nombre de collisions entre les différentes particules est suffisamment grand, on aboutit à une équipartition de l'énergie et l'état d'équilibre statistique est dit *d'équilibre thermodynamique*. S'il y a équilibre thermodynamique, pour un ensemble de particules, la distribution en énergie cinétique de ces particules est nécessairement maxwellienne.

2.2.1 Équilibre thermodynamique complet

Un plasma est dans un état d'équilibre thermodynamique complet (ETC) *s'il y a un nombre suffisamment grand d'interactions entre les diverses composantes du plasma de sorte que chaque type de processus d'échange d'énergie voit son action dans une direction énergétique donnée équilibrée de*

*façon statistique par le même type de processus en direction énergétique inverse.*⁴ Cette exigence est appelée *principe de micro-réversibilité.*⁵⁻⁶ Dans un plasma de laboratoire où les particules sont confinées à l'intérieur d'une enceinte, la température aux parois est plus faible qu'au centre du plasma. Ce gradient de température induit une perte d'énergie *irréversible* vis-à-vis de l'ensemble de ces particules : ainsi, il ne peut y avoir équilibre thermodynamique complet. De même, la perte d'énergie par rayonnement (plasma optiquement mince) est aussi un processus irréversible. Ces différentes pertes d'énergie empêchent l'établissement de l'ETL.

Il est possible, par des considérations théoriques (principe de micro-réversibilité ou de minimisation de l'énergie libre d'un système de particules), de montrer qu'un milieu est en équilibre thermodynamique complet si les quatre lois fondamentales suivantes sont satisfaites :

1. la distribution de l'énergie cinétique de toutes les particules obéit à la loi de Maxwell,
2. la distribution en densité des états excités obéit à la loi de Boltzmann,
3. la distribution en densité des états neutres et ionisés obéit à la loi de Saha,
4. la distribution en énergie des photons obéit à la loi de Planck.

2.2.1.1 Loi de Maxwell

Elle décrit le processus de redistribution de l'énergie cinétique lors des collisions élastiques entre particules de même espèce (électrons, neutres). Lorsque la distribution des vitesses des particules obéit à la loi de Maxwell, la densité de particules $dn(w)$ ayant une vitesse scalaire comprise entre w et $w + dw$ est donné par la relation :

$$dn(w) = \frac{4n}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{-mw^2}{2k_B T} \right) w^2 dw, \quad (2.1)$$

où m et n sont respectivement la masse et la densité des particules, k_B est la constante de Boltzmann et T est la température cinétique ou température de translation du groupe de particules. La température ainsi introduite est définie par rapport à l'énergie cinétique moyenne de ces particules, par la relation :

$$\frac{3}{2} k_B T = \frac{1}{2} m \overline{w^2}, \quad (2.2)$$

où $(\overline{w^2})^{1/2}$ est la vitesse quadratique moyenne.

2.2.1.2 Loi de Boltzmann

La loi de Boltzmann décrit la distribution en densité des états d'énergie interne des atomes (molécules) en fonction de la température. Lorsque la distribution de l'énergie cinétique des particules est maxwellienne, le rapport entre les densités de deux états excités j et k est donné par la relation :

$$\frac{n_k}{n_j} = \frac{g_k}{g_j} \exp\left(\frac{-(\mathcal{E}_k - \mathcal{E}_j)}{k_B T} \right), \quad (2.3)$$

où g_k et g_j représentent respectivement les poids statistiques des états excités k et j , et \mathcal{E}_k et \mathcal{E}_j sont respectivement les énergies internes des états excités k et j .

2.2.1.3 Loi de Saha

La loi dite de Saha décrit l'équilibre entre l'ionisation par collisions et les processus de recombinaison en volume entre électrons et ions. Ceci consiste, dans le cas d'un gaz monoatomique, en une réaction directe, l'ionisation et en son inverse, la recombinaison à trois corps :



où A_p représente l'atome dans son état fondamental (excité) et A^+ l'ion atomique dans son état fondamental (excité). À l'équilibre, le rapport entre les densités des espèces chargées n_e et neutres n_p est donné par la loi de Saha :

$$\frac{n_e n_i}{n_p} = 2 \frac{U_i(T)}{U_p(T)} \left(\frac{2\pi m_e k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{-(\mathcal{E}_i - \mathcal{E}_p)}{k_B T} \right), \quad (2.5)$$

où $U_i(T)$ et $U_p(T)$ sont respectivement les fonctions de partition de l'ion atomique et de l'atome, dans leur état fondamental ou excité; h est la constante de Planck, n_e la densité électronique et \mathcal{E}_i est le seuil d'ionisation. Si l'on récrit l'équation (2.5) sous la forme suivante :

$$\eta_p = \eta_+ \frac{n_e}{2} \left(\frac{h}{\sqrt{2\pi m_e k_B T}} \right)^3 \exp\left(\frac{\mathcal{E}_+ - \mathcal{E}_p}{k_B T} \right), \quad (2.6)$$

où :

$$\eta_p = \frac{n_p}{U_p(T)} \text{ et } \eta_+ = \frac{n_+}{U_+(T)}, \quad (2.7)$$

nous constatons que si deux états atomiques n_p et n_q sont en équilibre de Saha, alors ces états obéissent nécessairement à la loi de Boltzmann. Ceci introduit une hiérarchie dans les processus élémentaires d'interaction entre particules. En d'autres termes, la loi de Saha contient davantage d'information que la loi de Boltzmann, puisque en plus d'associer entre eux les densités des états atomiques elle les relie à la densité du gaz d'électrons. On dit que les équilibres de Saha et de Boltzmann sont *coopératifs*.⁵⁻⁶

2.2.1.4 Loi de Planck

Elle décrit le rayonnement du corps noir où les radiations émises par le milieu sont totalement réabsorbées par ce même milieu. Dans ce cas, la

densité spectrale de puissance électromagnétique par unité d'angle solide s'écrit :

$$B_\nu d\nu = \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{d\nu}{\exp(h\nu/k_B T) - 1}, \quad (2.8)$$

où B_ν est exprimée en $\text{W}/\text{m}^3 \text{ster}$ et c représente la célérité de la lumière dans le vide.

En plus de démontrer l'existence même de l'état d'ETC, la description au moyen de ces quatre lois fondamentales et du principe de micro-réversibilité permet de traiter les différents cas d'écart à l'état d'équilibre thermodynamique complet. Il est notamment possible de montrer⁶ que cet écart à l'ETC observé dans les plasmas croît, par étapes, en suivant une hiérarchie dans les processus d'interactions élémentaires entre particules. Par exemple, lorsque le plasma est optiquement mince, une partie du rayonnement électromagnétique émis n'est pas réabsorbée par le milieu. Ceci affecte, en premier lieu, l'équilibre de Planck mais affecte également, à des degrés moindres, les équilibres de Boltzmann, Saha et Maxwell. Toutefois, l'équilibre de Maxwell prévaut alors sur les autres équilibres et occupe la première place dans cette hiérarchie. Une façon de s'en convaincre est de considérer le processus de collisions élastiques entre électrons. Ce dernier est très efficace quant à la (re)distribution de l'énergie cinétique entre électrons. Par contre, l'interaction entre deux photons ne peut mener à une telle (re)distribution de leur énergie puisqu'ils n'interagissent pas entre eux. La (re)distribution de l'énergie entre photons nécessite l'intermédiaire d'une particule matérielle avec un échange d'énergie cinétique. Il apparaît donc que l'équilibre de Maxwell agit comme un réservoir de (re)distribution de l'énergie dans lequel puisent les autres équilibres pour (re)distribuer l'énergie.

2.2.2 Équilibre thermodynamique local

Dans la plupart des cas, les plasmas sont des milieux optiquement minces et le rayonnement s'en échappe sans être réabsorbé. La loi de Planck n'est donc plus vérifiée. Toutefois, les lois de Maxwell, de Boltzmann et de Saha peuvent être encore satisfaites à condition que, localement dans le volume du plasma, les interactions collisionnelles entre particules soient suffisamment nombreuses de sorte qu'elles dominent les processus radiatifs quant à l'échange d'énergie du système. L'état d'équilibre dans lequel seule la loi de Planck n'est pas vérifiée est nommé *Équilibre Thermodynamique Local* (ETL). Dans cet état d'équilibre, de faibles gradients de densité de particules et de température peuvent exister sauf que les paramètres du plasma doivent être spécifiés localement. Les arcs électriques et les décharges à couplage inductif à la pression atmosphérique (décharges à forte densité électronique et à température élevée) sont celles qui se rapprochent le plus de l'ETL. Les autres types de décharges, notamment les décharges micro-ondes, s'en éloignent à des degrés différents.

2.2.2.1 Équilibre thermodynamique local partiel

Dans les décharges électriques, l'ionisation est due à un champ électrique extérieur et l'énergie cinétique des électrons, légers et mobiles, est souvent supérieure à celle des autres particules du gaz. De plus, la présence de forts gradients de particules et de température dans le cas des décharges radialement contractées rend difficile l'existence de l'ETL. Néanmoins, il est possible, dans certaines conditions, de définir un état *d'équilibre thermodynamique local partiel* (ETLP) dans lequel la distribution en densité des états excités dévie de celle de Boltzmann mais où l'équilibre de Maxwell est réalisé entre chaque groupe de particules. Le gaz atteindra souvent un état stationnaire qu'on pourra caractériser par les paramètres n_e , T_e et T_g (température du gaz). Les deux températures ainsi introduites sont définies par rapport à une distribution maxwellienne des vitesses des deux types de particules. L'écart à la loi de Boltzmann provient de l'absence d'équilibre

entre la population des niveaux atomiques proches du fondamental contrôlés par les processus radiatifs et celle des niveaux proches du continuum, contrôlés davantage par les processus de collisions électroniques.

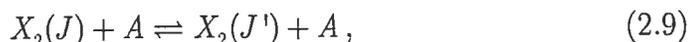
L'équilibre thermodynamique complet n'est qu'une situation physique idéale, dont le concept est particulièrement utile pour décrire un gaz dans une décharge. Il suffit de connaître la pression et la température du milieu pour obtenir la densité des différentes espèces chargées, excitées et neutres en utilisant les quatre lois fondamentales précédentes. Les notions d'équilibre local et d'équilibre local partiel semblent plus adéquates pour décrire les propriétés des plasmas observées en laboratoire mais cela nécessite bien plus que les deux paramètres n_e et T .

2.3 Revue bibliographique

La température du gaz est souvent déterminée à partir des spectres de rotation-vibration de différentes espèces thermométriques telles OH, CN, C₂, N₂ et N₂⁺, introduites à l'état de traces dans le gaz de décharge.

Il est généralement admis que la température de rotation est celle qui se rapproche davantage de la température du gaz en raison du fort couplage qui existe, à haute pression, entre les degrés de liberté de translation et de rotation (T-R). Pour assurer l'égalité $T_g = T_{rot}$, il faut que les conditions suivantes soient vérifiées :

1. le nombre d'interactions collisionnelles entre la molécule, le radical OH par exemple, et les particules neutres, les atomes d'argon constituant majoritairement le gaz de décharge, doit être suffisamment élevé pour assurer un échange rapide et efficace entre l'énergie cinétique des atomes et l'énergie rotationnelle des molécules thermométriques. Cette condition d'équilibre se traduit de façon cinétique par l'équation :



où A représente l'atome neutre du gaz plasmagène et $X_2(J)$ la molécule dans l'état rotationnel J .

2. une redistribution efficace de l'énergie entre les différents niveaux rotationnels de la molécule afin de réaliser l'équilibre de Boltzmann (transfert R-R). Ce transfert mutuel entre niveaux rotationnels peut être représenté par l'équation cinétique suivante :

$$X_2(v_1, J) + X_2(v_2, K) \rightleftharpoons X_2(v_1, J') + X_2(v_2, K'), \quad (2.10)$$

où J et K sont les nombres quantiques de rotation et v_1 et v_2 sont les nombres quantiques de vibration de la molécule X_2 .

3. une conversion rapide par collisions de l'énergie de translation de la molécule elle-même en son énergie de rotation et *vice-versa* (transfert T-R) :

$$X_2(v_1, J) + X_2(v_2, K) \rightleftharpoons X_2(v_1, J') + X_2(v_2, K), \quad (2.11)$$

Rappelons que les spectres moléculaires mesurés reflètent la distribution des intensités des états rotationnels excités par collisions électroniques (énergies de l'ordre de quelques eV) et non pas la distribution, à l'état fondamental, de la molécule. Néanmoins, cette excitation électronique ne produit que très peu de changement dans le moment angulaire total de la molécule. Ceci permet, en première approximation, de considérer que la distribution des intensités rotationnelles dans les états excités électroniquement ne diffère pas de celle de l'état fondamental. Cependant, pour que T_{rot} déduite des spectres d'excitation soit représentative de T_g , il est nécessaire que la fréquence de transfert collisionnel T-R soit supérieure à celle de la désexcitation radiative des états rotationnels, condition qui *a priori* est satisfaite à la pression atmosphérique.

Hasegawa *et al.*⁷ ont montré, par simulation numérique d'une décharge d'argon à la pression atmosphérique, que la relaxation rotationnelle de la

molécule N_2 se fait principalement par collisions avec les atomes d'argon et non par collisions électroniques. Cette relaxation rotationnelle est de deux ordres de grandeur plus élevée que la relaxation collisionnelle faisant intervenir les électrons. Les résultats de ces auteurs semblent indiquer que T_{rot} est un bon thermomètre de la température du gaz. Dans notre étude des décharges radialement contractées, nous avons eu, toutefois, le plus souvent recours à la molécule OH pour les raisons suivantes :

1. à l'inverse du spectre de N_2 , plus complexe et difficile à résoudre spectralement, celui de OH est plus simple et est dépourvu de recouvrement entre les différentes branches des bandes moléculaires (P, R et Q),
2. l'émission relativement intense des raies de la branche Q_1 de OH améliore la précision des résultats de l'inversion d'Abel menant aux profils radiaux de la température du gaz,
3. l'ajout, en faible quantité, d'eau sous forme de vapeur dans la décharge semble peu la perturber, ce qui n'est pas le cas lorsque l'on introduit de l'azote sous forme de gaz, comme le montre la formation d'une post-décharge rosâtre. De plus, cet ajout de vapeur d'eau permet, par la même occasion, d'accéder à la densité électronique par la méthode de l'élargissement Stark de la raie Balmer de l'hydrogène, puisque la vapeur d'eau se dissocie dans la décharge en radical OH et atomes d'hydrogène.

2.3.1 Limites de la méthode de mesure de T_g par les spectres rotationnels de OH

Dans ce qui suit, nous allons aborder certaines limites de la méthode de mesure de la température du gaz à partir des bandes de rotation du radical OH. Cette discussion représente une synthèse réalisée à partir d'articles publiés traitant de ce sujet.

2.3.1.1 Stabilité thermique du radical OH

Plusieurs auteurs⁸⁻¹¹ montrent que les valeurs de la température déduites à partir du diagramme de Boltzmann du radical OH sont plus faibles que celles déduites des autres espèces moléculaires telles N_2 et N_2^+ . L'écart le plus significatif est obtenu dans les décharges à couplage inductif (ICP), où les auteurs⁸ rapportent des différences de 1000 à 2000 K entre les mesures obtenues avec OH et celles obtenues avec N_2 . Comme nous pouvons l'observer d'après la Figure 2-2, les mesures de T_{rot} à partir de N_2 montrent que le plasma ICP d'argon se rapproche de l'ETL, la température du gaz étant proche de la température d'excitation,² alors que les mesures déduites des spectres du radical OH suggèrent que le plasma est fortement hors ETL.

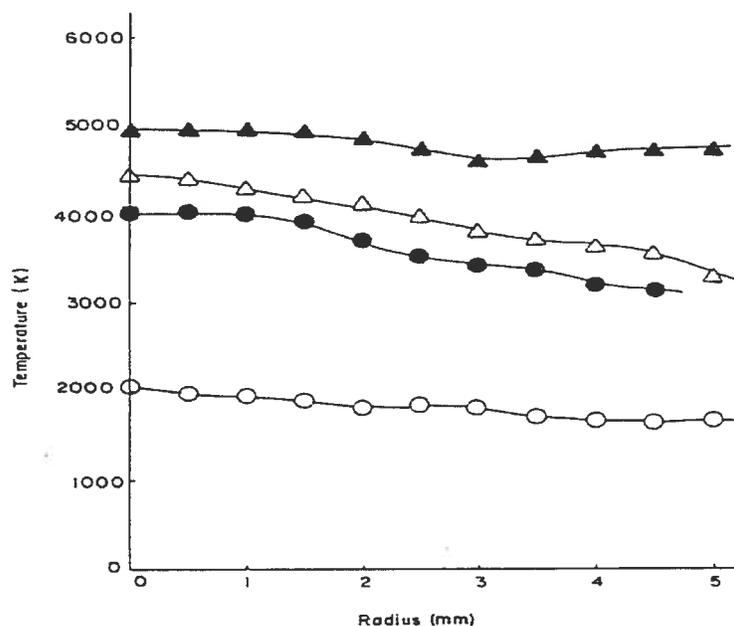


Figure 2-2 : Distribution radiale de différentes températures dans un plasma ICP d'argon : (●) Trot (N_2); (○) Trot (OH); (△) Tvib (N_2); (▲) Ar-Textc.⁸

Les mêmes observations ont été rapportées dans le cas des décharges d'onde de surface.⁹ Cependant, l'écart mesuré entre les températures de

² La température d'excitation est obtenue dans ce cas à partir du spectre de Boltzmann du fer introduit à l'état de trace dans le gaz de décharge.

rotation est moins marqué que celui observé dans les décharges ICP. Le Tableau 2-I compare les valeurs de la température de rotation, dans un POS d'hélium à la pression atmosphérique, mesurées à partir de différentes espèces moléculaires et d'après plusieurs auteurs. En plus de dépendre de l'espèce thermométrique utilisée, les valeurs de la température de rotation, dans ce cas, varient aussi selon la branche utilisée pour une même espèce thermométrique.

Tableau 2-I : Valeurs de la température de rotation mesurées dans un POS d'hélium à la pression atmosphérique selon différents auteurs.

Espèces thermométriques	Branche	T(K)	Références (année)
N ₂	R	1500-2200	(1982) ¹²
N ₂ ⁺	P-paire	1150-1990	(1995) ¹³
		1200-1600	¹²
	P-impair	1100-2070	¹³
		1300-1700	¹²
		1200-1600	¹²
OH	Q ₁	1060-2030	¹²
		1200-1700	(1999) ¹⁴

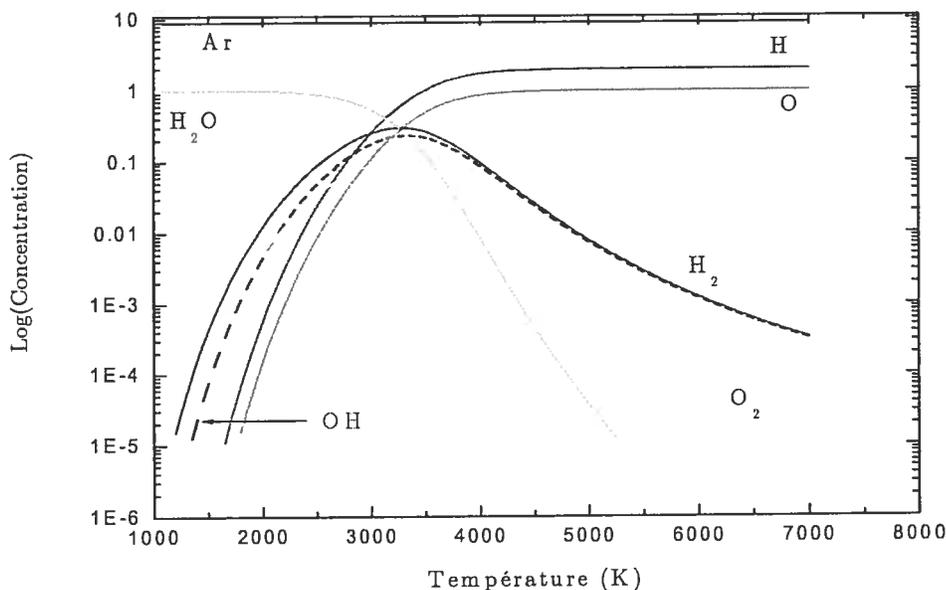


Figure 2-3 : Calcul thermodynamique de la composition d'un mélange Ar-vapeur d'eau en fonction de la température du plasma à la pression atmosphérique.

Selon certains auteurs,^{10,11} cette différence par rapport à OH semble être liée, dans certains cas, à la stabilité thermique des molécules. Les mêmes auteurs s'appuient sur le fait que les mesures effectuées avec les molécules N_2 et N_2^+ donnent toujours des valeurs de température supérieures à celles obtenues par OH. En effet, si l'on calcule la composition d'un mélange argon-vapeur d'eau (voir Figure 2-3), on s'aperçoit que la concentration en radicaux OH présente un maximum vers 3500 K puis décroît très rapidement à mesure que la température du plasma augmente. La concentration du radical OH est de deux ordres de grandeur plus faible vers 5000-6000 K qu'elle ne l'est à 3500 K. Il est donc difficile de mesurer une température de rotation si la température du plasma se situe entre 5000 et 6000 K, ce qui est le cas des décharges ICP à la pression atmosphérique. À l'inverse N_2 et N_2^+ sont stables jusqu'à environ 6000-7000 K. La faible stabilité thermique du radical OH permet, au moins partiellement dans le cas des décharges ICP qui se rapprochent davantage de l'ETL, d'expliquer les différences de températures de rotation. Toutefois, la dissociation de l'eau dans les décharges micro-ondes n'est probablement pas thermique, ce qui semble le cas des décharges ICP, de

sorte que l'hypothèse précédente n'est pas applicable au cas des décharges micro-ondes. D'ailleurs, on trouve dans la littérature scientifique des valeurs de température de rotation mesurées à partir de OH beaucoup plus élevées, variant entre environ 4000 et 6000 K, pour des torches micro-ondes.¹⁵

2.3.1.2 Courbure des spectres de rotation du radical OH

Dans le cas d'une décharge micro-ondes d'hélium¹⁶ (voir Figure 2-4), l'examen d'une portion plus importante du spectre OH révèle que le diagramme de Boltzmann correspondant ne représente pas une droite, mais plutôt deux segments de droite, indiquant probablement l'existence de plusieurs mécanismes d'excitation de la molécule. Les valeurs de T_{rot} déterminées à partir des états de basse énergie sont toujours plus faibles que celles déduites des états de haute énergie. De plus, on constate dans tous les cas que les deux droites se croisent au même point (Q_{1-9}).¹⁶ Le même phénomène a été rapporté dans le cas d'un POS d'argon à la pression atmosphérique, comme le montre la Figure 2-5.¹⁷

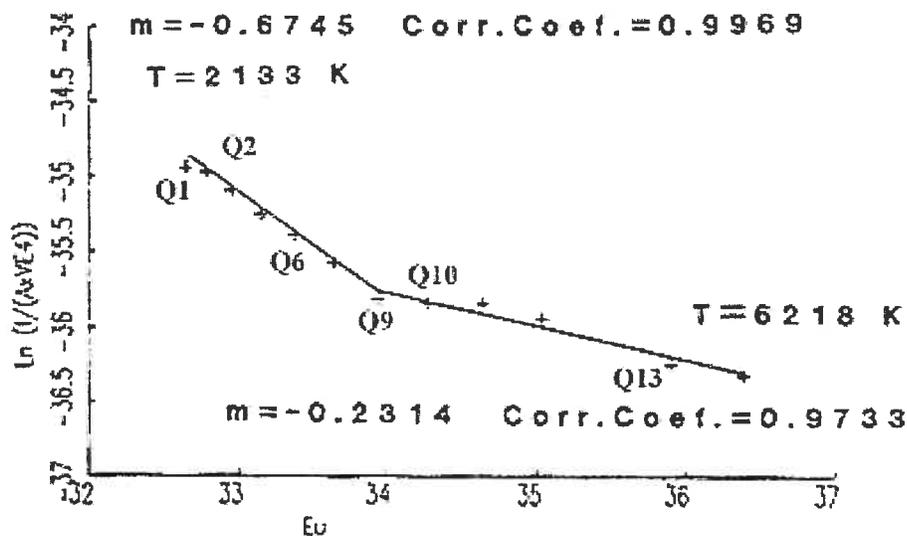


Figure 2-4 : Diagramme de Boltzmann des intensités rotationnelles de OH dans un plasma micro-onde d'hélium à la pression atmosphérique.¹⁶

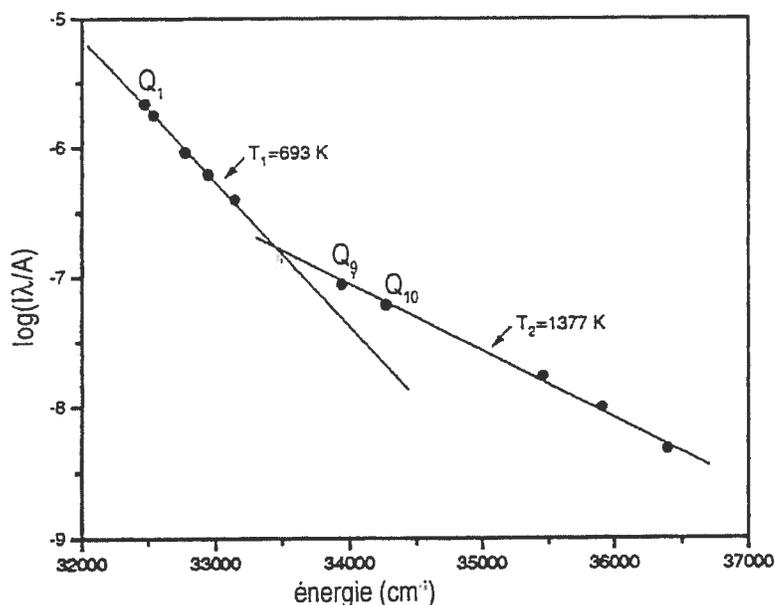


Figure 2-5 : Diagramme de Boltzmann des intensités rotationnelles de OH dans un POS d'argon à la pression atmosphérique.¹⁷

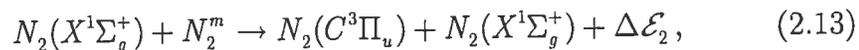
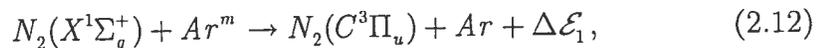
Bien qu'une telle courbure suggère un écart à l'ETL, il existe d'autres mécanismes qui peuvent être à l'origine d'une telle courbure des spectres.

Écart à l'équilibre thermodynamique local : comme nous venons de le rappeler, l'hypothèse de l'écart à l'équilibre thermodynamique local de la molécule thermométrique est de moindre intérêt lorsque le plasma est entretenu à la pression atmosphérique. En effet, à cette pression, le temps caractéristique de la désexcitation radiative de l'état $A^2\Sigma^+$ du radical OH est de 800 ns, alors que la constante de temps de la relaxation rotationnelle n'est que d'une nanoseconde.¹⁸

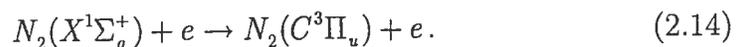
Inhomogénéité de la décharge : cette hypothèse est basée sur l'existence de gradients locaux de température et, surtout, de densité des états excités. Elle a permis, dans le cas des décharges ICP (connues pour être proches de l'ETL), d'expliquer en partie la courbure des diagrammes atomiques du fer.^{10,11} Toutefois, cette hypothèse ne convient pas au cas du diagramme de rotation du radical OH. En effet, Abila¹¹ a montré, par simulation numérique d'une décharge ICP, que les densités de populations nécessaires à l'obtention

d'une telle courbure dans la plage d'énergie considérée sont très improbables. Par ailleurs, à la différence des décharges ICP où l'inflexion change selon les conditions opératoires, dans le cas micro-ondes,^{16,17} le point d'inflexion semble être fixe et se produit toujours vers les raies $Q_{1,9}$ et $Q_{1,10}$ (voir figures 2-4 et 2-5) quelles que soient les conditions opératoires. Ceci suggère que l'origine d'une telle courbure est plutôt de nature collisionnelle (point suivant).

L'existence de plusieurs mécanismes d'excitation de la molécule thermométrique : en principe, quand l'excitation des molécules se fait uniquement par collisions électroniques, leur moment cinétique devrait être inchangé. Toutefois, lorsque il existe plusieurs mécanismes d'excitation, la distribution des niveaux rotationnels dans les états excités (par lequel nous obtenons T_{rot}) n'est plus la même qu'à l'état fondamental. C'est le cas lorsqu'un des mécanismes d'excitation fait intervenir des atomes métastables, comme par exemple dans l'excitation du niveau $N_2(C^3\Pi_u)$ dans un plasma d'argon à pression intermédiaire :¹⁹⁻²¹



où $\Delta\mathcal{E}_1$ et $\Delta\mathcal{E}_2$ sont les excédents d'énergie de chaque réaction. L'exposant m signifie que la collision a lieu avec un atome ou une molécule dans son état métastable. Dans ce cas, on voit l'apparition d'une double pente dans le diagramme de Boltzmann. Les états de faible énergie sont peuplés par collisions électroniques (pas de changement du moment cinétique de la molécule) et permettent d'obtenir la température du gaz. Les états de haute énergie, quant à eux, sont peuplés par collisions avec les atomes métastables et leur pente reflète alors la température d'équilibre de ce processus dont la valeur est supérieure à celle du gaz. Cette situation est illustrée par la Figure 2-6 où la population des états de basse énergie du niveau excité $N_2(C^3\Pi_u)$ est peuplée par collisions électroniques :²¹



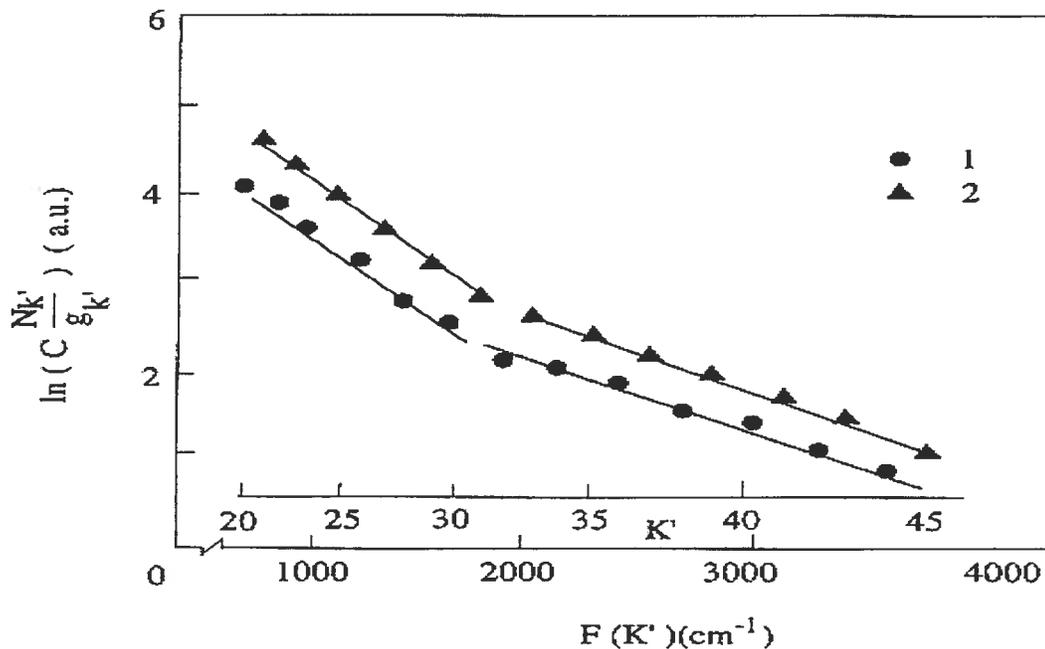


Figure 2-6 : Distribution des états rotationnels de la molécule N_2 excitée dans l'état $N_2(C^3\Pi_u)$ dans un plasma mixt Ar- N_2 (1:9), à une pression de 0.5 Torr. (1) nombre quantique rotationnel K' pair, (2) nombre quantique rotationnel K' impair.²¹

2.4 Dispositif expérimental de mesures spectroscopiques

Le dispositif utilisé est schématisé sur la Figure 2-7. Il se compose principalement de la source de plasma et du système d'analyse et d'acquisition du signal. La source de plasma est alimentée par un générateur micro-ondes dont la puissance est transmise à la décharge par un applicateur de champ électrique. La ligne de transmission micro-ondes est dotée d'une ligne bi-directionnelle pour la mesure des puissances incidente et réfléchie.

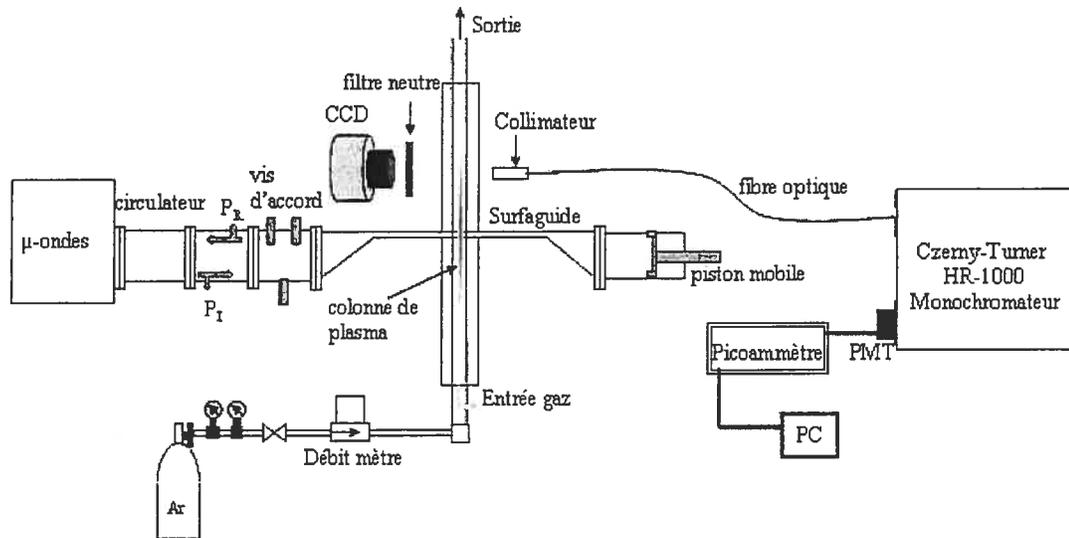


Figure 2-7 : Schéma du dispositif expérimental, incluant le système de production de la décharge et le système de collection et de mesure de son émission au moyen d'un spectromètre à réseau.

La décharge est entretenue par une onde électromagnétique de surface à symétrie azimutale (mode $m = 0$) à une fréquence de 2450 MHz. Le lanceur d'onde de surface, de type *surfaguide*, est construit à partir d'un guide d'onde rectangulaire standard de norme WR-340. L'unique moyen d'accord d'impédance dont nous disposons est un piston court-circuit mobile disposé en fin de ligne de transmission micro-ondes. Le plasma est créé à l'intérieur d'un tube en silice fondue de 4 mm de diamètre. Un second tube, en silice fondue, d'un diamètre légèrement supérieur entoure le tube à décharge, formant ainsi une chemise coaxiale dans laquelle un liquide hydraulique circule et refroidit le tube à décharge. Un cylindre métallique d'un diamètre de 52 mm entoure les deux tubes en silice formant ainsi une cage de Faraday. Celle-ci confine le rayonnement micro-ondes, protège l'appareillage et l'opérateur et améliore le couplage de l'énergie micro-ondes au plasma en agissant comme guide d'onde à la coupure.

La lumière émise par le plasma est recueillie par un collimateur de 35 mm de longueur et de 2 mm de diamètre. L'intérieur de ce collimateur est

peint en noir pour réduire les réflexions de lumière. Le collimateur est connecté à l'une des deux extrémités d'une fibre optique et est monté sur un chariot mobile permettant de réaliser, après inversion d'Abel, des mesures résolues spatialement. L'autre extrémité de la fibre optique est connectée à la fente d'entrée du spectromètre. Celui-ci est un monochromateur à très grande résolution de configuration Czerny-Turner d'un mètre de distance focale, muni d'un réseau holographique de 2400 traits/mm. La lumière arrivant sur la fente de sortie est amplifiée par un photomultiplicateur (Hamamatsu, 212UH) dont le courant est mesuré par un pico-ampèremètre. L'acquisition et le traitement du signal se font par un ordinateur muni de cartes d'acquisitions.

2.5 Mise en œuvre des diagnostics

Cette section décrit les méthodes employées pour déterminer la température du gaz, ainsi que la technique d'inversion d'Abel pour obtenir les profils radiaux.

2.5.1 Température de rotation

L'excitation d'espèces moléculaires engendre des spectres de rotation-vibration dont l'intensité des raies, pour une bande moléculaire donnée, peut être reliée à la T_{rot} par l'équation :

$$I_{JJ'} = N_J^v A_{JJ'}^{v'v} h \nu_{JJ'} = C S_{JJ'} \nu_{JJ'}^4 \exp\left(\frac{-\mathcal{E}_J^v}{k_B T_{rot}}\right), \quad (2.15)$$

où N_J^v est la densité du niveau émetteur, $A_{JJ'}^{v'v}$ est la probabilité de transition spontanée de $(J, v) \rightarrow (J', v')$ où J, J' dénotent respectivement les niveaux rotationnels supérieur et inférieur et v, v' respectivement les niveaux vibrationnels supérieur et inférieur; $\nu_{JJ'}$ est la fréquence du photon de la transition, C est un facteur qui contient la fonction de partition rotationnelle et $S_{JJ'}$ est la probabilité de transition purement rotationnelle. On suppose de

facto dans (2.15) que les états rotationnels sont distribués selon la loi de Boltzmann, soit :

$$N_J^v = (2J + 1) \frac{N_0}{Q_r(T_{rot})} \exp\left(\frac{-\mathcal{E}_J^v}{k_B T_{rot}}\right), \quad (2.16)$$

avec

$$\mathcal{E}_J^v = B_v h c J(J + 1), \quad (2.17)$$

où \mathcal{E}_J^v est l'énergie du niveau rotationnel et B_v est la constante de rotation appartenant au nombre quantique vibrationnel v , N_0 est la densité de population de l'état fondamental et $Q_r(T)$ est la fonction de partition rotationnelle.

En récrivant (2.15) sous sa forme logarithmique, on obtient une expression plus simple à utiliser :

$$\ln\left(\frac{I_{JJ'}}{S_{JJ'} \nu_{JJ'}}\right) = \frac{-1}{k_B T_{rot}} \mathcal{E}_J^v + Cte. \quad (2.18)$$

La pente de la droite $\ln\left(\frac{I_{JJ'}}{S_{JJ'} \nu_{JJ'}}\right)$ en fonction de \mathcal{E}_J^v (diagramme de Boltzmann) vaut $-1/k_B T_{rot}$, d'où l'on extrait la valeur de T_{rot} .

Dans cette étude, nous avons utilisé deux espèces thermométriques moléculaires, OH et N_2^+ . Dans le cas de OH, nous avons utilisé la branche Q_1 de la transition $A^2\Sigma^+, v = 0 \rightarrow X^2\Pi, v' = 0$ entre 306 et 311 nm. Sa tête de bande est localisée à 307.844 nm et le spectre se dégrade vers le rouge. Les valeurs des fréquences de transition entre niveaux ainsi que les probabilités de transition correspondantes sont tabulées dans Dieke et Crosswhite.²² Pour N_2^+ , nous avons utilisé la branche P de la bande (0,0) du premier système négatif dont la tête de bande est localisée à 391.4 nm. La température du gaz est obtenue à partir de la pente $(-Bhc/kT)$ de la courbe

$\log(I(r)/K) = f(K(K+1))$, où K est le nombre quantique rotationnel du niveau inférieur et $Bhc/k = 2.983$.^{23,24}

2.5.2 Température de translation

Les raies observées expérimentalement présentent toujours une répartition en intensité autour de la longueur d'onde centrale λ_0 . L'effet *Doppler* produit par le mouvement des atomes émetteurs est un des mécanismes à l'origine de l'étalement en longueur d'onde des raies.

Pour un observateur dans le repère du laboratoire, l'émission provenant d'un atome en mouvement subit un décalage en longueur d'onde par rapport à la longueur d'onde λ_0 de l'atome au repos, ce décalage étant donné par :

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} = \frac{\pm w}{c}, \quad (2.19)$$

où w est la vitesse scalaire de l'atome émetteur dans le repère du laboratoire et $\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0$. Le mouvement d'agitation thermique des atomes émetteurs est caractérisé, dans la plupart des cas, par une distribution de Maxwell-Boltzmann à la température cinétique T , aussi appelée température Doppler. Celle-ci caractérise l'énergie moyenne des particules en mouvement.

Dans le cas d'une distribution de Maxwell-Boltzmann, le nombre de particules ayant une vitesse comprise entre w et $w + dw$ est donné par :

$$\frac{dN}{N} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{dw}{\langle w \rangle} \exp\left(-\left(\frac{w}{\langle w \rangle}\right)^2\right), \quad (2.20)$$

où $\langle w \rangle = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$ représente la vitesse la plus probable. D'après l'équation (2.19) et en définissant une largeur caractéristique $\delta\lambda$ telle que :

$$\frac{\delta\lambda}{\lambda_0} = \frac{\langle w \rangle}{c}, \quad (2.21)$$

on obtient :

$$\frac{w}{\langle w \rangle} = \frac{\Delta \lambda}{\delta \lambda}. \quad (2.22)$$

En supposant le milieu optiquement mince pour la transition considérée, on tire de l'équation (2.20) l'intensité de la raie, qui est donnée par :

$$\frac{I_\lambda}{I_0} = \frac{1}{\delta \lambda \pi^2} \exp \left(- \left(\frac{\lambda - \lambda_0}{\delta \lambda} \right)^2 \right). \quad (2.23)$$

Le profil de raie obtenu est Gaussien et la largeur à mi-hauteur $\Delta \lambda_{\frac{1}{2}}$ ou largeur Doppler est donnée par :

$$\Delta \lambda_{\frac{1}{2}} = 2 (\ln 2)^{\frac{1}{2}} \delta \lambda, \quad (2.24)$$

$$\Delta \lambda_{\frac{1}{2}} = 2 \lambda_0 \sqrt{\frac{2 k_B T \ln 2}{m c^2}}, \quad (2.25)$$

ou encore, numériquement :

$$\Delta \lambda_{\frac{1}{2}} = 7.1 \times 10^{-7} \lambda_0 \left(\frac{T}{M} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.26)$$

Dans l'équation (2.26), la température est en Kelvin et M en unité de masse atomique (1 u.m.a = 1.6×10^{-27} kg). Ainsi, on obtient une relation directe entre la largeur Doppler et la température du gaz. L'équation (2.26) montre que l'élargissement Doppler est d'autant plus important que la masse des atomes est faible (H, He, Be) et que les transitions sont situées dans le rouge et proche infrarouge pour ce qui est du domaine spectral du visible.

Toutefois, la largeur Doppler n'est pas directement accessible à partir de la mesure du profil de raie. On doit effectuer une déconvolution du profil, de type Voigt, en le séparant en ses deux composantes Gaussienne et Lorentzienne. L'élargissement Gaussien est le résultat de la convolution de

l'élargissement Doppler et de la fonction d'appareil. Pour que la mesure de la température soit significative, il faut, d'une part, que la composante Gaussienne du profil de Voigt soit dominante (faible élargissement Stark) et, d'autre part, que l'élargissement Doppler soit plus important que l'élargissement dû à la fonction d'appareil ($\Delta\lambda_{Doppler} > \Delta\lambda_{appareil} \gg \Delta\lambda_{stark}$).

Dans le cas d'un POS à la pression atmosphérique, la température du gaz se situant entre 1000 et 5000 K, l'élargissement Doppler est alors de 3.3 à 7.3 pm ($1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$) pour la raie 650.65 nm du néon et de 2.5 à 5.5 pm pour la raie 696.5 nm de l'argon. À cause de ces faibles valeurs d'élargissement Doppler, il est crucial de connaître avec grande précision la contribution de la fonction d'appareil à l'élargissement total de la raie.

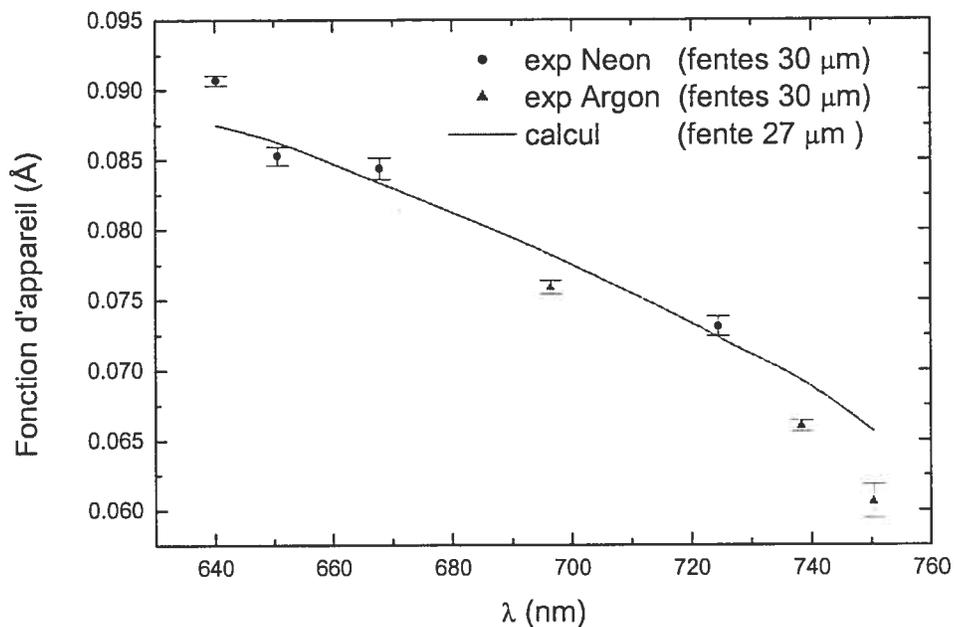


Figure 2-8 : Élargissement instrumental total du HR-1000 en fonction de la longueur d'onde pour une largeur de fentes de 30 μm . La courbe en trait plein représente l'élargissement calculé et les points la mesure expérimentale.

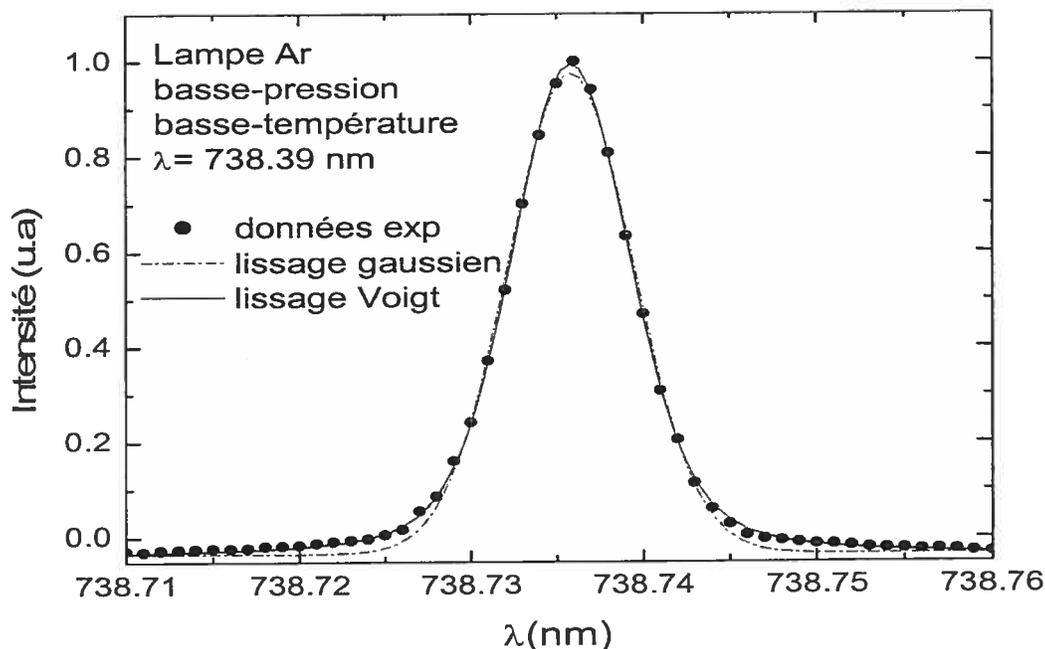


Figure 2-9 : Profil d'émission de la raie Ar-I 738.39 nm émise par une lampe argon basse-pression. Les points (●) représentent le profil mesuré, alors que la courbe en traits discontinus (--) représente le lissage gaussien et celle en trait plein (—) le lissage de Voigt.

Il est d'usage de considérer la fonction de transfert du monochromateur comme étant de forme gaussienne dont la bande-passante est obtenue à partir de la dispersion linéaire du réseau et de la largeur d'ouverture des fentes. Dans ce travail, cette hypothèse n'est pas satisfaisante et un calcul exact de la fonction d'appareil de notre monochromateur est nécessaire.²⁵ La fonction de transfert de notre monochromateur est le résultat de la convolution de la fonction de diffraction du réseau avec deux fonctions rectangulaires représentant les fentes d'entrée et de sortie. La Figure 2-8 montre le résultat du calcul de l'élargissement instrumental total comparé à celui mesuré à partir de différentes raies émises par des lampes basse-pression, basse-température. L'accord entre le résultat du calcul et celui de la mesure est bon dans l'intervalle spectral entre 640 et 720 nm. Au-delà de 720 nm, le résultat du calcul donne des valeurs qui sont supérieures aux mesures faites à partir des lampes basse-pression. Ce calcul montre également que la contribution au profil total de la fonction d'appareil est non négligeable. En effet,

l'élargissement d'appareil est de l'ordre de 6 à 9 pm, alors que la contribution Doppler dans nos conditions de décharge ne dépasse pas les 5 pm. Il est donc question, dans le cas présent, d'estimation de la température de translation et non d'une mesure avec une grande précision, comme c'est le cas avec un diagnostic basé sur l'émission relative des intensités des bandes ro-vibrationnelles.

La Figure 2-9 représente le profil mesuré de la raie Ar-I 738.39 nm sur lequel nous avons superposé les lissages gaussien et de Voigt. Nous constatons que le profil de Voigt est celui qui lisse le mieux le profil réel de la fonction d'appareil.

2.5.3 Inversion d'Abel

De nombreux diagnostics des plasmas sont basés sur la spectroscopie optique d'émission. En général, l'intensité lumineuse émise par le plasma est recueillie par une caméra numérique ou un photomultiplicateur, sur une partie de son domaine spectral. La source lumineuse que constitue le plasma n'est pas ponctuelle et l'intensité enregistrée par la caméra numérique (ou tout autre dispositif d'enregistrement de flux de lumière) est la somme des intensités émises en tout point de cette source, le long de la ligne de visée (Figure 2-10). Cependant, nous nous intéressons principalement au profil radial et non au profil latéral qui est obtenu par des mesures intégrées de l'intensité sur des cordes (Figure 2-10). Dans ces conditions se pose alors la question de savoir comment résoudre spatialement l'intensité d'émission de la décharge.

Pour déterminer la structure tridimensionnelle d'une décharge à partir des profils d'intensité intégrée, on doit procéder à une déconvolution spatiale. Cette méthode est connue sous le nom de *reconstruction tomographique* et constitue notamment la technique qui est à la base de l'imagerie médicale. Lorsque la source est de géométrie cylindrique et présente une symétrie azimutale, comme c'est le cas dans nos expériences, la reconstruction

tomographique est plus simple et correspond mathématiquement à une inversion de l'intégrale d'Abel.

Nous allons maintenant décrire succinctement la méthode de traitement numérique qui permet d'accéder aux profils radiaux d'intensité à partir de la mesure des profils latéraux (Figure 2-10).

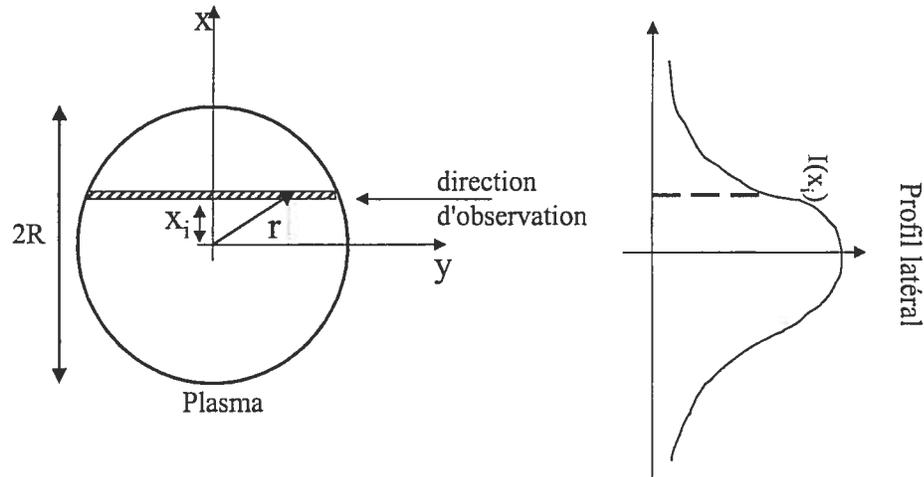


Figure 2-10 : Schéma représentant la mesure du profil latéral utilisé pour la reconstruction, par inversion d'Abel, du profil radial d'intensité lumineuse.

Dans le cas d'une source à géométrie cylindrique à symétrie azimutale, les intensités radiale $I_\lambda(r)$ et latérale $\hat{I}_\lambda(x)$ sont reliées par l'intégrale d'Abel,²⁶ qui est donnée par l'expression :

$$\hat{I}_\lambda(x) = 2 \int_x^R \frac{I_\lambda(r) r dr}{\sqrt{r^2 - x^2}}, \quad (2.27)$$

où R représente le rayon interne du tube à décharge. L'inversion de cette intégrale donne :²⁶

$$I_\lambda(r) = -\frac{1}{\pi} \int_r^R \frac{d\hat{I}_\lambda(x)}{dx} \frac{dx}{\sqrt{x^2 - r^2}}. \quad (2.28)$$

L'équation (2.28) permet d'accéder au profil radial d'intensité de la décharge en dérivant la fonction $\hat{I}_\lambda(x)$. Étant donné que $\hat{I}_\lambda(x)$ est

généralement sous forme de données expérimentales, une des difficultés à mener correctement cette inversion vient de la différentiation numérique intervenant dans l'équation (2.28). Cette procédure est, en effet, une source très importante de "bruit". La précision de l'inversion est étroitement liée au nombre de points constituant le profil latéral (avant inversion) et à leur perturbation par les fluctuations de la mesure. Il est donc nécessaire d'accorder le plus grand soin à la qualité de la mesure des profils latéraux afin d'améliorer le rapport signal sur bruit et, par là même, la précision de l'inversion.

La procédure numérique qui nous permet d'obtenir le profil radial d'intensité est basée sur l'équation (2.28) et utilise un algorithme décrit par Nestor et Olsen.²⁷ Cet algorithme présente l'avantage d'être simple à programmer et permet d'obtenir le profil radial avec une bonne précision lorsque le nombre de points utilisés pour l'inversion d'Abel est suffisamment grand (typiquement 30-50 points).

L'intégrale (2.28) est alors accomplie en subdivisant à la fois l'axe des x et l'axe des r en intervalles équidistants d'incrément Δ , soient : $x = n\Delta$, $r = k\Delta$ et $R = N\Delta$. En faisant l'hypothèse de la linéarité de $\hat{I}_\lambda(x)$ à l'intérieur de chaque intervalle, on obtient, sous forme discrète, l'expression suivante pour (2.28) :

$$I(r_k) \equiv I_k = -\frac{2}{\pi} \sum_{n=k}^N B_{k,n} \hat{I}_n, \quad (2.29)$$

où \hat{I}_n est l'intensité latérale au point $x = n\Delta$ et I_k est l'intensité radiale au point $r = k\Delta$, où :

$$\begin{aligned} B_{k,n} &= -A_{k,k} && \text{pour } n = k, \\ \text{et} &&& \\ B_{k,n} &= A_{k,n-1} - A_{k,n} && \text{pour } n \geq k + 1 \end{aligned} \quad (2.30)$$

avec

$$A_{k,n} = \frac{\sqrt{(n+1)^2 - k^2} - \sqrt{n^2 - k^2}}{2n+1}. \quad (2.31)$$

La fiabilité de notre programme a été contrôlée sur divers profils radiaux, dont nous avons au préalable construit les profils latéraux par intégration numérique. La Figure 2-11 présente un exemple d'un tel calcul dans lequel nous avons fait varier le nombre de points initiaux du profil latéral utilisés dans l'inversion. L'expression de la fonction test est donnée par :

$$f(r) = \begin{cases} 1 - 2r^2 & 0 \leq r \leq \frac{1}{2} \\ 2(1 - r^2)^2 & \frac{1}{2} \leq r < 1 \end{cases}. \quad (2.32)$$

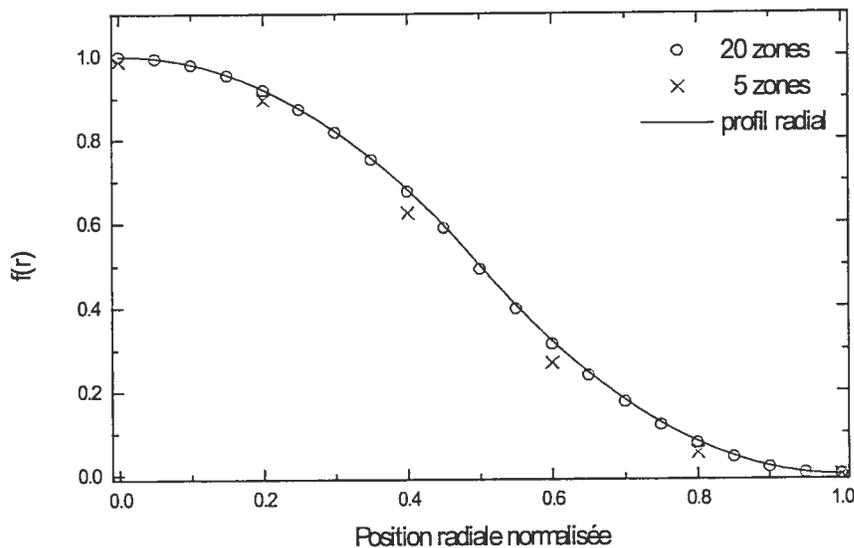


Figure 2-11 : Influence du nombre de points sur le résultat du profil radial reconstitué de la fonction test $f(r)$ (en trait plein). Les cercles et croix indiquent le profil reconstitué à partir de l'algorithme de Nestor et Olsen.²⁷

On constate, d'après la Figure 2-11, que la reconstruction du profil radial est d'autant plus précise que le nombre de points utilisés est élevé. Dans le cas où le nombre de points expérimentaux est limité, on procède à

une interpolation par une spline cubique des données expérimentales afin d'en augmenter le nombre.

Par ailleurs, d'autres méthodes d'inversion de l'équation (2.27) ont été développées afin d'éviter la différentiation numérique des données expérimentales. Citons, à titre d'exemples, la méthode de Barr²⁸ et celle de Deutsch et Beniaminy.²⁹ La méthode de Barr²⁸ consiste à intégrer le profil latéral avant d'effectuer la dérivée. L'équation (2.28) doit alors être réécrite sous la forme :

$$I_\lambda(r) = -\frac{1}{\pi r} \frac{d}{dr} \int_r^R \frac{\hat{I}_\lambda(x) x dx}{\sqrt{x^2 - r^2}}. \quad (2.33)$$

En intégrant par parties l'équation (2.27) et après quelques transformations algébriques, Deutsch et Beniaminy²⁹ ont obtenu une expression permettant de s'affranchir du terme de dérivation. L'expression de l'intensité radiale est alors donnée par :

$$I_\lambda(r) = -\frac{1}{\pi} \left\{ \frac{\hat{I}_\lambda(R) - \hat{I}_\lambda(x)}{\sqrt{x^2 - r^2}} + \int_r^R \frac{(\hat{I}_\lambda(x) - \hat{I}_\lambda(r)) x dx}{(x^2 - r^2)^{3/2}} \right\}. \quad (2.34)$$

Des trois méthodes, cette dernière donne la plus grande précision lorsque le nombre de points utilisés est restreint et le rapport signal sur bruit faible.³⁰

2.6 Résultats et discussion

Pour valider notre méthode de mesure de T_g à partir des spectres de rotation du radical OH, nous avons comparé, dans le cas d'un plasma de néon, les valeurs de T_{rot} ainsi obtenues avec celles tirées des bandes de rotation de l'ion moléculaire N_2^+ et avec les valeurs de la température de translation déduites de l'élargissement Doppler de raies atomiques. L'intérêt de cette étude est de démontrer, dans le cas de plasmas micro-ondes à la

pression atmosphérique, que toutes ces techniques de mesures donnent des résultats similaires.

2.6.1 Diagramme de Boltzmann des spectres rotationnels

La Figure 2-12 présente le diagramme de Boltzmann du radical OH correspondant au spectre de la Figure 2-13. Les points représentent les intensités des raies mesurées (de la Q_{1-4} à celle de la Q_{1-15} , soit sur une plage d'énergie d'environ 0.5 eV) et la droite correspond à leur lissage linéaire par la méthode des moindres carrés. Nous observons que les points expérimentaux s'alignent suivant une droite montrant que les différents niveaux rotationnels sont en équilibre de Boltzmann.

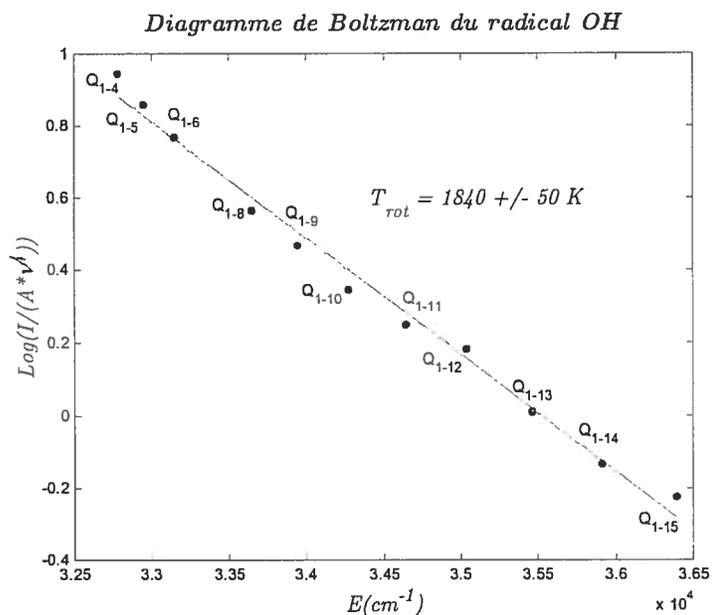


Figure 2-12 : Diagramme de Boltzmann des états rotationnels du radical OH obtenu dans un POS de néon à la pression atmosphérique, pour un tube de 6 mm de diamètre à 2450 MHz.

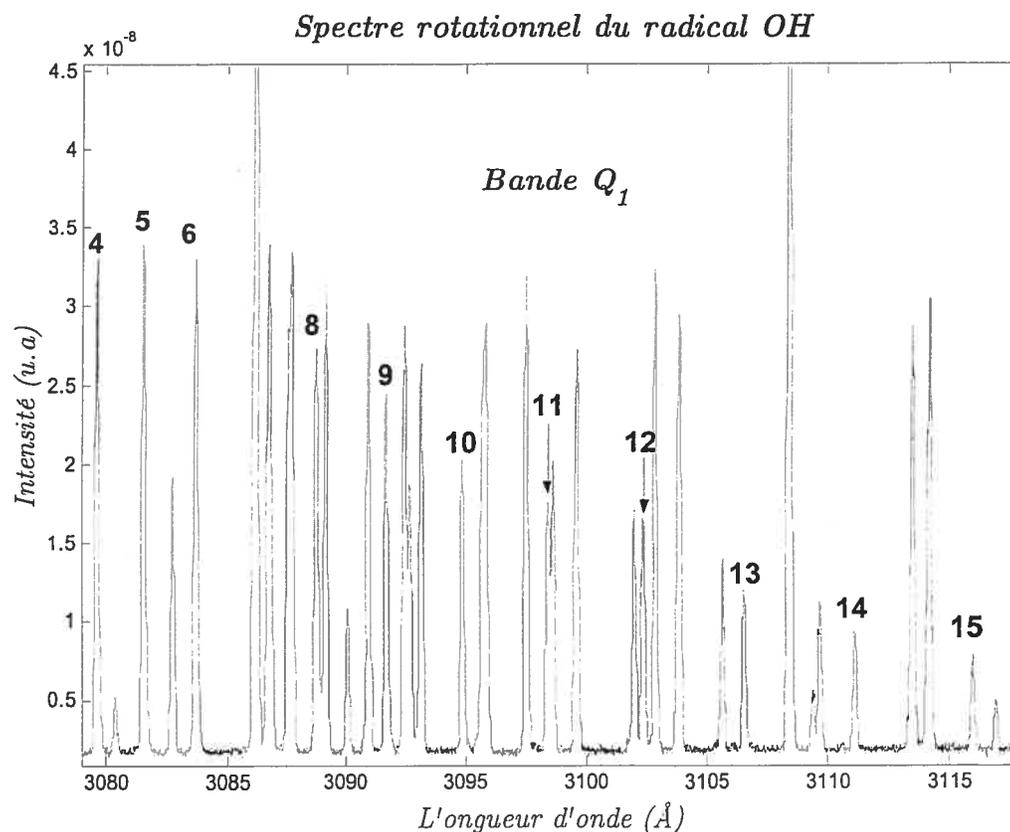


Figure 2-13 : Spectre rotationnel du radical OH correspondant aux conditions expérimentales de la Figure 2-12. Seules les raies utilisées de la branche Q_1 sont indiquées.

De même, les Figures 2-14 (a) et (b) présentent le spectre de l'ion moléculaire de l'azote et le diagramme de Boltzmann correspondant. Les conditions expérimentales sont similaires à celles de la Figure 2-12. Là aussi, nous observons que les points expérimentaux s'alignent suivant une droite.

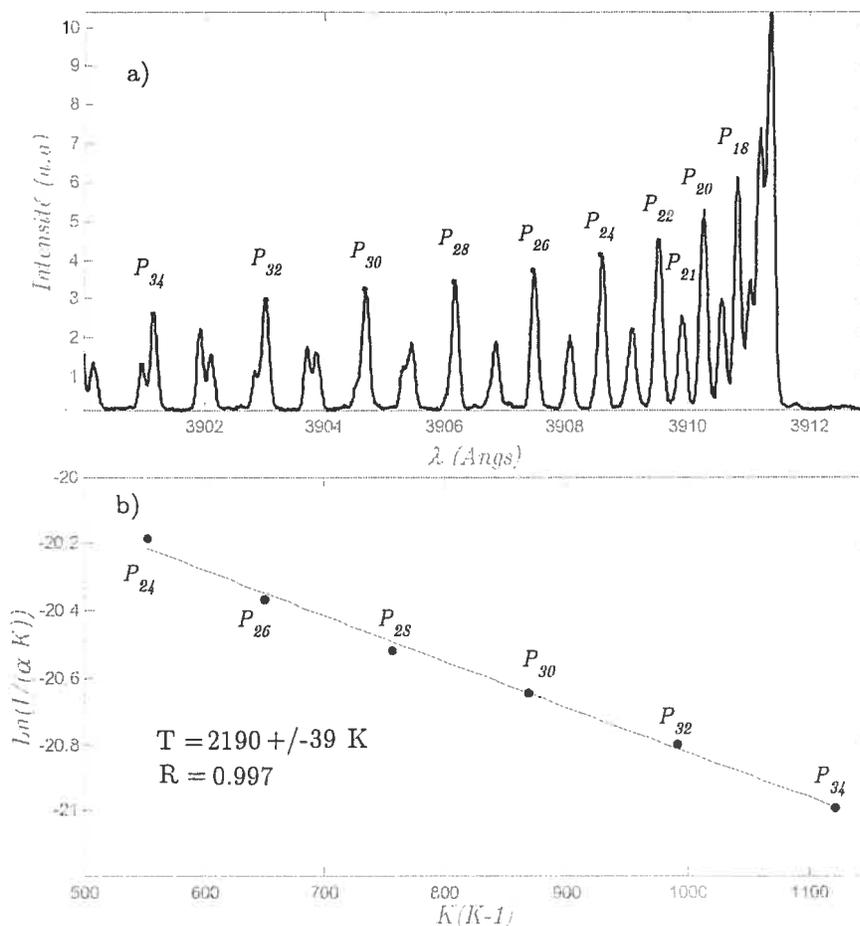


Figure 2-14 : a) Spectre rotationnel (0,0) de l'ion moléculaire N_2^+ , b) diagramme de Boltzmann correspondant au spectre dans a). Plasma de néon à 2450 MHz entretenu dans un tube de 6 mm de diamètre à la pression atmosphérique.

Il s'avère donc, dans nos conditions expérimentales, qu'aucune courbure n'est observée sur les diagrammes de Boltzmann, que ce soit sur les spectres rotationnels du radical OH ou de l'ion moléculaire N_2^+ . Toutefois, les valeurs déduites par N_2^+ sont légèrement plus élevées que celles obtenues par OH. Nous discuterons, dans la section 2.6.3, des raisons possibles de cette divergence. Celles-ci diffèrent des explications abordées dans la section 2.3.1.

2.6.2 Répartition spatiale des intensités

Les valeurs de température de rotation que nous avons présentées à la section précédente correspondent à des mesures intégrées sur une corde de la section radiale de la décharge, non à des mesures résolues spatialement.

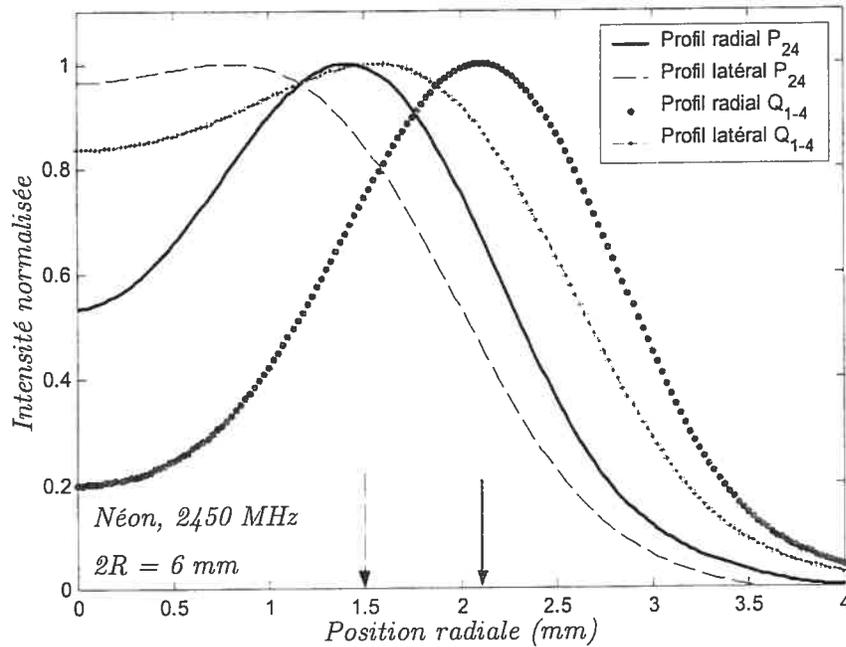


Figure 2-15 : Profils radiaux et latéraux d'intensité d'émission normalisée du radical OH (●, *) et de l'ion moléculaire d'azote (—, - -). Les deux flèches indiquent la position des maxima respectifs des deux profils radiaux.

L'examen des profils radiaux des raies rotationnelles révèle que la répartition spatiale de la densité des deux espèces n'est pas la même : N_2^+ étant plus proche de l'axe et OH de la paroi. Le maximum de l'intensité émise par $N_2^+(P_{24})$ se trouve à 1.5 mm du centre de la décharge alors que le maximum de OH(Q_{1-4}) est vers 2 mm, comme l'indiquent les deux flèches sur la Figure 2-15. Par conséquent, déterminer T_{rot} à partir d'une mesure latérale de OH et N_2^+ ne reflète pas la température de la décharge à une même position radiale. C'est en partie pour cette raison qu'il faut interpréter de façon prudente les mesures latérales, dans le cas des décharges radialement contractées.

Mousounda *et al.*³¹ avaient auparavant souligné ce point en montrant, par inversion d'Abel, que l'émission de OH émanait de la périphérie de la décharge alors que celle de l'azote provenait principalement de la région centrale (dans leurs conditions opératoires). D'après les mêmes auteurs, ceci expliquerait les valeurs plus élevées obtenues de la température intégrée par l'ion moléculaire d'azote. Cependant, leurs conclusions exprimaient des doutes quant à la validité de la mesure par OH de T_{rot} sur l'axe de la décharge.

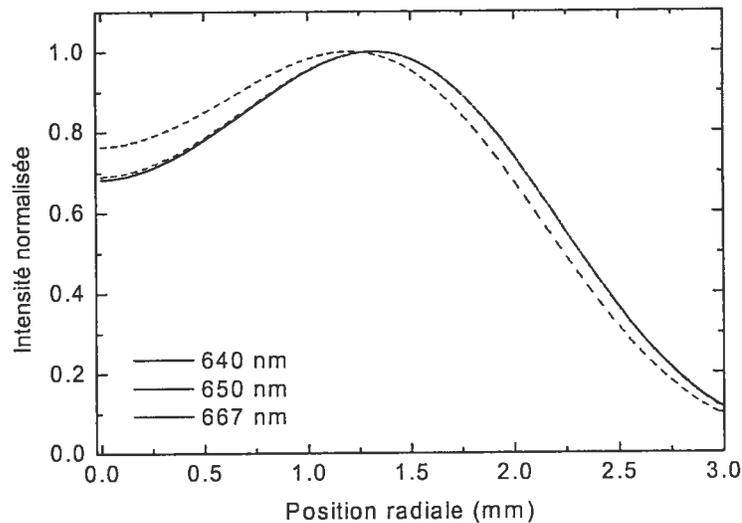


Figure 2-16 : Profils radiaux des raies atomiques du néon utilisées pour la mesure de l'élargissement Doppler. $f = 2450$ mm, $2R = 6$ mm.

La Figure 2-16 présente les profils radiaux des raies atomiques du néon utilisées pour les mesures de l'élargissement Doppler. On observe, une fois de plus, que le maximum de l'intensité émise est situé près de la paroi. Dans ce cas, le maximum se situe à environ 1.5 mm de l'axe de la décharge, comme pour l'ion moléculaire de l'azote. Dans nos conditions opératoires, le maximum de densité des espèces atomiques, comme celui des espèces moléculaires, est décalé vers la paroi du tube à décharge. Ce décalage vers la paroi est principalement causé par l'effet de peau affectant la pénétration du champ de l'onde de surface dans le plasma et le gradient de température du gaz. En effet, à haute pression lorsque la FDEE (fonction de distribution en énergie des électrons) est en équilibre avec le champ, la distribution radiale de

la densité des atomes dans un état radiatif peut s'écrire approximativement comme : ³²

$$n_k(r) \approx N(r)n_e(r)E^\gamma(r), \quad (2.35)$$

où n_k est la densité de l'état radiatif considéré, N est la densité des neutres et E l'intensité du champ électrique, γ est un coefficient qui dépend du rapport de l'intensité du champ sur la fréquence d'excitation et du niveau d'énergie de l'état radiatif. Dans le cas de nos décharges, $N(r)$ et $E(r)$ atteignent leur maximum près de la paroi du tube à décharge il en va donc de même pour la distribution radiale de la densité des états radiatifs.

2.6.3 Influence sur T_{rot} de la concentration de la vapeur d'eau et de l'azote

Lors des mesures de la température de rotation, nous avons été amenés à rajouter, en faibles quantités, de la vapeur d'eau pour obtenir OH et de l'azote pour disposer de N_2^+ . Ces quantités, aussi faibles soient-elles, affectent la décharge et, en conséquence, la valeur de T_{rot} .

La Figure 2-17 présente, dans les deux cas indiqués, la variation de T_{rot} en fonction respectivement de la concentration en vapeur d'eau et en azote dans la décharge. Dans ces deux cas, la température augmente lorsque la concentration de ces molécules croît. Toutefois, l'accroissement de la température est beaucoup plus important lorsqu'on ajoute de l'azote : la température de rotation croît de presque 800 K lorsque la concentration de N_2 passe de 0.1% à 0.6%, alors que dans l'intervalle de température de la vapeur d'eau la variation de T_{rot} n'est que de 280 K, soit environ plus de deux fois plus faible que la variation avec N_2 .

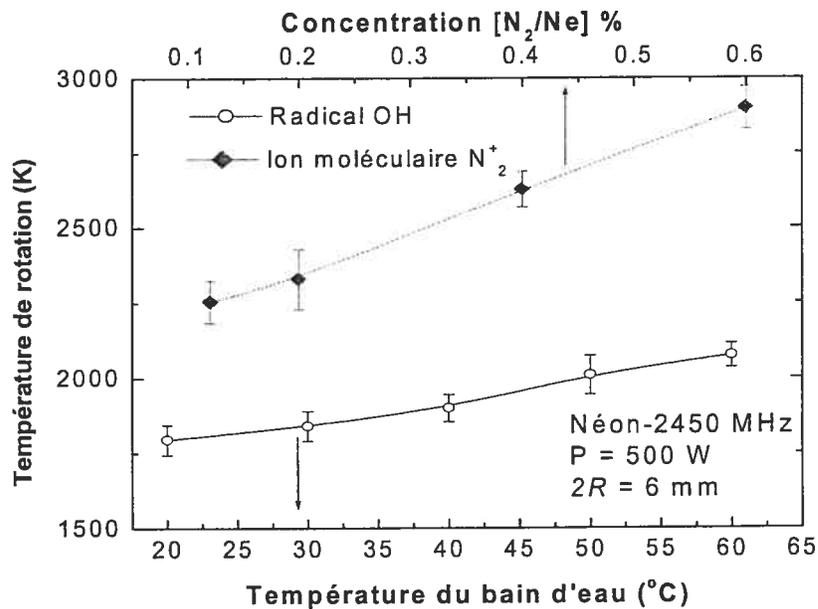


Figure 2-17 : Variation de la température de rotation en fonction de l'ajout de vapeur d'eau et d'azote dans la décharge.

Engel *et al.*¹⁵ et Motret *et al.*¹⁸ ont examiné l'influence de la concentration en vapeur d'eau sur la mesure de T_{rot} par OH. Ils ont observé, tout comme nous, que T_{rot} croît lorsque la concentration en vapeur d'eau dans le gaz augmente. Nous croyons que l'augmentation de la température de rotation observée dans ce cas peut être due à un plus grand transfert vibration-translation. Ainsi, au fur et à mesure que la concentration en molécules augmente dans le mélange gazeux, le transfert d'énergie par collision entre électrons et molécules devient plus efficace, permettant une répartition plus uniforme de l'énergie entre les espèces et, par conséquent, une augmentation de la température du gaz.

2.6.4 Comparaison des profils radiaux de T_{rot} de OH et N_2^+ et mesure de T_g par élargissement Doppler

Après avoir étudié l'influence de l'ajout au gaz plasmagène d'espèces thermométriques sur les valeurs de T_{rot} , nous allons examiner, dans cette section, les profils radiaux de T_{rot} mesurés à partir des deux espèces moléculaires en question. Nous comparerons, aussi, ces valeurs à celles que nous avons obtenues à partir des élargissements Doppler de trois raies d'émission du néon.

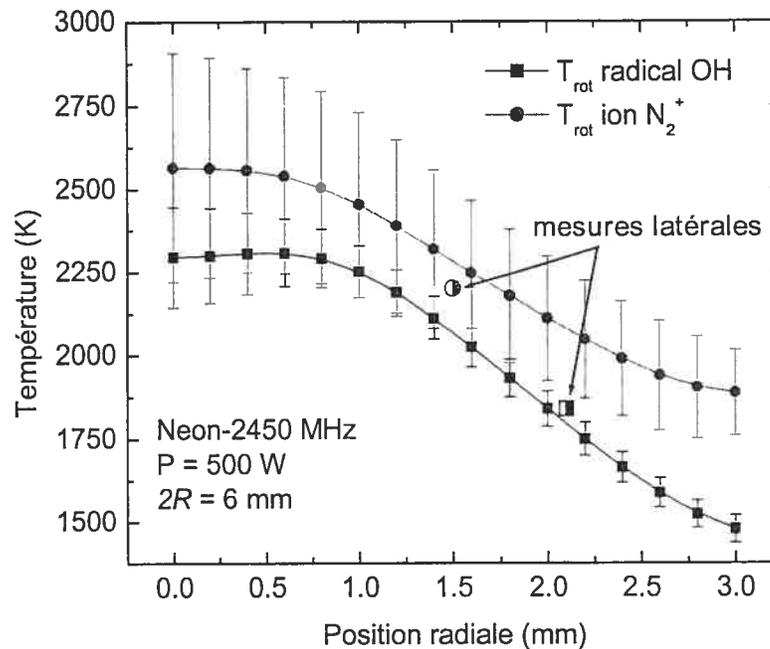


Figure 2-18 : Profils radiaux de T_{rot} mesurés à partir du radical OH et de l'ion moléculaire N_2^+ dans une décharge de néon à 2450 MHz, dans un tube de 6 mm de diamètre et à une puissance de 500 W. Les deux mesures latérales indiquées sur la figure ont été attribuées à la position radiale du maximum d'intensité des raies rotationnelles (voir Figure 2-15).

La Figure 2-18 présente les profils radiaux de T_{rot} pour OH et N_2^+ dans une décharge de néon pour un tube à décharge de 6 mm diamètre et une puissance micro-ondes absorbée de 500 W. Les profils radiaux sont reconstruits à partir des diagrammes de Boltzmann obtenus à partir des

intensités intégrées de chacune des rotationnelles après avoir procédé à leur inversion d'Abel.

Les profils radiaux, pour les deux espèces, montrent que la température est maximum sur l'axe de la décharge et décroît en allant vers la paroi. On peut observer, à partir de la Figure 2-18, que les deux profils sont semblables et que l'on obtient des valeurs similaires de T_{rot} compte tenu des incertitudes expérimentales et de l'influence de l'azote et de la vapeur d'eau sur la mesure. La valeur de T_{rot} est de 2300 K sur l'axe et décroît en allant de l'axe vers la paroi pour atteindre 1500 K dans le cas des mesures à partir du radical OH, soit une baisse de 800 K. On remarque que le profil de température, après avoir été plat au voisinage de l'axe, décroît plus rapidement en allant vers la paroi, comme cela est requis pour une décharge contractée. Par ailleurs, nous avons rajouté, sur la même figure, les valeurs latérales précédemment mesurées de T_{rot} pour OH et N_2^+ (Figure 2-12 et Figure 2-14). Comme on s'y attendait, elles correspondent aux valeurs des mesures radiales prises au maximum de l'intensité d'émission des raies rotationnelles (voir Figure 2-15).

Tableau 2-II : Valeurs de la température du gaz obtenues par différentes méthodes de diagnostic à $r = 1.5$ mm.

Méthode :	OH	N_2^+	Doppler 640 nm	Doppler 650 nm	Doppler 667 nm
T (K)	1865 ± 55	2090 ± 65	1770 ± 90	1500 ± 215	1875 ± 150

Le Tableau 2-II compare les valeurs de températures obtenues, dans une décharge de néon à 2450 MHz, à partir de OH et N_2^+ avec les valeurs Doppler. On remarque que ces dernières sont légèrement dispersées, avec une plus faible valeur pour la raie 650 nm. Les mesures de température à partir du spectre rotationnel OH et de l'élargissement Doppler des raies 667 et 640 nm donnent une valeur moyenne d'environ 1800 K. La plus forte valeur (2100 K) est celle obtenue à partir du spectre de rotation de l'ion moléculaire N_2^+ . Compte tenu des difficultés intrinsèques au système de mesure de

l'élargissement Doppler, on peut considérer que les valeurs de la température de translation sont en bon accord avec celles obtenues à partir des spectres moléculaires, pourvu que l'on compare les mesures spatialement résolues.

2.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons examiné et utilisé deux méthodes de diagnostic par spectroscopie optique d'émission pour déterminer la température du gaz dans nos décharges contractées. La première méthode est basée sur la mesure de la température de rotation des bandes de rotation des molécules thermométrique OH et N_2^+ et la deuxième utilise l'élargissement Doppler des raies atomiques. Cette étude nous a permis de valider notre méthode de mesure des profils radiaux de la température du gaz par les spectres de ro-vibration dans le cas du radical OH.

Contrairement aux conclusions exprimées dans certaines publications,^{9,16} nous avons montré que les valeurs radiales de T_{rot} déduites à partir des spectres ro-vibrationnels du radical OH et de la molécule N_2^+ sont concordantes.

Bien que la mesure de la température cinétique par élargissement Doppler soit difficile à mener du fait de la contribution non négligeable de la largeur instrumentale de notre monochromateur, nous avons pu améliorer la précision de notre méthode de mesure en comparant nos données expérimentales aux résultats du calcul de la fonction d'appareil (pas d'hypothèse d'une forme gaussienne). De plus, nous avons pris en compte la position radiale du maximum d'émission de chaque raie utilisée lors de nos comparaisons des deux méthodes de diagnostic de la température du gaz.

Finalement, les valeurs de la température cinétique mesurées par élargissement Doppler corroborent celles de la température de rotation obtenues à partir de OH et de N_2^+ .

2.8 Références

- ¹ J. Margot, *Phys. Plasmas* **8**, 2525 (2001).
- ² M. I. Boulos, P. Fauchais, and E. Pfender, *Thermal Plasmas. Fundamentals and Applications* (Plenum, New York, 1994).
- ³ Yu. P. Raizer, *Gas Discharge Physics* (Springer-Verlag, 1997).
- ⁴ M. Moisan, *Introduction à la physique des Plasmas* (Université de Montréal).
- ⁵ J. A. M. Van der Mullen, *Tutorial review I*, *Spectrochim. Acta*, Part B **44**, 1067 (1989).
- ⁶ J. A. M. Van der Mullen, *Tutorial review II*, *Spectrochim. Acta*, Part B **45**, 1 (1990).
- ⁷ T. Hasegawa, and J. D. Winefordner, *Spectrochimica Acta*, Vol. 42B, No. 5, (1987), 651.
- ⁸ T. Hasegawa, and J. D. Winefordner, *Spectrochimica Acta*, Vol. 42B, No. 5, (1987), 637.
- ⁹ M. H. Abdallah and J. M. Mermet, *Spectrochimica Acta*, Vol. 37B, No. 5, (1982), 391-397.
- ¹⁰ P. A. Abila and C. Trassy, *Microchim Acta* [Wien] 1989, III, 159-168.
- ¹¹ P. A. Abila, *thèse de doctorat 1989, Institut National des Science Appliquées (INSA)*. Lyon-France.
- ¹² S. Coulombe, *Thèse de Doctorat, Département de Chimie, Université de Montréal*, (1982).
- ¹³ K. C. Tran, *Thèse de Maîtrise, Département de Chimie, Université de Montréal*, (1995).
- ¹⁴ Y. Kabouzi, *mémoire pré-doctoral, Département de Physique, Université de Montréal*, (2000).
- ¹⁵ U. Engel, C. Prokisch, E. Voges, G. M. Hieftje and J. A. C. Broekaert, *Journal of Analytical atomic Spectroscopy*, Vol. 13 (955-961) 1998.
- ¹⁶ J. M. Workman, P. G. Brown, D. C. Miller, C. J. Seliskar, and J. A. Caruso, *Appl. Spec.* **40**, No. 6 (1986), 857.

- ¹⁷ E. Timmermans, *Temperatures in atmospheric microwave induced plasmas at different frequencies*, rapport de stage Université de Montréal (1995).
- ¹⁸ O. Motret, C. Hibert, S. Pellerin, and J.M. Pouvesle, *J. Phys. D : Appl. Phys.* **33** (2000), 1493-1498.
- ¹⁹ V. N. Ochkin, S. Yu. Savinov, and N. N. Sobolev, *Sov. Phys. JETP* **48**(2), 1978 [*Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **75**, 463-472(1978)].
- ²⁰ D. W. Setser, D. H. Stedman, and J. A. Coxon, *J. Chim. Phys.* **53**(9), (1969) 1004-1020.
- ²¹ V. M. Lelevkin, D. K. Otorbaev, and D. C. Schram, *Physics of non-equilibrium plasmas*, Chapitre 5-page 126.
- ²² G. H. Dieke and H. M. Crosswhite, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **2**, 97 (1962).
- ²³ M. H. Abdellah and J. M. Mermet, *Spectrochim. Acta*, Part B **37**, 391 (1981).
- ²⁴ Van D. Coster and H. H. Brons, *Z. Phys.* **73**, 747 (1932).
- ²⁵ Y. Kabouzi, M. D. Calzada, M. Moisan et C. Trassy, *Progress in Plasma Processing of Materials*, 69-74(2001).
- ²⁶ Fauchais. P, Coudert. J.F, Vardelle. M, *Diagnostics in thermal plasma processing*, Plasma Diagnostics, vol 1, Auciello. O, and Flamm. D.L éditeurs, Plasma-Materials Interactions.
- ²⁷ O. H. Nestor and H. N. Olsen, *SIAM Rev.* **2**, 200 (1960).
- ²⁸ Barr. W.L, *J. Opt. Soc. Am.* **52**(8), (1962)885.
- ²⁹ Deutsch. M, Beniaminy. I, *Appl. Phys. Lett.* **41**(1), (1982)27.
- ³⁰ Deutsch. M, Beniaminy. I, *J. Appl. Phys.* **54**(1), (1983)137.
- ³¹ P. S. Moussounda, P. Ranson, and J. M. Mermet, *Spectrochimica Acta*, Vol. 40B, No. 4, (1985), 641.
- ³² C. M. Ferreira and J. Loureiro, *J. Phys. D* **16**, 2471 (1983).

Chapitre 3

Contraction radiale des décharges micro-ondes à la pression atmosphérique

Les décharges électriques entretenues à pression réduite (~torr), ou décharges contrôlées par diffusion, sont relativement homogènes et occupent la totalité de la section radiale du tube à décharge. Souvent, on désigne ces décharges par le terme “décharges luminescentes” ou “glow discharges” en anglais. Leur passage au régime d’arc est caractérisé par l’apparition d’effets thermiques (à cause d’une forte augmentation de la température du gaz) accompagnés d’une contraction radiale de la colonne de plasma. Ces décharges, en plus d’être contractées, sont caractérisées par un état thermodynamique proche de l’équilibre thermodynamique local (ETL). Il existe, cependant, des décharges où l’on observe ce même phénomène de contraction, pour des pressions au-delà d’environ 1 torr, mais dont le passage du régime diffus vers le régime contracté du plasma ne donne pas lieu à l’ETL. Par ailleurs, lorsque ces décharges contractées sont entretenues par des champs de haute fréquence (HF) ($f > 1$ MHz), le plasma peut être formé de

plus d'un filament (décharges dites filamentaires). C'est ce type de décharges que nous allons étudier dans le présent chapitre. Nous nous intéresserons principalement aux paramètres influant sur la contraction et la filamentation et présenterons les différents résultats de nos mesures expérimentales, pour enfin montrer que cette contraction est d'origine thermique. Nous préciserons aussi le rôle de la fréquence d'excitation du champ HF dans la formation de ces décharges.

3.1 Décharges striées et décharges contractées

Les décharges luminescentes, dont les propriétés physiques sont contrôlées par la diffusion ambipolaire, sont souvent homogènes et stables. Toutefois, cette homogénéité peut être perturbée par des mécanismes d'instabilités, plus particulièrement si l'on entretient la décharge dans un grand volume (tube à décharge de grand rayon) ou si l'on augmente la pression pour atteindre quelques dizaines, voire quelques centaines de torrs. Des inhomogénéités peuvent aussi se développer si la densité de courant dans la décharge est assez élevée pour que le chauffage du gaz devienne non négligeable.

Les instabilités qui nous intéressent sont des phénomènes transitoires (non stationnaires) dont nous pouvons suivre l'évolution en fonction du courant dans les décharges électriques en courant continu. Leur développement peut mener à deux sortes d'états de la décharge. Le premier est un état périodiquement stationnaire : c'est le cas d'une décharge striée où la colonne de plasma, non contractée, est formée de zones sombres et brillantes qui se succèdent, comme le montre la Figure 3-1. Le second est un état stationnaire et stable : l'inhomogénéité se manifeste sous forme d'une contraction radiale de la colonne de plasma, i.e., la décharge passe d'un état diffus et homogène à un état contracté sous la forme d'un filament dense et brillant situé sur l'axe du tube à décharge. Par ailleurs, lorsque la décharge est entretenue par des champs de haute fréquence, la colonne de plasma peut,

suivant la valeur de la fréquence du champ et de la densité électronique, se scinder en plusieurs filaments répartis autour de la paroi du tube à décharge, souvent de diamètre plus petit que le filament initial. Quand le gaz est en écoulement, les filaments sont animés d'un mouvement de rotation autour de l'axe du tube.

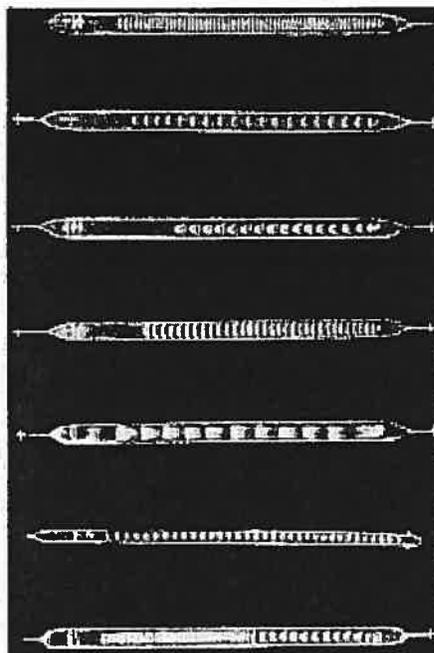


Figure 3-1 : Exemple de décharges striées à pression réduite [1].

Les décharges lumineuses peuvent fonctionner en permanence de façon homogène et diffuse. Dans ces conditions, la valeur des constantes de temps des instabilités (qui provoquent les inhomogénéités) est infinie [2]. Pour une densité de puissance donnée, cette valeur diminue lorsque la pression augmente, à un point tel qu'à la pression atmosphérique elle est de l'ordre de la nanoseconde. C'est pour cette raison que les décharges couronne et les décharges à barrière diélectrique (DBD) sont contractées à la pression atmosphérique [2].

Durant ces dernières années, les phénomènes de contraction et de filamentation ont suscité une attention croissante de la part de la communauté scientifique. En plus de l'intérêt purement fondamental

qu'engendre l'étude de tels phénomènes, leur compréhension permet d'améliorer l'homogénéité des décharges à haute pression, ce qui s'avère très utile dans nombre d'applications industrielles telles le traitement des gaz nuisibles à l'environnement, la stérilisation par plasma et le dépôt de couches minces.

3.1.1 Caractéristiques phénoménologiques

La contraction des décharges est un phénomène facile à observer, mais dont les mécanismes, qui sont reliés aux propriétés intrinsèques du plasma, sont complexes. L'apparition de différences de luminosité au sein de la décharge est due à une réorganisation spatiale de la densité électronique. Les facteurs à l'origine d'une telle contraction sont, de ce fait, liés aux processus de création et de perte de particules chargées.

L'équation de bilan des particules chargées peut s'écrire symboliquement sous la forme :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = Z_+ - Z_-, \quad (3.1)$$

où Z_+ et Z_- représentent respectivement les taux de création et de perte des particules chargées et $n = n_e = n_i$ (n_i est la densité des ions positifs). À l'état stationnaire, la densité électronique satisfait l'équation de continuité et (3.1) s'écrit comme :

$$Z_+ = Z_- \Rightarrow -D_a \nabla^2 n_e = \Gamma_{ion} - \Gamma_{rec}, \quad (3.2)$$

où D_a est le coefficient de diffusion ambipolaire, n_e est la densité électronique et Γ_{ion} et Γ_{rec} sont respectivement les taux d'ionisation et le taux de recombinaison en volume. Notons que Γ_{ion} et Γ_{rec} sont des fonctions de la densité électronique (n_e), de la température électronique T_e , elle-même fonction du champ réduit (E/N), de la densité des états excités N^* et du

rapport (ν/ω) où ν est la fréquence de collisions électron-neutre pour le transfert de quantité de mouvement et ω la pulsation du champ électrique :⁴⁷

$$\begin{aligned}\Gamma_{ion} &= \Gamma_{ion}(E/N, n_e, \nu/\omega, N^*) \\ \Gamma_{rec} &= \Gamma_{rec}(E/N, n_e, \nu/\omega, N^*).\end{aligned}\quad (3.3)$$

Afin d'analyser de façon qualitative la stabilité d'une décharge (et ultérieurement sa contraction), nous allons examiner deux situations simples qu'illustre la Figure 3-2. Supposons que l'ionisation se fasse par collisions électroniques à partir de l'état fondamental de l'atome (ou de la molécule) et que la perte de particules chargées ait lieu uniquement par recombinaison en volume. L'équation de continuité (3.2) s'écrit alors :

$$\Gamma_{ion} = \Gamma_{rec} \Rightarrow \nu_{ion}(T_e)n_e = \beta_{rec}n_en_i \approx \beta_{rec}n_e^2, \quad (3.4)$$

où ν_{ion} est la fréquence d'ionisation à partir de l'état fondamental et β_{rec} est le coefficient de recombinaison en volume. À l'état stationnaire, le taux de création des électrons est égal à leur taux de perte par recombinaison en volume, et la densité de cet état stationnaire est notée $n_{e,0}$.

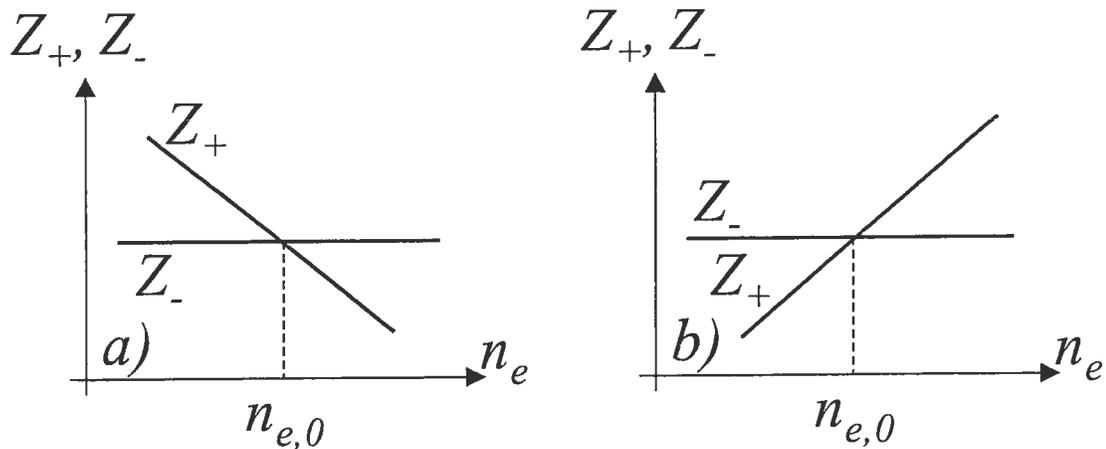


Figure 3-2 : Schéma permettant l'analyse qualitative de la stabilité d'une décharge électrique : a) état stable, b) état instable, d'après Raizer.[1]

Supposons maintenant qu'une instabilité provoque une augmentation de la densité électronique de sorte que $n_e \geq n_{e,0}$. Du fait de la dépendance

quadratique en n_e du terme Γ_{rec} , le taux de perte d'électrons sera supérieur au taux d'ionisation de sorte que la densité électronique diminuera et le système reviendra à son état d'équilibre. Cette situation est illustrée schématiquement par la Figure 3-2(a) où la courbe de pertes passe au-dessus de celle de la création d'électrons pour $n_e \geq n_{e,0}$ et en dessous pour $n_e \leq n_{e,0}$, de sorte que le système revient à son état d'équilibre en réponse à une fluctuation de n_e . De même que la recombinaison en volume, la perte d'électrons par diffusion ambipolaire est aussi un facteur de stabilité de la décharge : le terme de perte croît lui aussi en fonction de n_e . À l'opposé, un processus menant vers un état tel qu'illustré à la Figure 3-2(b) sera instable et provoquera une inhomogénéité spatiale de la décharge. C'est le cas lorsque la perte de particules chargées a lieu par diffusion ambipolaire et que la création de particules chargées s'effectue par ionisation par étapes, de sorte que $\Gamma_{ion} \propto n_e^2$.

La diffusion des particules chargées et le transport de chaleur par conduction thermique sont des facteurs de stabilité puisqu'ils permettent de réduire les inhomogénéités respectivement de densité de particules chargées et de température. Comme nous allons le voir, le chauffage intense du gaz par effet Joule compte parmi les facteurs d'instabilité au même titre que l'ionisation par étapes (par exemple, via l'accumulation d'atomes ou de molécules dans des états métastables).

3.1.2 Types d'instabilité

Les instabilités (comprenant la contraction) discutées à la section précédente et qui sont reliées aux processus de création et de perte de particules chargées sont appelées *instabilités d'ionisation*. Le type d'inhomogénéité produit par ces instabilités dépend des processus d'ionisation et de pertes ainsi que de la direction spatiale de la perturbation de la densité électronique. Si la perturbation a lieu perpendiculairement à la direction du champ électrique, le résultat de l'instabilité sera une contraction radiale de la décharge. Si la perturbation se développe dans le plan parallèle à la direction

du champ électrique, le résultat sera une décharge striée [1]. Dans les décharges électriques, l'instabilité d'ionisation a pour condition nécessaire la dépendance non linéaire du taux d'ionisation en fonction de la densité électronique. Cette dépendance non linéaire peut résulter principalement de deux types de processus : 1) le chauffage non uniforme du gaz, 2) les processus électroniques de types : ionisation par étape et maxwellisation (collisions de type électron-électron). Les instabilités de ce type ne peuvent se développer lorsque l'ionisation se fait par une source externe, comme par exemple dans les décharges créées par des faisceaux homogènes d'électrons.

3.1.3 Instabilité thermique : cas particulier de l'instabilité d'ionisation

Considérons maintenant de façon plus spécifique le cas de l'instabilité thermique. Celle-ci se produit lorsque le chauffage de la décharge est déterminé par des processus dont le taux dépend fortement de la température. Il existe une température limite au-delà de laquelle le chauffage par effet Joule est si rapide que le processus de transport de chaleur par conduction thermique ne peut plus évacuer (aussi rapidement) la chaleur ainsi libérée. Alors, une instabilité a lieu lorsque la température augmente et mène à une réorganisation spatiale de la décharge. C'est le cas lorsque la décharge subit une contraction radiale : le gaz froid autour du filament de plasma permet d'accroître le gradient de température et d'augmenter ainsi le transport de chaleur vers la paroi.

Il est possible, en suivant l'analyse de Smirnov [3], de déterminer le rayon d'une décharge contractée en fonction de la conductivité thermique du gaz en développant l'idée du chauffage intense de la décharge par effet Joule. Nous allons supposer, pour simplifier l'analyse, que la décharge est en équilibre thermodynamique local. L'équilibre ionisation-recombinaison, dans ce cas, est décrit par l'équation de Saha.

L'équation de conservation de l'énergie s'écrit alors :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \kappa(T) \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \wp(r) = 0, \quad (3.5)$$

où κ est la conductivité thermique du gaz, T est la température du plasma. $\wp(r) = \sigma E^2(r)$ représente la puissance absorbée par unité de volume le long de la section radiale de la décharge où σ est la conductivité électrique et E l'intensité du champ électrique. De l'équation de Saha, nous obtenons :

$$n_e \sim \exp(-\mathcal{E}_i / 2T),$$

où \mathcal{E}_i est le potentiel seuil d'ionisation. Puisque la conductivité électrique est proportionnelle à la densité électronique, la densité de puissance l'est elle aussi :

$$\sigma E^2 \sim n_e, \quad (3.6)$$

de sorte que :

$$\sigma E^2 \sim \exp(-1/T). \quad (3.7)$$

En introduisant les variables normalisées suivantes : $\rho = r^2 / R^2$ et $\Theta = \left(\frac{T - T_p}{T_p} \right)$, où T_p représente la température de la paroi et R , le rayon interne du tube à décharge, l'équation (3.5) peut s'écrire :

$$\frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \kappa(\Theta) \frac{\partial \Theta}{\partial \rho} \right) + \frac{R^2}{4T_p} \wp(\Theta) = 0. \quad (3.8)$$

Du fait de la forte variation du chauffage du gaz en fonction de la température (i.e. $\frac{\partial \Theta}{\partial \rho} \gg \kappa(\Theta)$), on peut négliger la dépendance de la conductivité thermique en fonction de la température et récrire (3.8) comme :

$$\frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial \Theta}{\partial \rho} \right) + A \exp(b\Theta) = 0, \quad (3.9)$$

où :

$$\begin{aligned} A &= R^2 \wp(T_p) e^{-\mathcal{E}_i/2T_p} / 4T_p \kappa(T_p), \\ b &= \mathcal{E}_i / 2T_p. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Le deuxième terme du membre de gauche de (3.9), par sa dépendance exponentielle en fonction de Θ , rend compte du chauffage non linéaire du gaz.

La solution de l'équation (3.9) est donnée par la formule de Fock [3]:

$$\Theta = \frac{1}{b} \ln \left(\frac{2\psi}{Ab(1+\psi)^2} \right), \quad (3.11)$$

où ψ est un paramètre dont la valeur dépend des conditions aux limites du problème. Celles-ci, dans le cas d'une géométrie cylindrique, sont :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Theta}{\partial \rho} &= 0 \text{ en } \rho = 0, \\ \Theta &= 0 \text{ en } \rho = 1. \end{aligned} \quad (3.12)$$

La deuxième condition de (3.12) permet d'aboutir, à partir de l'équation (3.11), à l'égalité suivante :

$$2\psi = Ab(1+\psi)^2. \quad (3.13)$$

Comme ψ doit être réel, cela impose que $Ab \leq \frac{1}{2}$. Si cette condition n'est pas satisfaite, il n'existe pas de solutions à l'équation (3.13). C'est le cas lorsque le transport de chaleur par conduction thermique ne compense pas le chauffage de la décharge par effet Joule. La valeur $Ab = \frac{1}{2}$ fixe la valeur limite au-delà de laquelle se développe l'instabilité thermique menant à la contraction. Cette condition permet d'estimer la valeur du rayon (r_d) de la décharge contractée qui, compte tenu de :

$$Ab = \frac{1}{2} \Rightarrow \frac{R^2 \wp(T_p) e^{-\mathcal{E}_i/2T_p}}{4T_p \kappa(T_p)} \frac{\mathcal{E}_i}{2T_p} = \frac{1}{2}, \quad (3.14)$$

est donné par :

$$r_d^2 \sim \frac{4\kappa(T_0)T_0^2}{\wp(T_0)} \frac{e^{(\mathcal{E}_i/2T_0)}}{\mathcal{E}_i}, \quad (3.15)$$

où T_0 est la température sur l'axe de la décharge.

L'analyse développée plus haut, bien qu'approximative, permet d'apprécier le phénomène de contraction et sa relation avec l'instabilité thermique. De plus, il est possible d'avoir une estimation du rayon de la décharge contractée en fonction des paramètres de la décharge (conductivité thermique et densité de puissance). Cependant, cette analyse suppose l'existence de l'ETL, ce qui n'est généralement pas le cas des décharges micro-ondes entretenues à la pression atmosphérique.⁴ De ce fait, l'utilisation de l'équation de Saha pour obtenir la densité électronique n'est pas justifiée.⁸

Toutefois, pour décrire l'enchaînement des mécanismes complexes menant à la contraction, nous pouvons toujours nous appuyer sur l'hypothèse d'un chauffage non uniforme du gaz, qui donne lieu à la chaîne de causalités suivantes [1]:

$$\delta N_e \uparrow \rightarrow \delta(jE) \uparrow \rightarrow \delta T_g \uparrow \rightarrow \delta N \downarrow \rightarrow \delta(E/N) \uparrow \rightarrow \delta T_e \uparrow \rightarrow \delta N_e \uparrow \quad (3.16)$$

Étant donné que la pression du gaz suivant une section donnée de la décharge est constante, la densité d'atomes neutres N augmente de l'axe vers la paroi, formant ainsi un gradient de densité d'atomes de direction opposée au gradient de T_g . Il en résulte une augmentation (locale) du champ réduit E/N de la paroi vers l'axe de la décharge, dans la mesure où l'intensité du champ électrique peut être considérée constante radialement. En négligeant l'effet de peau dans une première approximation, une hausse même faible de E/N produit une augmentation significative du taux d'ionisation puisque celui-ci en dépend de façon exponentielle. Cette augmentation du taux d'ionisation

engendre localement une hausse de la densité électronique qui, à son tour par suite de collisions élastiques, induit une augmentation de la température du gaz T_g , amplifiant le processus dit de chauffage non uniforme (voir équation (3.16)).

Finalement, pour que la contraction s'établisse, il faut que la production d'électrons sur l'axe de la décharge soit suivie de leur perte en volume. C'est le cas lorsque la perte de particules chargées dans les colonnes de plasma se fait par recombinaison dissociative, un cas particulier de recombinaison en volume (voir section 3.1.4). Ce processus est le mécanisme de recombinaison le plus efficace aux pressions supérieures à environ 10 torrs, son coefficient augmentant en fonction de la densité des atomes neutres N . En allant de l'axe vers la paroi, E/N diminue (N augmente) et donc le taux d'ionisation aussi, alors que la perte de particules chargées par recombinaison augmente. Passée une position radiale donnée (qui dépend du gradient de température du gaz), le taux d'ionisation ne compense plus les pertes de particules chargées, mettant ainsi fin à l'extension radiale du plasma.

3.1.4 Précisions sur le régime de perte de particules chargées à haute pression

Dans un plasma, les pertes de particules chargées se font, principalement, par deux mécanismes : *i*) le transport de particules par diffusion vers les parois suivie par la disparition (neutralisation), *ii*) la recombinaison en volume entre électrons et ions positifs. Dans le cas des gaz électronégatifs, comme l'oxygène ou le SF_6 par exemple, les électrons disparaissent aussi par attachement avec un atome ou une molécule pour former un ion négatif. À pression réduite ($p < 10$ torrs), lorsque le libre parcours moyen des électrons est comparable au rayon de l'enceinte, les pertes de particules chargées sont dominées par la diffusion. Cependant, lorsque la densité électronique est suffisamment élevée, les phénomènes de recombinaison entre particules chargées dans le volume peuvent être

prépondérants, et cela est d'autant plus vrai lorsque la pression est grande. À la pression atmosphérique, les pertes de particules chargées sont, en général, dominées par la recombinaison en volume.⁸

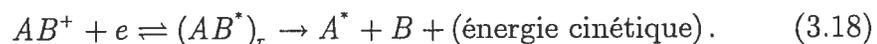
Il existe plusieurs types de recombinaisons en volume entre particules chargées dans un plasma : la recombinaison classique à trois corps, la recombinaison diélectronique, la recombinaison radiative et la recombinaison dissociative. C'est ce dernier type de recombinaison qui est, de loin, le plus efficace dans le cas des décharges de laboratoire. À température ambiante, son coefficient de recombinaison est de l'ordre de 10^{-7} cm³/s, soit de 5 ordres de grandeur plus élevé que celui de la recombinaison radiative. La recombinaison à trois corps est le processus de plus faible coefficient, sauf à densité électronique très élevée.

3.1.4.1 Recombinaison dissociative

Ce mécanisme de recombinaison fut proposé, pour la première fois, par Kaplan en 1931,⁶⁵ pour expliquer l'origine de la raie verte à 5577 Å observée dans le spectre d'émission nocturne de la haute atmosphère :

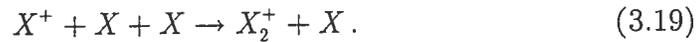


Bates *et al.* et Biondi *et al.*⁶⁵ ont montré par la suite, en étudiant la recombinaison dans une post-décharge micro-ondes, que la recombinaison dissociative est le mécanisme de capture électronique le plus efficace dans les plasmas de laboratoire à haute pression. Ce processus se produit en deux étapes et peut être représenté par l'équation cinétique suivante :⁶⁵



La première étape de ce processus représente la capture d'un électron libre par un ion moléculaire menant vers un état répulsif non radiatif. L'énergie de la capture est utilisée pour produire la dissociation (deuxième étape).

Dans le cas des gaz rares, l'ion moléculaire est formé par transfert de charge à partir d'un ion atomique :



Le taux de conversion de l'ion atomique vers l'ion moléculaire est loin d'être négligeable. De plus, comme il est proportionnel au carré de la densité atomique, plus la pression augmente, plus court sera le temps de vie de l'ion atomique. Pour une pression d'environ 100 torr, ce temps de vie est de l'ordre de la microseconde, alors que le temps caractéristique de la recombinaison dissociative est de l'ordre de la milliseconde [1]. Cette conversion fournit des ions moléculaires presque instantanément, sans ralentir le processus de recombinaison dissociative. Le Tableau 3-I présente quelques valeurs mesurées de taux de conversion dans différents gaz rares. On peut voir que la valeur du taux de conversion triple en allant de l'hélium vers le xénon.

Tableau 3-I : Valeurs mesurées du taux de conversion de l'ion atomique en ion moléculaire dans les gaz rares à 300 K [1].

Gaz	Taux de conversion ($10^{-31} \text{ cm}^6/\text{s}$)
He	0.63-1.15
Ne	0.42-0.79
Ar	1.46-3.9
Kr	1.9-2.4
Xe	3.6

Lorsque la température électronique augmente, le taux de recombinaison dissociative (α_{rd}) décroît suivant $T_e^{-1/2}$ à la température ambiante et suivant $T_e^{-3/2}$ à plus forte température. Par ailleurs, α_{rd} décroît lorsque la température du gaz augmente. La dépendance de α_{rd} en fonction de la température peut s'exprimer comme :

$$\alpha_{rd} = \alpha_0 T_e^{-a} T_g^{-b} \quad (3.20)$$

où a et b sont des constantes qui dépendent du gaz et $0.1 \leq a \leq 1.5$ et $0.1 \leq b \leq 1.5$ [4].

Le Tableau 3-II présente les valeurs de α_{rd} pour l'ion moléculaire X_2^+ pour quelques gaz rares. On remarque que ce taux augmente lorsque la masse de l'ion croît, soit en allant de l'hélium vers le xénon. Toutefois, cette augmentation n'est pas aussi forte lorsque l'on passe du krypton vers le xénon. Le taux de recombinaison dissociative du krypton est de deux ordres de grandeur plus élevé que celui de l'hélium, alors qu'il est presque égal à celui du xénon.

Tableau 3-II : Valeurs mesurées du taux de recombinaison dissociative dans les gaz rares à 300 K.⁶⁵

Ion moléculaire	$\alpha_{rd}(\text{cm}^3/\text{s})$
He_2^+	1×10^{-8}
Ne_2^+	2.2×10^{-7}
Ar_2^+	7×10^{-7}
Kr_2^+	1.2×10^{-6}
Xe_2^+	1.4×10^{-6}

3.2 Précisions sur le calcul de la profondeur de pénétration du champ électrique dans une colonne de plasma entretenue par une onde de surface

Dans cette section nous allons décrire le calcul de la profondeur de pénétration du champ électrique dans un plasma entretenu par une onde de

surface, calcul qui figure dans l'article accompagnant ce chapitre. Pour de plus amples détails sur les propriétés des ondes de surface le lecteur peut consulter les articles et ouvrages de références sur le sujet [5],[6]. Le calcul de la profondeur de pénétration du champ électrique plus communément appelée profondeur de peau et notée δ est obtenu à partir du calcul des propriétés de dispersion et d'atténuation de l'onde de surface dans les milieux considérés (plasma-diélectrique-air dans le cas auquel nous nous intéressons). Ainsi, il est possible à partir des équations de Maxwell assorties des conditions de continuité des champs appropriés aux diverses interfaces des milieux de la structure de propagation d'obtenir les diagrammes de phase et d'atténuation de l'onde de surface. Ces diagrammes relient respectivement les parties réelle et imaginaire du nombre d'onde axial complexe, que nous noterons k_z , au rapport ω/ω_{pe} entre la fréquence angulaire du champ et la pulsation électronique du plasma qui s'exprime sous la forme :

$$\omega_{pe} = \left(\frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m_e} \right)^{1/2}, \quad (3.21)$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide.

Une fois les diagrammes de phase et d'atténuation ainsi que le nombre d'onde axial obtenus, nous pouvons à partir des expressions des champs électriques (expressions que nous allons déterminer) obtenir la profondeur de peau définie comme étant la position radiale à laquelle l'intensité du champ dans le plasma décroît de $1/e$ de sa valeur à l'interface entre le plasma et le tube diélectrique.

Nous considérons le cas d'un plasma radialement homogène entouré d'un tube diélectrique et de l'air constituant ainsi une structure de propagation cylindrique. En l'absence de champ magnétique externe et en considérant uniquement le mode à symétrie azimutale, l'onde est de type transversal magnétique (TM), c'est-à-dire que les seules composantes non nulles du champ électromagnétique sont E_z , E_r et H_ϕ . L'équation

différentielle à laquelle obéit la composante axiale du champ électrique s'écrit :

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dE_z}{dr} \right) + (\beta_0^2 \epsilon_r - k_z^2) E_z = 0, \quad (3.22)$$

où $\beta_0 = \omega/c$ est le nombre d'onde, réel, d'une onde plane ce propageant dans le vide, c la célérité de la lumière dans le vide et ϵ_r la permittivité relative du milieu considéré, k_z est le nombre d'onde axial complexe et s'écrit $k_z = \beta + j\alpha$, où β et α sont respectivement le nombre d'onde (réel) axial et le coefficient axial d'atténuation de l'onde. Les composantes E_r et H_ϕ du champ électromagnétique peuvent être déterminées à partir de E_z par les relations classiques de l'électromagnétisme :

$$\begin{aligned} E_r &= \frac{jk_z}{\beta_0^2 \epsilon_r - k_z^2} \frac{dE_z}{dr}, \\ H_\phi &= \frac{j\omega \epsilon_0 \epsilon_r}{\beta_0^2 \epsilon_r - k_z^2} \frac{dE_z}{dr}. \end{aligned} \quad (3.23)$$

Pour décrire les propriétés du plasma quant à la propagation de l'onde, nous utilisons la notion de permittivité relative de ce milieu. Dans l'hypothèse du plasma froid et d'une fréquence de collisions électrons-neutres (ν) indépendante de l'énergie des particules, cette permittivité relativement à celle du vide s'écrit :

$$\epsilon_p = 1 - \frac{\omega_{pe}}{\omega(\omega + j\nu)}. \quad (3.24)$$

La solution de la composante axiale du champ électrique de l'onde de surface est donnée par l'expression suivante :

$$E_z = a_r J_0(\sqrt{\beta_0^2 \epsilon_r - k_z^2} r) + b_r H_0^{(1)}(\sqrt{\beta_0^2 \epsilon_r - k_z^2} r), \quad (3.25)$$

où a_r et b_r sont des constantes, ϵ_r est la permittivité du milieu considéré et J_0 et $H_0^{(1)}$ sont respectivement les fonctions de Bessel et de Hankel d'ordre zéro à argument complexe. Dans le cas où le milieu considéré est le plasma, la

constante b_r est nulle ; a_r est nulle dans le cas où le milieu représente le vide. Rappelons que les amplitudes des champs doivent être multipliées par $e^{j(k_z z - \omega t)}$.

Les composantes tangentielles du champ, E_z et H_ϕ dans notre cas, doivent être continues à l'interface plasma-diélectrique et diélectrique-vide, ce qui définit donc quatre équations de continuités. Lorsque les expressions des champs sont substituées à ces équations de continuité, nous obtenons un système linéaire indéterminé reliant, dans notre cas, les quatre constantes a_r et b_r et le nombre d'onde axial. La solution de cet ensemble est non trivial seulement si le déterminant, d'ordre quatre, du système est nul. Une fois les valeurs de la pulsation plasma (donc de la densité électronique), du rayon du tube à décharge, de la fréquence de collision (supposée indépendante de l'énergie des particules) et de la fréquence de l'onde ufixées, nous obtenons les diagrammes de phase et d'atténuation en résolvant le déterminant de ce système d'équation.

3.3 Contribution de l'auteur

L'article suivant décrit nos travaux sur la contraction et la filamentation des décharges micro-ondes entretenues à la pression atmosphérique. Comme nous l'avons souligné dans le résumé au début du chapitre, ce travail relie la contraction des décharges à la conductivité thermique finie des gaz et la filamentation à l'effet de peau électromagnétique. En ce qui concerne l'article, l'auteur de la thèse a effectué, sous la direction du professeur Michel Moisan, les mesures expérimentales et rédigé les premières versions de l'article. Les versions finales ont été rédigées conjointement avec le professeur Michel Moisan.

[1] Yuri P. Raizer, Gas Discharge Physics, Springer Verlag, 1997.

[2] E. E. Kunhardt, IEEE Trans. Plasma Sci. **38**, 189 (2000).

- [3] Boris. M. Smirnov, *Physics of Ionized gases*, Wiley Interscience, 2001.
- [4] J. S. Chang *et al.*, *J. Phys. B: Mol. Opt. Phys.* **22**, L665-L668 (1989).
- [5] M. Moisan, and J. Pelletier, *Microwave Excited Plasmas* (Elsevier, New York, 1992).
- [6] J. Margot and M. Moisan, *J. Plasma physics*, **49**, 357-374 (1993).

Radial contraction of microwave-sustained plasma columns at atmospheric pressure

Y. Kabouzi

Groupe de Physique des Plasmas, Université de Montréal, Montréal
H3C 3J7, Québec

M. D. Calzada

Departamento de Física, Universidad de Córdoba, 14071 Córdoba,
Spain

M. Moisan

Groupe de Physique des Plasmas, Université de Montréal, Montréal
H3C 3J7, Québec

K. C. Tran

Département de Chimie, Université de Montréal, Montréal H3C 3J7,
Québec

C. Trassy

EPM-Madylam, ENSHMG, 38402-St-Martin d'Hères, France

Publié dans : J. Appl. Phys. **91**, 1008 (2002).

Abstract

Plasma columns sustained at high enough gas pressures undergo radial contraction as manifested by their glow not entirely filling the radial cross-section of the discharge tube. This phenomenon has been reported with direct current, radio frequency, and microwave discharges. However, its modeling is still incomplete, in particular for rf and microwave discharges, a situation attributed to a lack of experimental data. To fill this gap, we took advantage of the extreme flexibility in terms of field frequency, tube diameter and gas nature of surface-wave sustained discharges to achieve a parametric study of this phenomenon. Special attention was paid to filamentation, specific to rf and microwave discharges, which is the breaking of a single channel of plasma into two or more smaller filaments as a result of the skin effect. We used emission spectroscopy as the main diagnostic means. Electron density was obtained from Stark broadening of the H_{β} line, while molecular-band spectra emitted by the OH radical and the N_2^+ molecule were employed to determine the discharge gas temperature, leading to its radial distribution upon performing Abel inversion. For a given tube radius, contraction is shown to increase with decreasing thermal conductivity of the discharge. As a result, He and N_2 discharges are the least contracted, while contraction increases with increasing atomic mass of noble gases. Of all these discharges, the N_2 discharge appears to be the closest to local thermodynamic equilibrium.

3.4 Introduction

Microwave plasmas operated at atmospheric pressure, especially surface-wave sustained plasmas, have been the object of increased attention over the last decade.¹⁻¹¹ Such an interest stems from their potential and actual use in various applications, including excitation sources for elemental analysis,¹²⁻¹⁹ lighting²⁰⁻²² and, more recently, purification of noble gases obtained from air distillation²³ and remediation of gas effluents detrimental to the environment.²⁴⁻²⁶

3.4.1 Advantages of using surface-wave discharges

Among the various existing types of microwave plasma sources, those sustained by the propagation of electromagnetic surface waves provide the most flexible operating conditions.²⁷ For instance, these discharges can be efficiently produced over the entire range of radio frequencies (rf: \approx 5 MHz–300 MHz) and over most of the microwave frequency domain (from 300 MHz up to at least 40 GHz),²⁸ a unique feature among rf and microwave discharges, designated collectively as high-frequency (hf) discharges.¹ Another useful property of surface-wave discharges in the present study is the fact that the linear power density varies along the plasma column. This enables us to observe various stages of the contraction and filamentation phenomena.

To display the essential features of radial contraction at atmospheric pressure, it is best to use small diameter tubes, typically 2 to 12 mm. The use of long plasma columns is also beneficial. Surface-wave discharges can actually yield much longer plasma columns than those achieved with current resonant cavities; in fact, their length increases with hf power. Typically, at 2.45 GHz, the discharge is 10 cm long at 2 kW in He, while it is longer than 40 cm at 500 W in argon. Using high amounts of microwave power per unit length with some of these discharges (e.g. 250 W/cm with N₂) is possible thanks to an efficient wave-launching scheme and an efficient cooling technique of the discharge tube.²⁹

3.4.2 The phenomenon of discharge contraction

At gas pressures typically below 1 kPa (\approx 10 Torr) a plasma column, be it a dc or an hf sustained discharge,³⁰⁻³² usually fills the whole radial cross-section of the discharge tube. As pressure is increased, the glowing region of the discharge recedes from the tube wall: the higher the pressure, the more radially contracted the discharge. As a rule, the more contracted the discharge, the brighter it is.³¹ In comparison, the glow of a noncontracted

discharge is faint, and one often speaks of a diffuse glow. However, in contrast to dc discharges, in which the contracted column always takes the form of a single, axially centered, straight filament, hf discharges can yield one, two or more filaments depending on discharge operating conditions.^{33,34}

3.4.3 Summary of the modeling of contracted discharges

Since most of the experimental data on contracted discharges were obtained with the positive column of dc discharges,^{30,31,35-40} the majority of the theoretical models published to date have aimed at explaining the transition of this type of discharge from a radially uniform diffuse glow to a radially contracted bright filament as current and pressure are increased.^{32,35,41-54} This phenomenon was interpreted mainly on the basis of a radially nonuniform heating of the discharge gas, as will be discussed later.

A starting point for describing the physics of the contraction phenomenon is the fact that the temperature of the tube wall is always lower than that of the discharge gas, which implies that the gas temperature increases toward the discharge axis when considering a unique plasma filament. Since the gas pressure has to remain constant in the whole cross-section of the discharge tube, there is an oppositely directed gradient of atom (molecule) concentration N corresponding to the gas temperature gradient. The decreasing value of N toward the discharge axis results in the increase of the parameter E/N ,⁴⁰ where E , the electric field intensity, is assumed constant radially. Even a slight increase of this parameter creates a significant raise in the ionization rate, since the latter depends exponentially on E/N ;⁴³ the resulting higher electron density value then promotes, through (essentially elastic) collisions, a further increase of the gas temperature, enhancing the process of nonuniform gas heating. Losses of charged particles at pressures higher than approximately 1 kPa occur mainly through dissociative recombination, a case of volume recombination.^{1,47,2,56} This process, which is the most effective recombination mechanism at such high pressures, is known

to increase with gas density.² Because N increases from the axis toward the wall, E/N decreases, and so does the ionization rate, while the charged particle losses increase. Past a certain radial position, the ionization rate no longer compensates for the charged particle losses, which results in the termination of the plasma and contraction of the glow.

In addition to the above basic phenomena, the following physical parameters or effects can also influence discharge contraction:

(i) *Thermal conductivity*

The lower the thermal conductivity of the gas, the higher the variation of the gas temperature from the axis to the wall, as noted initially by Elenbaas⁵⁷ and Massey.³² This property enhances the nonuniform gas heating mechanism and, therefore, leads to a more contracted discharge.

(ii) *Electron-electron collisions*

Increasing the electron density (for example, by raising the absorbed microwave power) enlarges the number of electron-electron collisions. These collisions refill the tail of the electron energy distribution function (EEDF) depleted due to inelastic collisions. As electron density increases, these collisions gradually take over the tail depletion effect. The important parameter is then the degree of ionization, as discussed in Ref. 58. A discharge with a degree of ionization typically lower than 10^{-4} suffers from tail depletion, while an ionization degree higher than 10^{-2} provides a fully developed Maxwellian EEDF.⁵⁸ The Maxwellian EEDF provides a larger number of electrons in the distribution tail (high energy electrons), further enhancing the ionization rate and, therefore, local gas heating, finally resulting in a more contracted discharge.⁴⁷⁻⁵⁴

(iii) *Stepwise ionization*

The advent of stepwise ionization, the contribution of which increases with increasing electron density, also leads to an increase of the ionization rate.⁴⁷⁻⁵⁴

The plasma filament orientation, position, and shape depend on:

(iv) Electric field direction: orientation of the plasma filament

The contracted discharge filament is oriented along the discharge tube axis when its sustaining electric field is directed along this same axis.

(v) Heat flow: radial position of the plasma filament

A single, axially directed plasma filament is located on the axis, provided heat flows symmetrically from it toward the tube wall, as is the case with vertically oriented discharge tubes.

Although the consideration of the various processes mentioned above has led to considerable progress in interpreting the transition from the diffuse to the contracted state of dc discharges, important questions concerning the contraction mechanism itself still remain unresolved. Such is the case of its actual dependence on the thermal conductivity of the discharge gas, of the influence of the discharge tube diameter and, in the case of hf discharges, of the applied field frequency. The presence of an hf field eventually makes the power transfer to the discharge limited by the skin effect,⁵⁹ giving rise to the filamentation phenomenon, defined as the breaking of a single channel of plasma into two or more smaller filaments of plasma. Besides bringing more insight into the contraction phenomenon, understanding the filamentation process is important for industrial applications. This phenomenon can have detrimental effects, for example, on the operation of microwave light sources²⁰ and on gas treatment processes²³ and, therefore, one would like to control it.

The article is organized as follows: Sec. II describes the plasma source and the diagnostic methodology. Sec. III provides an overall picture, using camera recordings, of the contraction phenomenon in hf discharges sustained

at atmospheric pressure in noble gases and in N_2 . Sec. IV describes the evolution of contraction as a function of the tube radius, field frequency, and nature of the discharge gas, based on the radial profile of total emitted-light intensity. Particular attention is given to the characterization of the skin effect. Secs. V and VI report measurements of the axial distribution of the electron density and of the radial distribution of the gas temperature, respectively. Sec. VII discusses the influence of the thermal conductivity of the gas on the contraction of the discharge, bringing into relief the very high thermal conductivity of the N_2 discharge at its actual operating temperature. Sec. VIII summarizes the results and concludes.

3.5 Experimental arrangement

Figure 3-3 shows the plasma source schematically and the means for collecting, recording, and analyzing the light it emits.

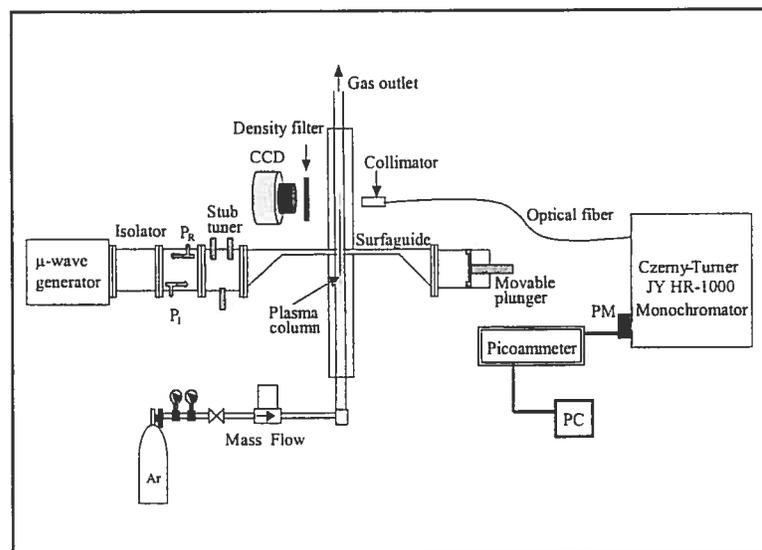


Figure 3-3 : Schematic diagram of the experimental arrangement showing the surface-wave discharge column, the CCD camera, and the spectrometer with its light collecting system.

The discharge was sustained by an azimuthally ($m = 0$ mode) symmetric electromagnetic surface wave excited by a wave launcher at three field frequencies: 200, 915, and 2450 MHz. At 200 MHz, we used a Ro-Box

launcher, while at 915 and 2450 MHz, we employed a surfaguide system, as shown in Figure 3-3.²⁹ The 915 MHz surfaguide is based on a standard WR-975 rectangular waveguide, while the 2450 MHz surfaguide makes use of a standard WR-340 rectangular waveguide. The discharge tubes were made from fused silica with an inner diameter $2R$ ranging from 2 to 12 mm. Because of the high density of hf power absorbed in these discharges, cooling of the discharge tube is required to ensure its integrity. The discharge tube is enclosed coaxially within a slightly-larger-diameter fused silica tube, making up a jacket through which a dielectric liquid (e.g., dimethylpolysiloxane) circulates and ultimately transfers heat to a cooling system. This arrangement enables us to work for hours at absorbed power linear densities exceeding 250 W/cm without damaging the discharge tube. A cylindrical metallic conductor coaxially surrounds the tubes. Its diameter (72 mm at 200 and 915 MHz, 52 mm at 2450 MHz) is such that it acts as a waveguide at cutoff. This cylindrical waveguide is required to ensure the efficient operation of the surface-wave plasma source²⁹ while, at the same time, it forms a Faraday cage, protecting the operators and the equipment from hf radiation. Longitudinal but discontinuous openings (to avoid hf radiation) have been made along it to allow for optical observations. Microwave power was varied from 50 to 1000 W at 200 and 915 MHz, and from 100 to 2000 W at 2450 MHz.

A charged-coupled device (CCD) camera is used to record the total light coming out from a segment (maximum length 15 cm) of the plasma column. Light emitted from the discharge is also collected perpendicularly to its axis by a 35-mm-long and 2-mm-inner-diameter collimator, located at a fixed distance from the wave launcher. Its inner wall is painted black to avoid stray light. It moves transversely to the discharge axis, collecting the light emitted along various chords of the plasma column, as required to obtain a radial profile through Abel inversion. The light from the collimator is guided through an optical fiber and is ultimately focused onto the entrance slit (10–50 μm) of a 1-m-focal-length monochromator (JY-ISA HR-1000) equipped with a 2400-grooves/mm holographic grating. The detection system comprises

a R-212-UH photomultiplier, and the photocurrent is measured with a picoammeter connected to a microcomputer through a data acquisition board. The high spectral resolution of the monochromator enabled us to resolve the OH and N_2^+ molecular bands, providing the discharge gas temperature, and to obtain accurate Stark broadening measurements of the hydrogen H_β line yielding the electron density.

Collecting the light emitted along a given chord in the plasma column requires considering the diffraction and dispersion phenomena that it undergoes as it passes through the discharge tube wall, the coolant and the external tube wall before reaching the collimator. One could show that the apparent size of the plasma seen from the optical system is not modified. Another matter is that of the line of sight with respect to the tube axis: the transmission coefficient is estimated not to decrease by more than 1% from the axis up to 0.7 of the tube inner radius.

To probe the plasma column at several axial positions, instead of moving the collimator axially along it, we have the plasma column move in front of it by varying the incident power to the wave launcher. This procedure is related to the specific properties of surface-wave plasma columns, and is commonly used and fully verified at reduced pressures (Ref. 60, Chap. 5). It was also shown to be valid with an atmospheric-pressure argon discharge in a 2-mm-diameter tube at 915 MHz from 200 to 700 W.^{2,4,7} We have checked this for a helium discharge in a 12-mm-diameter tube at 2450 MHz from 900–1500 W.

3.6 Qualitative description of the contraction phenomenon

Before going into the details of the contraction phenomenon, we look at photographs of the discharge columns in various gases. In all cases, the discharge tube was positioned vertically, the gas flow was constant at 500

standard cubic centimeters per minute (sccm) and its input pressure slightly above atmospheric with the gas exiting to the ambient through the open end of the tube.

Figure 3-4 displays CCD camera recordings of surface-wave discharges in tubes of inner diameter $2R = 6$ mm at 2450 MHz, in different gases. These photographs show the upper half of the discharge column (Figure 3-3), starting from the surface-wave launching gap at the bottom of the picture. The dark ring present on the Kr, Ar, and Ne discharge photographs delineates the successive apertures (see Figure 3-6 below) made in the metallic cylinder enclosing the discharge tube. The discharges in krypton and argon are affected by filamentation. The plasma column breaks up into two filaments at a certain distance from the end of the column in the direction of the launching gap, i.e., as electron density increases. In contrast, the other discharges display a continuous single filament, which gradually fills the whole radial cross-section of the discharge tube as electron density increases toward the wave-launching gap. As can be seen from Figure 3-4, filamentation develops smoothly as a function of axial position (more on this subsequently). This phenomenon was observed with all heavy-mass noble gases, including neon. In contrast, it could not be achieved with helium and nitrogen discharges in tubes as large as $2R = 23$ mm, at the 2 kW power level, although these discharges were already showing signs of contraction when the tube diameter exceeded 14 mm.

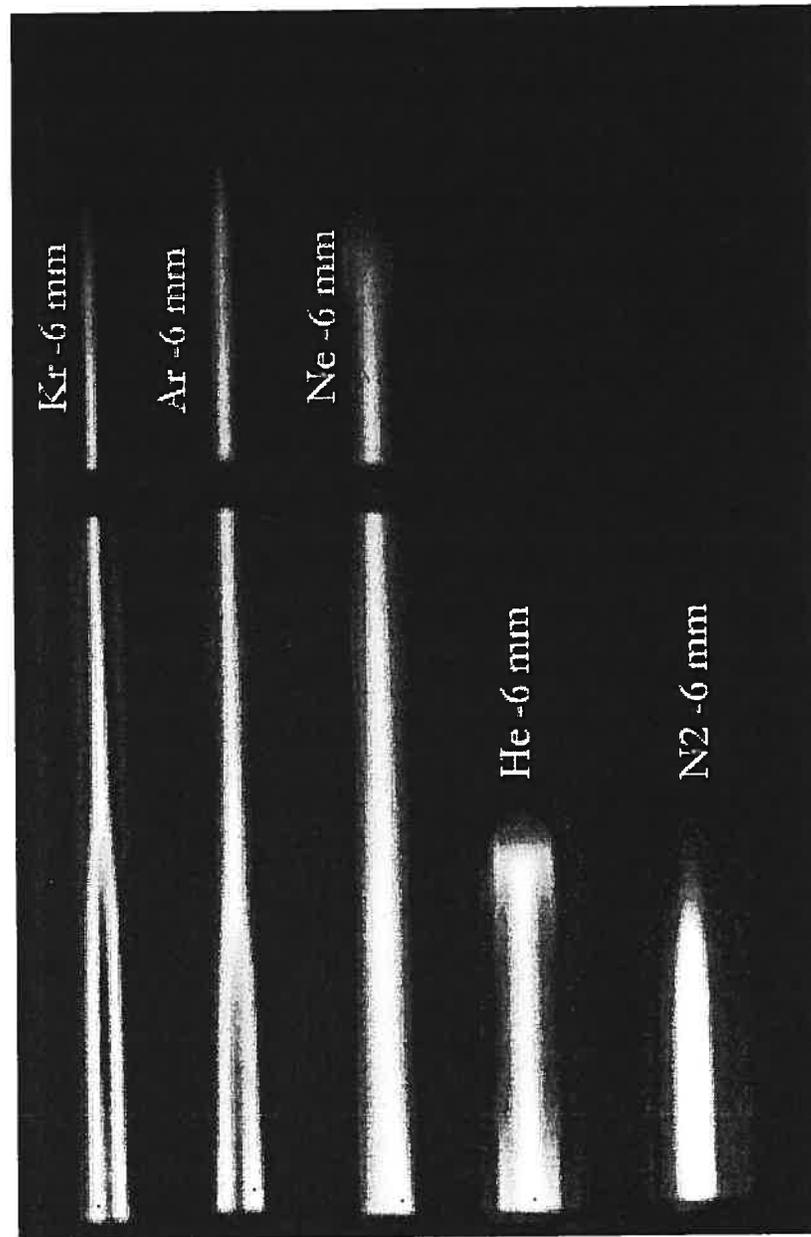


Figure 3-4 : CCD camera recordings of the upper-half part of surface-wave discharges (Figure 3-3) in different gases within a 6-mm-diameter tube, at a field frequency of 2450 MHz. The longitudinal observation slit made in the cylindrical metallic enclosure is interrupted along a 5 mm length at a 65-mm-distance from the launching gap, which accounts for the dark horizontal band in the figure.

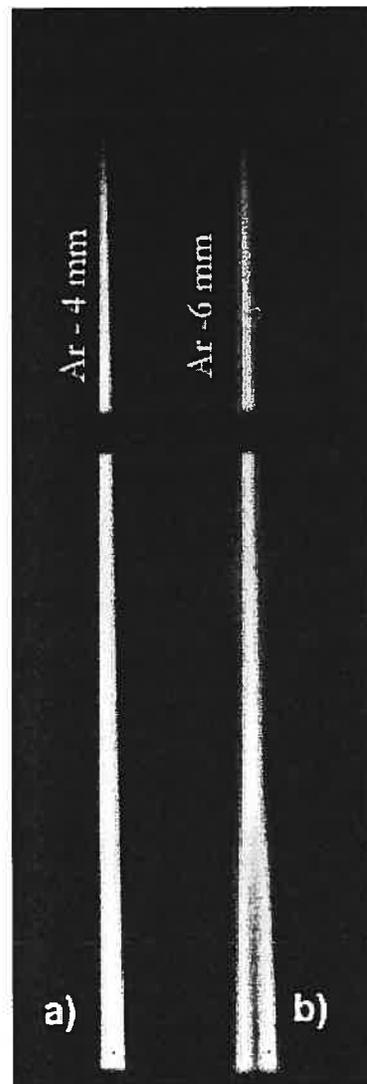


Figure 3-5 : CCD camera recordings of an argon surface-wave discharge at two values of the tube radius R , at 2450 MHz. Filamentation sets in as the tube radius is increased. The longitudinal observation slit made in the cylindrical metallic enclosure is interrupted along a 5 mm length at a 65-mm-distance from the launching gap, which accounts for the dark horizontal band in the figure.

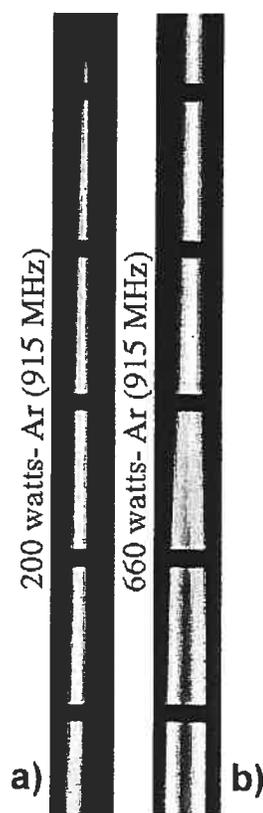


Figure 3-6 : CCD camera recordings of an argon surface-wave discharge at two values of the total absorbed microwave power. Tube radius is 6 mm and field frequency is 915 MHz. The single filament splits into two filaments at higher microwave power level. The longitudinal observation slit made in the cylindrical metallic enclosure is interrupted along a 5 mm length at 30 mm intervals, which accounts for the dark horizontal band in the figure.

Filamentation in noble gas discharges (excluding helium) can be achieved by increasing, separately or simultaneously, any of the following three parameters. (i) discharge tube diameter: At small enough R values, the discharge fills the whole cross-section of the tube. With increasing tube diameter, contraction of the discharge sets in, yielding an axially-centered single filament, as shown in Figure 3-5(a) for $2R = 4$ mm at 2.45 GHz. As the tube diameter is further increased, the single filament splits into two filaments, as can be seen in Figure 3-5(b) for $2R = 6$ mm. Neither of these two filaments is axially centered: each tends to locate close to the tube wall. For large enough tube diameters, there will be more than two of these filaments. (ii) absorbed microwave power (as a result, electron density):

Provided the tube diameter is sufficiently large, the splitting of a single filament into two filaments can be observed when high enough power levels are fed to the launcher. This is shown in Figure 3-6(a) and Figure 3-6(b), which display CCD photographs of a 915 MHz argon plasma column segment of 15 cm, starting at the wave launcher, and for two values of the total absorbed microwave power. At the lower power (200 W), the single filament grows in diameter when moving toward the launcher, i.e., as the power density per unit length increases, while, at the higher power (660 W), the single filament then progressively breaks up into two filaments. This transition from one to two filaments is smooth and perfectly reproducible. (iii) field frequency: The higher the applied field frequency, the smaller the discharge tube diameter for which filamentation sets in, as will be discussed extensively subsequently.

An interesting variant of our experiment is one in which the discharge tube is in the horizontal position (Massey^{31,32} and Rogers⁶¹). In this case, a single plasma filament is not axially centered and is unstable unless the gas is static. The filament is off-center due to natural (gravitational) convection, which does not allow the radial heat flow toward the tube wall to be symmetrical with respect to the tube axis. This same phenomenon could be responsible for the fact that the transition from a single to two or more filaments is abrupt and not reproducible, in contrast to what is observed when the tube is positioned vertically.

At this point, we can already suggest (and we will expand on this later) that the basic factors inducing filamentation are (i) The skin effect: This phenomenon limits the penetration of the microwave electric field in the plasma, hence sets an upper limit on the radius of the filament. The penetration depth decreases with increasing field frequency and electron density. (ii) The radial variation of the gas temperature. This gradient varies inversely as the thermal conductivity of the gas.

3.7 Effect of the discharge tube inner radius, gas nature, and field frequency on the contraction phenomenon

To gain insight into the contraction effect, we examined in detail the influence of the discharge tube radius, gas nature, and applied field frequency on the radial profile of the discharge glow, which is obtained through Abel inversion of the emission light intensity collected by the CCD camera. Since this inversion method assumes an axially symmetric discharge glow, it therefore excludes processing radial distributions of multifilamentary discharges. The numerical algorithm used for Abel inversion is that of Nestor and Olsen,²⁷ which is easy and fast to compute. The experimental data are smoothed before and after the Abel inversion procedure in order to minimize the influence of plasma fluctuations and computational noise.

At any given radial position, the emission line intensity is approximately proportional to the power transferred locally from the electric field of intensity $E(r)$ to the electrons of density $n_e(r)$. To see this, we turn to Ferreira and Loureiro⁶³ who showed that the population density of the upper level of a given line in argon can be expressed approximately as

$$n_k(r) \approx N(r)n_e(r)E^\gamma(r) \quad (3.26)$$

where $N(r)$ is the density of the ground state atoms (assuming direct excitation from the ground state), and γ is a coefficient depending on E/ω , where ω is the field angular frequency. In the case of a Maxwellian electron energy distribution function, and for $5 \times 10^{-10} < E/\omega < 10^{-8}$ V cm⁻¹ s, $\gamma = 2.0$ for the 3P_1 and 1P_1 resonant levels, and 2.9 for the groups of higher-lying allowed levels.

3.7.1 Influence of the discharge tube inner radius

The radius of the glow of surface-wave-produced discharges initially increases with the tube radius and then reaches a plateau. This is illustrated in Figure 3-7 for an argon plasma at 915 MHz. The data points for capillary tubes, i.e., tubes with $2R$ values equal to or smaller than 1.94 mm, were gathered from conventional photographs of the whole discharge cross-section,² while the CCD camera was used for $2R \geq 4$ mm. In both cases, the diameter of the filament glow was construed as the width at half-height of the intensity, scanned transversely to the discharge axis. From now on, we shall consider only tube diameters equal to or larger than 4 mm.

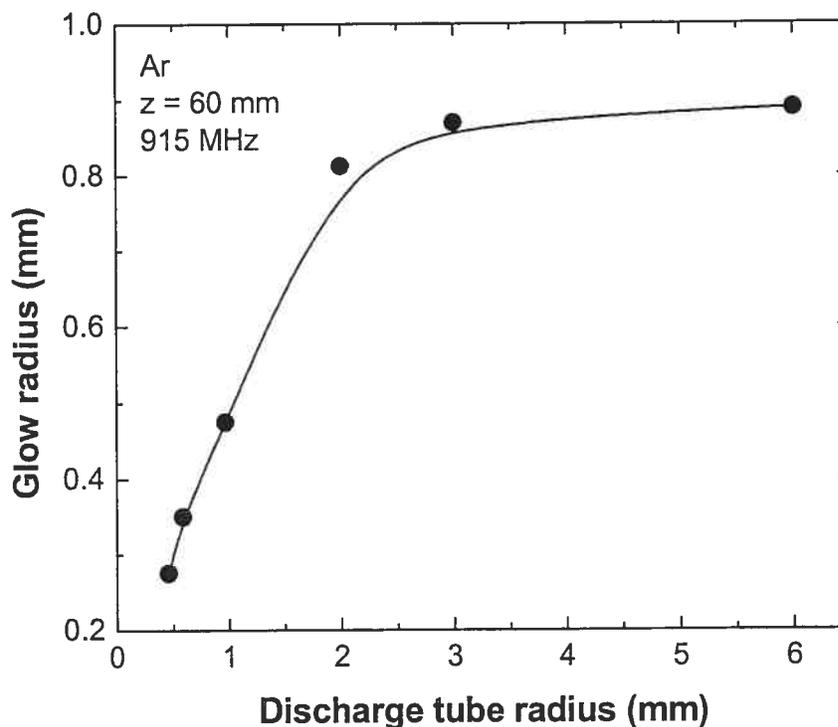
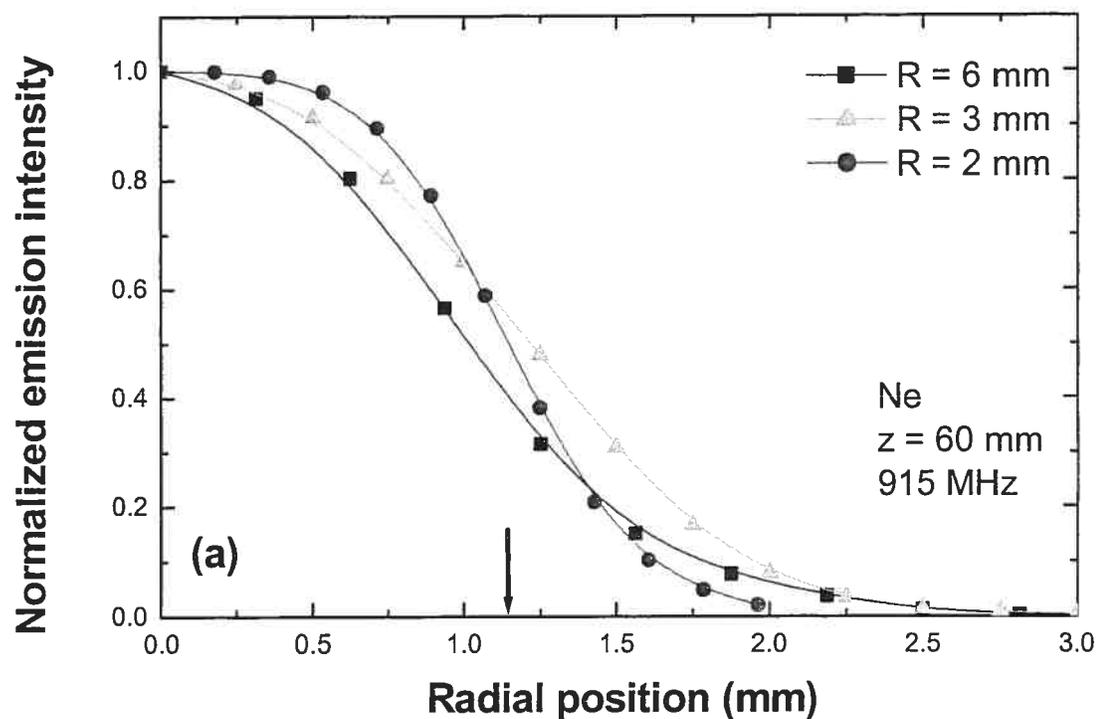


Figure 3-7 : Variation of the radius of the argon discharge glow as a function of the tube radius at 915 MHz and at $z = 60$ mm from the column end.

Figure 3-8(a) and Figure 3-8(b) show the radial profiles of the total emitted-light intensity in Ne and Kr discharges for three values of the tube inner radius, at the excitation frequency of 915 MHz. For comparison

purposes, the recorded intensities are normalized at unity at their highest value. These recordings were made at the same axial distance z from the end of the column (at $z \approx 0$, the electron density drops to zero). For a given gas, taking into account the uncertainty related to the Abel inversion procedure, the radial profiles corresponding to the three different radii can be considered as similar. The (average) radial position at half-width of these profiles, indicated by an arrow in Figure 3-8(a) and Figure 3-8(b), shows that the discharge in Ne is less contracted than that in Kr.



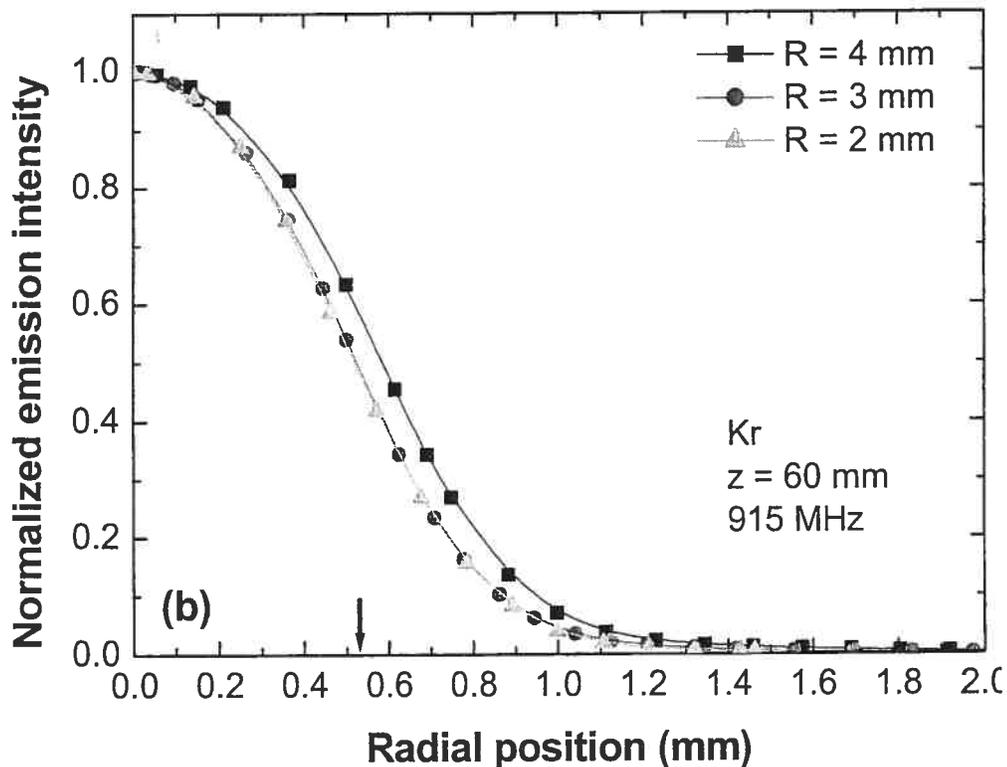


Figure 3-8 : Radial profile of the total emitted-light intensity as a function of the tube radius for (a) neon and (b) krypton discharges at 915 MHz. The arrow indicates the (average) radial position at half-height intensity.

Figure 3-9 shows the radial profile of the total emitted-light intensity in a N_2 discharge at 2450 MHz in tubes of different radii. The radial position has been normalized to the tube radius, showing a unique profile, independent of the discharge tube radius ($6 \geq R \geq 3$ mm). This implies that an increase in the tube inner radius is accompanied by a corresponding increase in the discharge glow radius, in contrast to the case of the heavy-mass noble gases [Figure 3-8(a) and Figure 3-8(b)]. The absence of influence of the discharge tube radius on the emitted light radial profiles, as is the case with N_2 , was reported for helium surface-wave sustained discharges at 40 and 2450 MHz.⁶⁴

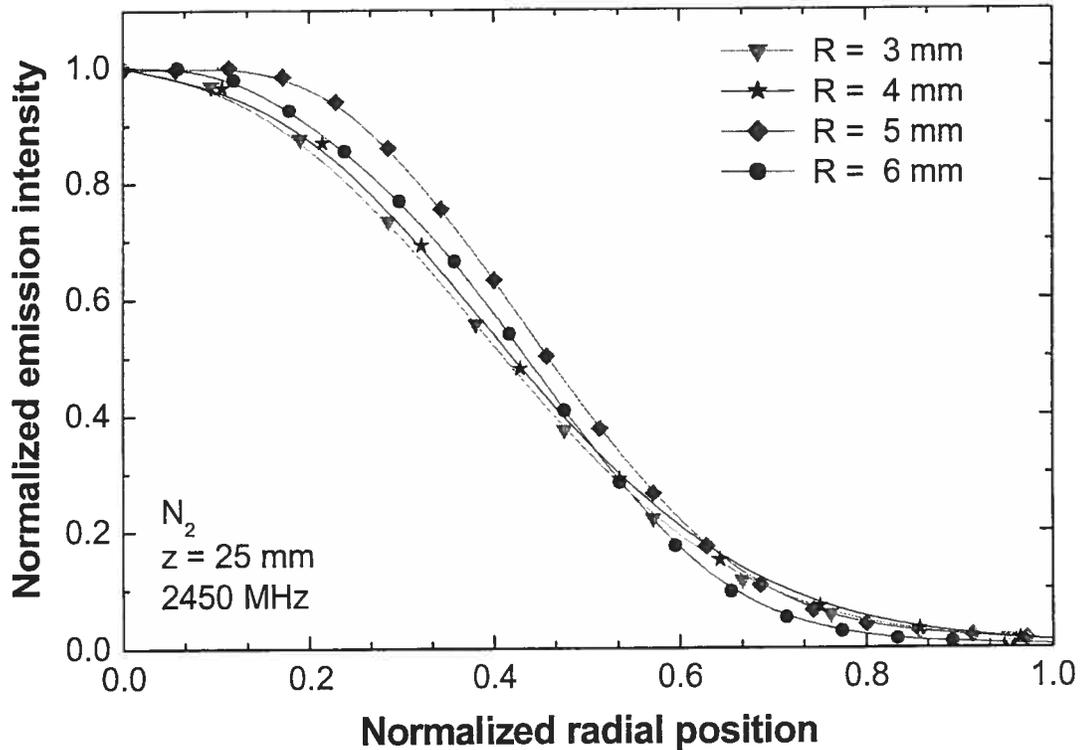


Figure 3-9 : Radial profile of the total emitted-light intensity as a function of the normalized radial position in N_2 discharges of different tube radii, at 2450 MHz.

3.7.2 Influence of the nature of the gas

Our various observations enable us to conclude that the larger the atomic mass of the noble gas (including xenon, not presented), the more contracted the discharge glow, as shown in Figure 3-10. We attribute this effect to the thermal conductivity of the gas, which decreases with increasing atomic mass. Clearly, the lower the thermal conductivity of a gas, the larger the gradient of the gas temperature across the tube radius. Corresponding to this gradient, there is an oppositely directed gradient of atom (molecule) concentration N . Therefore, the higher the gradient of N toward the wall, the higher the charged particle loss rate due to dissociative recombination and, as result, the smaller the plasma radius. In addition, since the rate coefficient of dissociative recombination increases with the nucleus charge,⁶⁵ the above

process is enhanced as the mass of the noble gases increases. We will come back to the influence of thermal conductivity on contraction in Sec. VII.

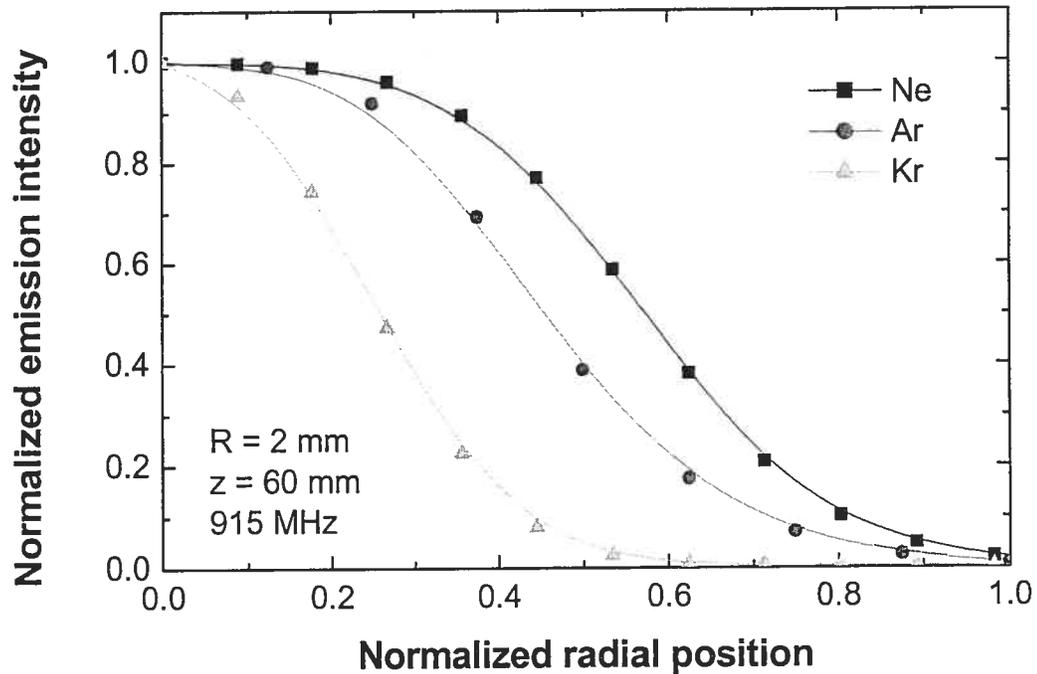


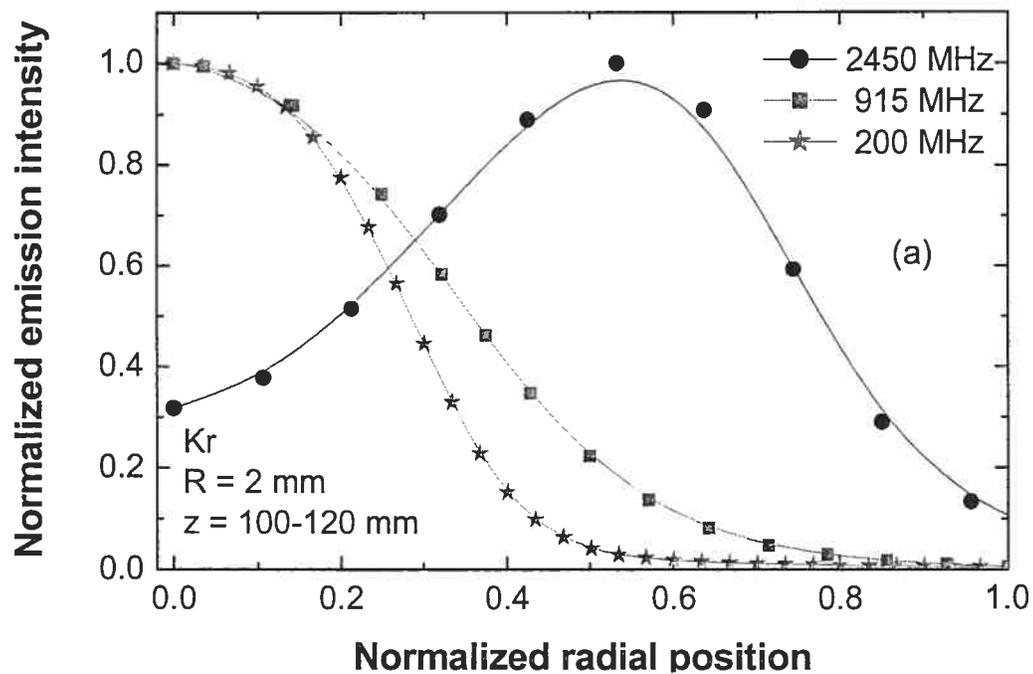
Figure 3-10 : Radial profile of the total emitted-light intensity in Ne, Ar and Kr discharges, at 915 MHz.

3.7.3 Influence of the field frequency

Increasing the discharge operating frequency yields a more contracted plasma column, and leads to the development of filamentation in tubes of smaller and smaller diameter. For instance, we can obtain a single xenon plasma filament in a relatively large diameter tube ($2R = 8$ mm) at 200 MHz, while the discharge splits into two or more filaments for tube diameters $2R \geq 4$ mm at 2450 MHz.

Figure 3-11(a) shows the evolution of the radial profile of emitted-light intensity when increasing the field frequency from 200 to 915 and finally to 2450 MHz. At 2450 MHz, the radial profile is no longer maximum at the axis, which implies that it is about to separate and break into two filaments, either

at a higher z position or in a larger diameter tube at the same axial position, as was already noted from Figure 3-4 and Figure 3-5, respectively. Figure 3-11(b) illustrates the same frequency effect, this time in a neon discharge. The tube radius at which the maximum of emitted-light intensity goes off axis is larger than for the krypton discharge [Figure 3-11(a)]. This is attributed to a lower value of electron density in the neon discharge. A two-filament neon discharge is obtained at 2450 MHz for $2R \geq 10$ mm, while it occurs for $2R \geq 6$ mm in the krypton discharge.



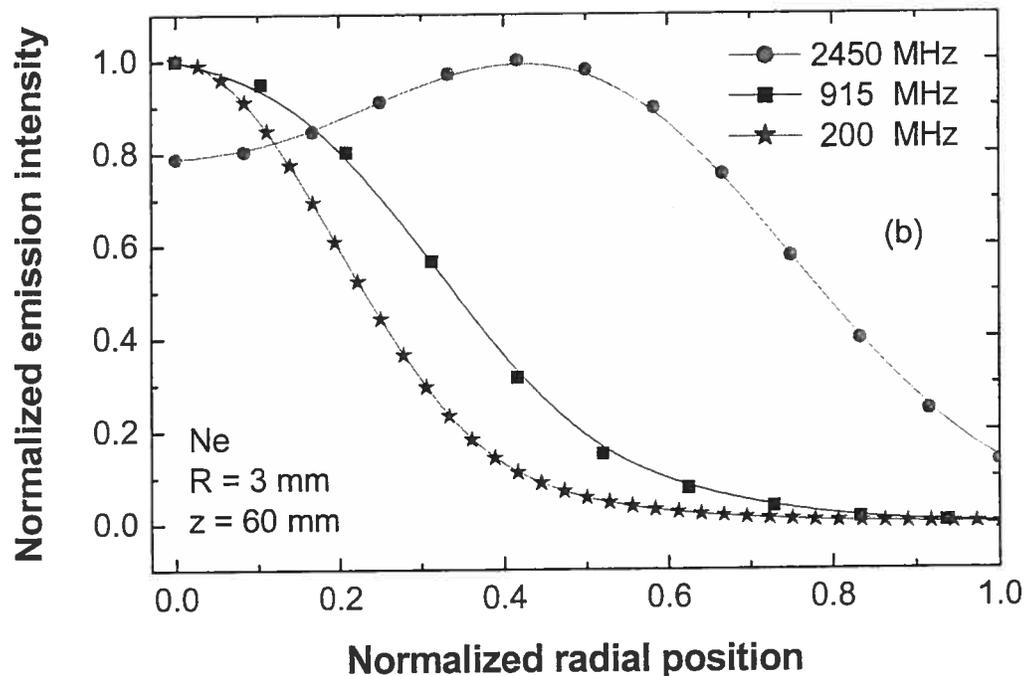


Figure 3-11 : Radial profile of the total emitted-light intensity at different field frequencies (a) in krypton discharges in a 2-mm-tube radius and (b) in neon discharges in a 3-mm-tube radius.

Filamentation depends in an essential way on the limited penetration depth of the electric field in the plasma or skin effect. To show this, we have computed the radial variation of the surface-wave electric field intensity, assuming a cold and radially uniform argon plasma. The electron density domain considered is supported by measurements,^{2,4} while the collision frequency value has been estimated from discharge modeling.² Although the electric field intensity does not decrease exponentially in surface-wave plasmas, we continued to consider the characteristic value of the penetration depth δ as the radial distance required for the field intensity to decrease to $1/e$ of its initial value (e is the natural logarithm base). Table 3-III displays the results of such calculations for an argon discharge. For a given field frequency, the dependence of δ on the tube radius is small and becomes negligible at large enough electron densities.

Table 3-III : Calculated penetration depth δ in an argon surface-wave sustained plasma at several electron density values. Electron-neutral collision frequency for momentum transfer at atmospheric pressure $\nu = 2 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$. Tube wall thickness is 0.5 mm.

$n_e(\text{cm}^{-3})$	$\delta(\text{mm}): R = 2 \text{ mm}$		$\delta(\text{mm}): R = 5 \text{ mm}$	
	2450 MHz	915 MHz	2450 MHz	915 MHz
1×10^{14}	1.19	$\delta > R$	0.83	1.50
3×10^{14}	0.5	1.09	0.46	0.81
6×10^{14}	0.34	0.65	0.32	0.55
1×10^{15}	0.25	0.47	0.24	0.42

Experimentally, the maximum value of the glow radius observed at 2450 MHz is approximately 1 mm, while the calculated δ is of the same order but lower. Table 3-IV shows that, according to the model, higher values of the penetration depth are obtained when increasing the collision frequency for momentum transfer (the plasma column becomes more uniform radially). These calculations clearly set an upper limit to the maximum radius of the plasma filament with respect to the operating frequency.

Table 3-IV : Calculated penetration depth δ in a surface-wave sustained plasma at several electron density values and for two values of the electron-neutral collision frequency for momentum transfer at atmospheric pressure. Applied field frequency 2450 MHz, $R = 2 \text{ mm}$, and tube wall thickness is 0.5 mm.

$n_e(\text{cm}^{-3})$	$\delta(\text{mm})$	
	$\nu = 2 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$	$\nu = 7 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$
1×10^{14}	1.19	$\delta > R$
3×10^{14}	0.5	$\delta > R$
6×10^{14}	0.34	0.75
1×10^{15}	0.25	0.54

3.8 Axial distribution of electron density

Electron density along the He and Ne discharges was determined from the Stark broadening of the $\lambda = 486.13$ nm H_β line. Hydrogen atoms were provided by introducing water vapor in the gas discharge in such a small amount that changes in the discharge length and line emission intensity of these gases could not be detected. The Stark broadening of the H_β line, which depends only slightly on electron temperature, can be related to the electron density using Griem theory.⁶⁶ The experimentally observed Stark broadening (assumed Lorentzian) was determined by unfolding the recorded line profile from the Doppler and instrumental broadenings (Gaussian contributions), but neglecting pressure broadening (Lorentzian contribution). Although the emitted-light intensity is picked up by the collimator along the whole diameter line, the measured electron density value corresponds essentially to the radial position at which the H_β line intensity is maximum. A standard deviation of 3% is obtained for the electron density value upon repeating the H_β recording six times at a given axial position.

Figure 3-12 shows the measured electron density as a function of axial position z . The highest value of electron density is obtained in the Ne discharge in the smaller radius tube ($R = 2$ mm). It is noteworthy that the axial gradient of electron density in the neon discharge decreases as R increases, the electron density being almost constant for $R = 3$ mm. On the other hand, the axial gradient is the largest in the He discharge. The decrease of the axial gradient with increasing R has been noted earlier,² together with the fact that the maximum value of n_e is obtained in the smallest radius tube considered. The decrease of the axial gradient of electron density with increasing R is related to the decrease of the surface-wave attenuation coefficient when the ratio of the plasma filament radius to the tube radius decreases.

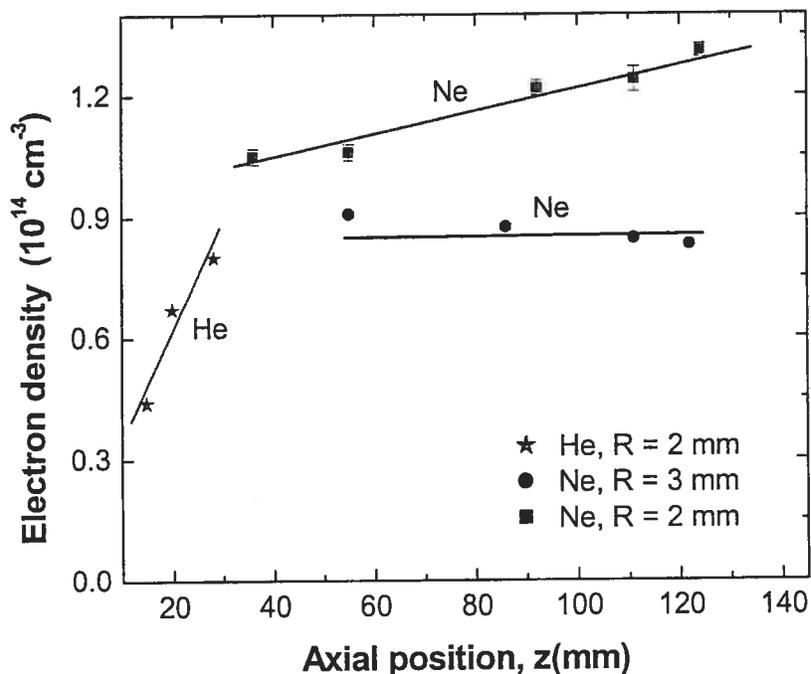


Figure 3-12 : Axial distribution of the electron density obtained from the H_{β} line Stark broadening in Ne and He discharges at 2450 MHz.

To elucidate some aspects of the axial distribution of electron density in Figure 3-12, we have recorded the radial profile of the H_{β} line emission intensity at different axial positions. Figure 3-13(a) shows that the radial profile expands as we move from the end of the column toward the launcher, which corresponds to an increasing power density and, therefore, to an increasing average electron density. For this $R = 2$ mm column, the emission intensity is always maximum at the axis. However, when increasing R , as shown in Figure 3-13(b), the maximum of intensity moves toward the tube wall as z increases, although the plasma glow remains centered at the axis, as can be seen from Figure 3-4. Since the electron density value reported in Figure 3-12 is dictated by the maximum of emission intensity of the H_{β} line, the shifting of this maximum toward the wall leads to a lowering of the measured electron density compared to its actual value at the axis. This most probably explains the fact that the measured electron density appears

constant (even increasing) as z decreases, as shown in Figure 3-12 for $R = 3$ mm. Not taking into account the radial shifting of the maximum intensity of the H_β line leads to considering that the attenuation coefficient of a surface wave would decrease or be constant as z decreases, which is impossible.⁶⁷

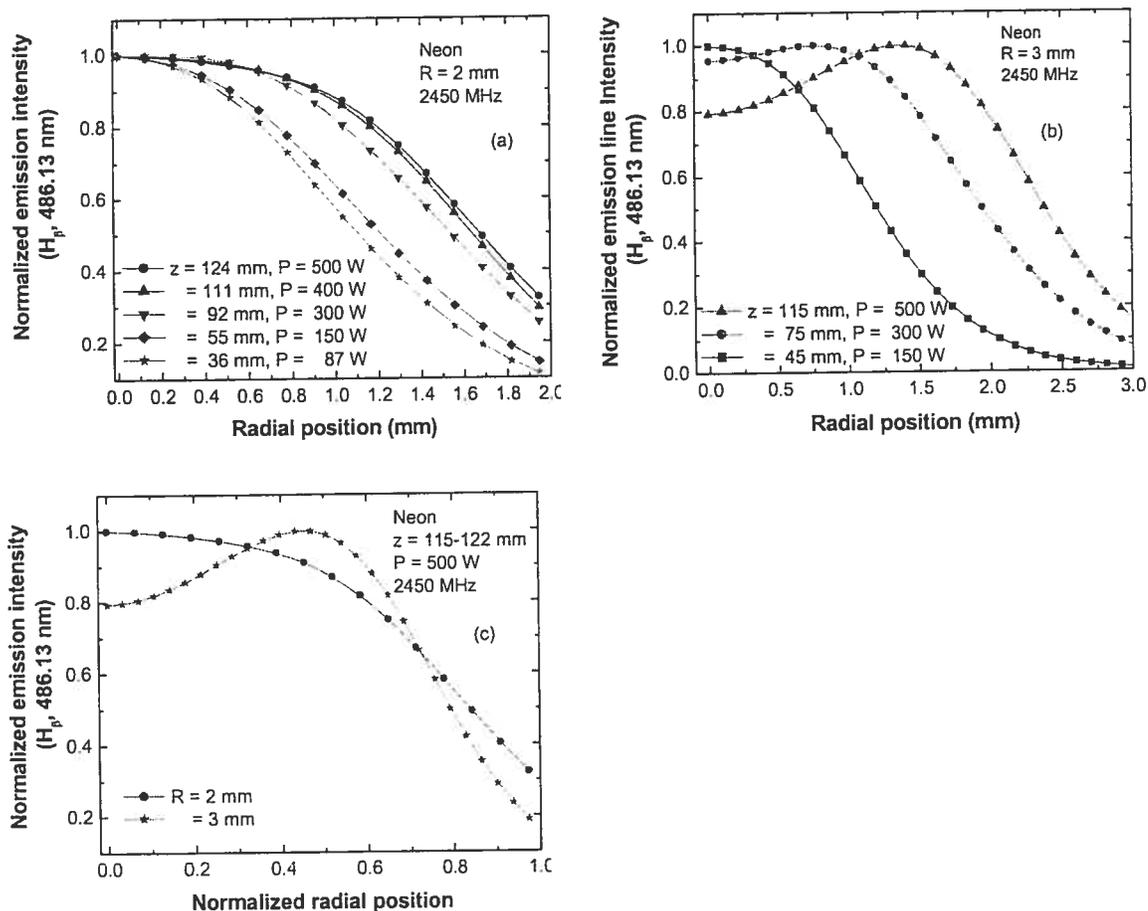


Figure 3-13 : Radial profiles of the H_β line emission intensity at several axial positions in a 2450 MHz neon discharge in tubes of radius (a) 2 mm and (b) 3 mm. (c) Radial profiles of the H_β line emission intensity in a neon discharge at two values of the tube radius and a given axial position z .

At this point, we are in a position to compare the radial profile of total emitted-light intensity [Figure 3-11(b)] with that of a single line intensity [Figure 3-13(c)]: the off-axis radial profile in these two figures are similar. Therefore, recording either a single line emission intensity, such as H_β , or the

total emitted light intensity, leads to the same conclusions concerning the evolution of the contraction phenomenon toward filamentation.

3.9 Radial distribution of gas temperature

Two thermometric species were used to determine the gas discharge temperature: OH in the case of neon and helium discharges, and N_2^+ in the case of the N_2 discharge.

3.9.1 The thermometric species

When using OH as the thermometric species, we implicitly assumed that this radical is in collisional equilibrium with the carrier gas, relying on the gas pressure to be sufficiently high for this to happen. We utilized the band emitted by the transition from the $A(v = 0)$ state to the $X^2\Pi(v'' = 0)$ state of this molecular radical. This radical is obtained by adding a small amount of water vapor (Sec. V) to the Ne and He discharges.

The emission intensity of the rotational spectrum was recorded as a function of the collimator position, sweeping from 306 to 311 nm (Q_1 branch: Q_{1-4} to Q_{1-13} lines), which enabled us to proceed to an Abel inversion of the spectrum. The value of the (rotational) temperature T , at a given radial position was determined from the plot of $\log(I(r)\lambda/A) = f(\mathcal{E})$, where $I(r)$ is the line intensity value at the radial position r , λ is the transition wavelength, and \mathcal{E} and A are the rotational state energy and spontaneous transition frequency, respectively. The values of A and \mathcal{E} were taken from Dieke and Crosswhite.²² The error bar of the gas temperature value comes from the uncertainty in determining the slope of the Boltzmann plot, which is dependent on the Abel inversion calculations. Standard deviation of T did not exceed 6% upon repeating the recordings six times.

In the case of the nitrogen discharge, we recorded the (0,0) band of the first negative system of N_2^+ as a function of the collimator position. The P

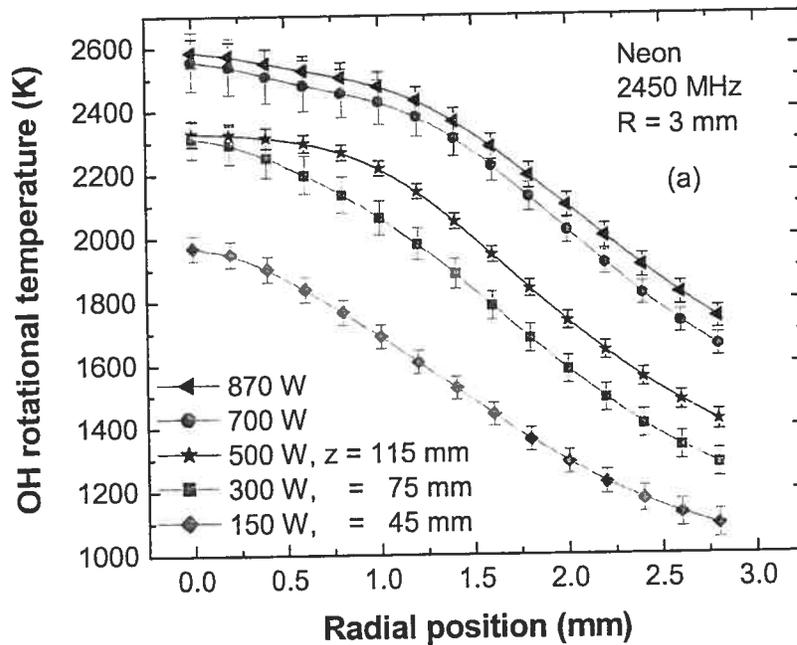
branch (P24 to P34) was used because it is free from spectral interferences. Abel inversion was then applied to each line of these recordings. The value of the (rotational) temperature T , at a given radial position, was determined from the slope $(-Bhc/kT)$ of the plot of $\log(I(r)/K) = f(K(K+1))$ where K is the quantum number of the lower state of the transition and $Bhc/k = 2.983$.²² B is the rotational constant of the molecule at rest, c is the velocity of light, h and k are the Planck and Boltzmann constants, respectively. Assignment of the quantum numbers K of the lower state of the transition against wavelength has been made after Coster and Brons.²⁴ The standard deviation of T was $\sim 10\%$.

3.9.2 The case of neon discharges

Figure 3-14(a) shows the radial distribution of the rotational temperature of the OH molecular radical, assumed to yield the gas temperature in a neon discharge at different microwave power levels, i.e., at different axial positions along the plasma column. In all cases, the temperature is maximum at the axis and grows with increasing z . The evolution of the radial profile of the gas temperature as a function of z is obtained by normalizing the radial distributions in Figure 3-14(a) to their maximum value, as shown in Figure 3-14(b). It tells us that the radial profile of gas temperature expands as one moves from the end of the column ($z \approx 0$) toward the launcher, which corresponds to an increasing power density. A similar behavior has been noted for the emission line intensity of the H_α line [Figure 3-13(a)].

The radial distribution of the gas temperature extends, of course, up to the tube wall and, therefore, beyond the glow region in the case of contracted discharges. As a result, one expects that the more contracted the discharge with respect to the tube wall, the larger the gradient of gas temperature. This is supported by Figure 3-15(a), which shows that the radial distribution of the gas temperature exhibits a larger gradient in the larger radius tube. Figure

3-15(b), which plots the corresponding temperature profiles as a function of the normalized radial position, confirms this. Furthermore, the temperature values in the plasma filament are higher in the larger R tube, although the measured plasma density is smaller (Figure 3-12). This results from the fact that, because the discharge is farther away from the wall with the larger R tube, thermal losses to the wall are thus smaller.



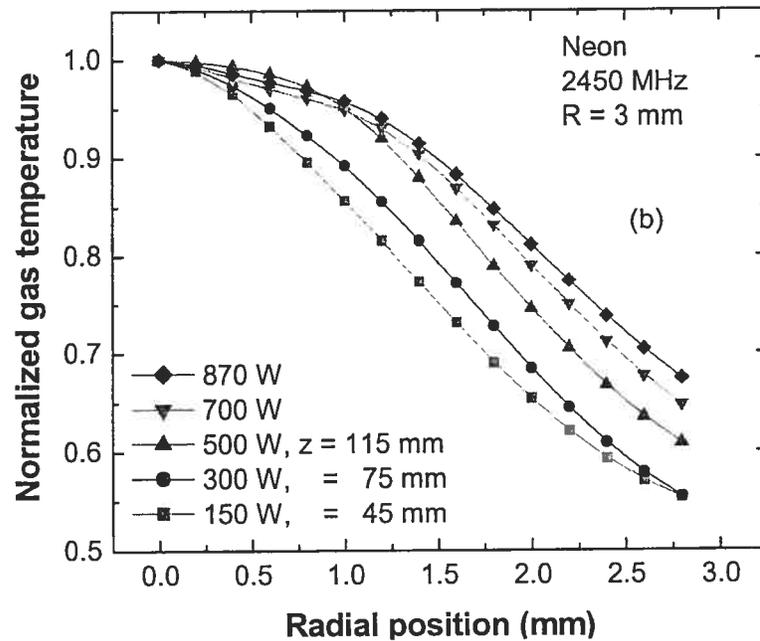
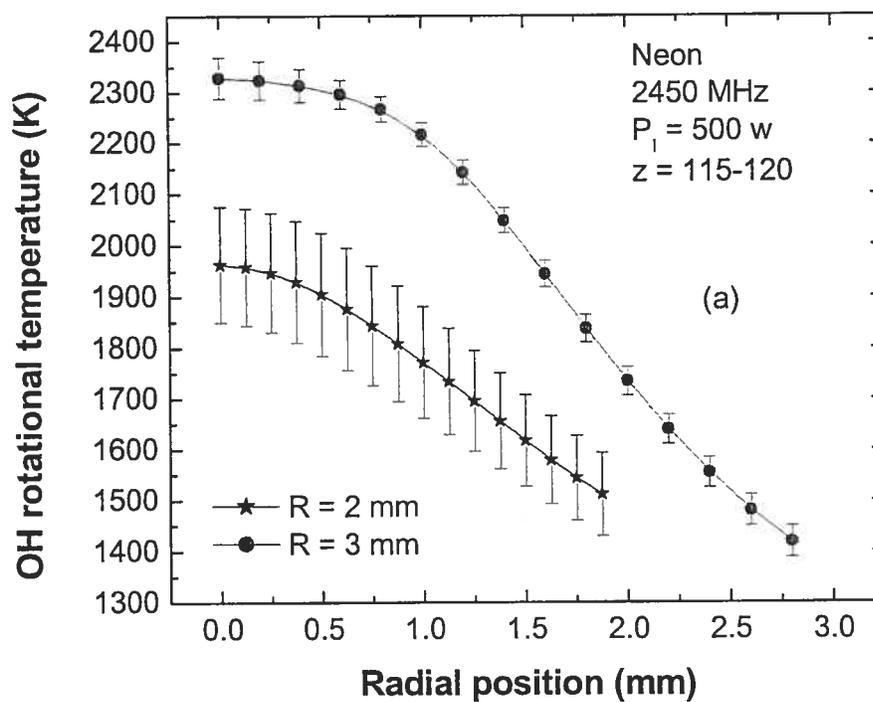


Figure 3-14: (a) Radial distribution of the OH-radical rotational temperature, assumed to correspond to gas temperature, at different microwave power levels in a neon discharge. Tube radius is 3 mm and the field frequency is 2450 MHz. (b) Same data as (a), but the temperature values have been normalized to their maximum value.



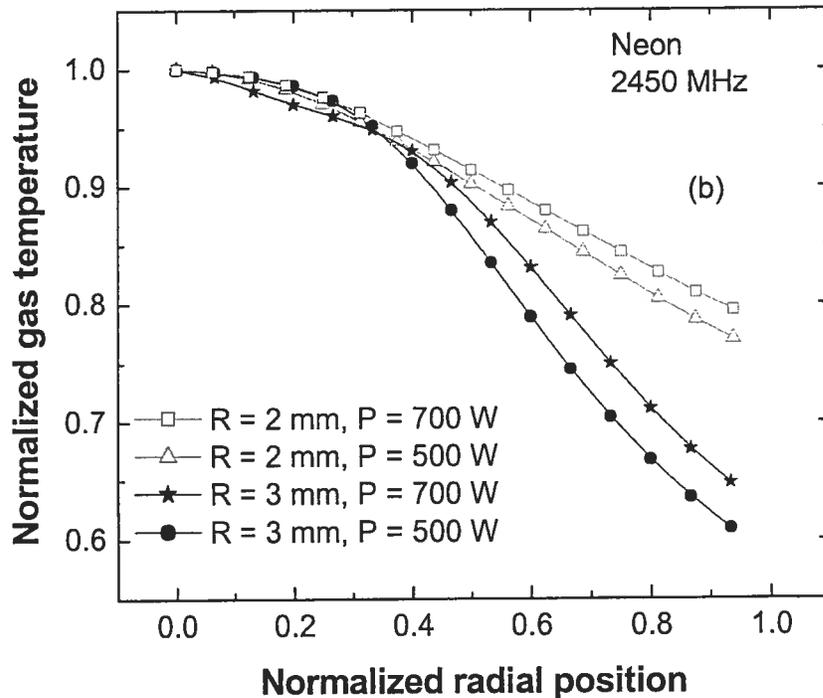


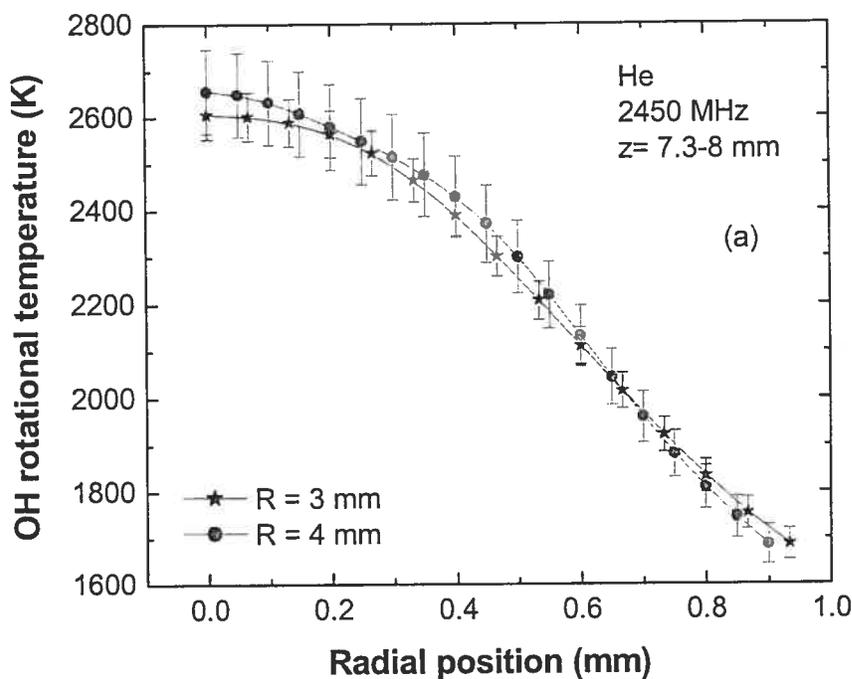
Figure 3-15 : (a) Radial distribution of the OH-radical rotational temperature in neon discharges of two different tube radii at 2450 MHz. (b) Same data as (a), but the temperature values have been normalized to their maximum value.

3.9.3 The case of helium discharges

In contrast to neon discharges, the radial distribution of the gas temperature in helium discharges does not vary much as the discharge tube radius is increased from 3 to 4 mm, as observed at two different axial positions [Figure 3-16(a) and Figure 3-16(b)]. In the case of $z = 8$ mm [Figure 3-16(a)], the gas temperature decreases from 2600 K at the axis to 1600 K close to the tube wall. Although the linear power density in the neon discharge is much smaller than that in the helium discharge ($L_{\text{Ne}} = 30$ W/cm, $L_{\text{He}} = 200$ W/cm), the measured gas temperatures are from 20 to 30% less only in the neon discharge. We attribute this to the fact that the neon discharge is contracted, in contrast to the helium discharge.

3.9.4 The case of nitrogen discharges

Figure 3-17(a) shows the radial distribution of the N_2^+ rotational temperature, assumed to correspond to gas temperature, in nitrogen discharges at different tube radii, at 2450 MHz. The gas temperature at the axis is about 5200 K for $R = 2$ and 3 mm, and 4500 K for $R = 6$ mm. The gas temperature for the above discharge tube radii is almost constant in the glow region, decreasing slightly toward the discharge tube wall. Abel inversion of the recorded N_2^+ rotational spectrum was restricted to the glow region of the discharge since, beyond that region, the intensity of this spectrum becomes too weak toward the wall, introducing too much noise in the process. Figure 3-17(b) illustrates this point by comparing a radial distribution of temperature with the radial profile of emission intensity of one of the lines (P24) of the N_2^+ spectrum used for determining this temperature distribution. Our gas temperature values are in good agreement with those of Hadidi *et al.*¹⁷ under similar experimental conditions.



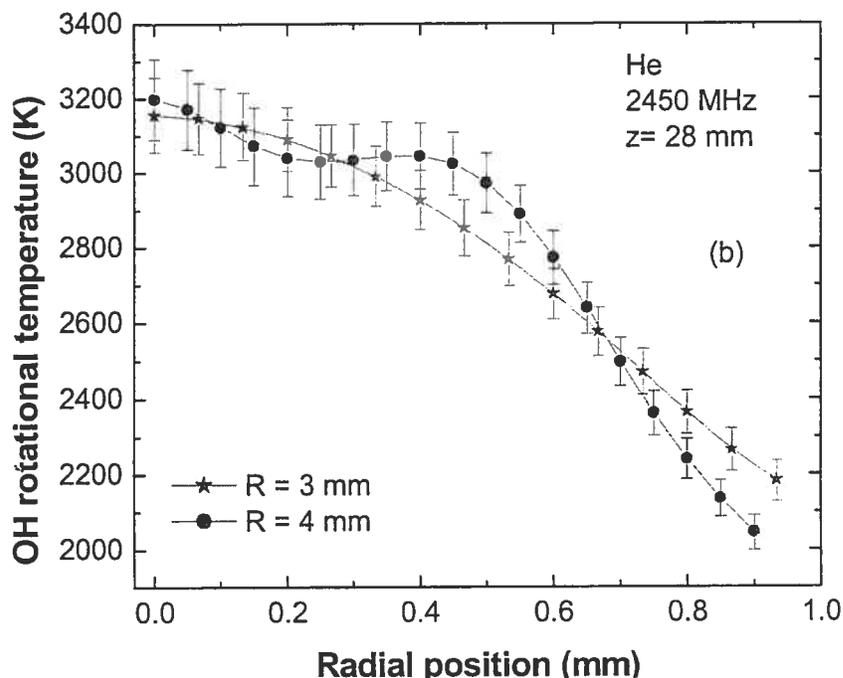
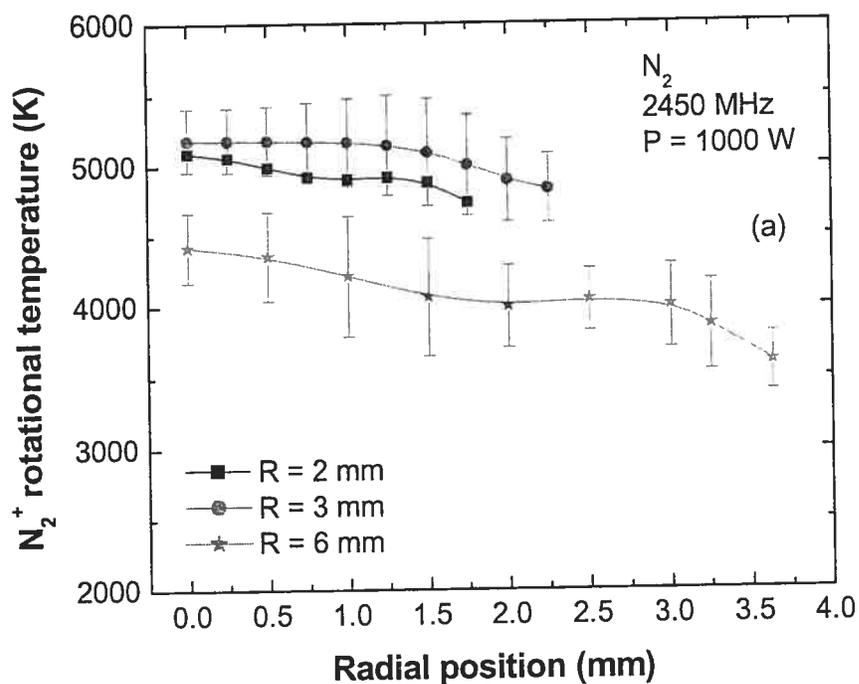


Figure 3-16 : Radial distribution of the OH-radical rotational temperature as a function of the normalized radial position in a helium discharge at 2450 MHz. (a) $z = 8$ mm and (b) $z = 28$ mm.

The fact that the gas temperature obtained with N_2 discharges is higher than in He discharges for comparable microwave power density led us to conclude that the N_2 plasma was eventually in a state close to thermodynamic equilibrium. This required measuring the electron density. For this purpose, we turned to the Stark broadening of the H_β line, which does not depend much on gas temperature. To this effect, we had to add a minimum of 1% H_2 in the N_2 gas because of the presence of N_2 vibrational lines at the location of the H_β line. This led to a decrease by $\approx 16\%$ of the column: we know that beyond 0.1% of added H_2 , the discharge column length starts to decrease, indicating that it is modified by the presence of hydrogen. Electron density was, in this way, estimated to range between 1×10^{13} and $4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ for a $R = 3$ mm discharge, which corresponds to a thermodynamic equilibrium temperature between 5700 and 6300 K.⁷¹ Experimentally, we find the gas temperature to be 5200 K close to the axis and, therefore, conclude that our nitrogen plasma is actually close to local thermodynamic equilibrium under

the present experimental conditions. In contrast, the measured charge density for the helium plasma is $8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, which would require an equilibrium temperature of 9900 K, whereas the measured gas temperature does not exceed 3500 K.



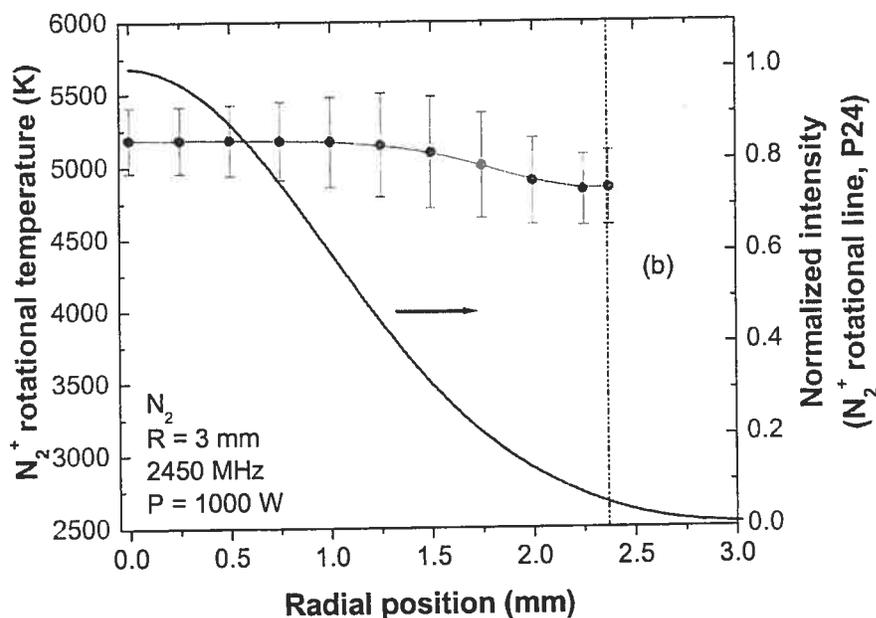


Figure 3-17 : (a) Radial variation of the N_2^+ rotational temperature for different tube radii in a nitrogen discharge at 2450 MHz. (b) Radial distribution of the N rotational temperature compared to the radial profile of the N_2^+ P24 emission line in nitrogen discharge for $R = 3$ mm at 2450 MHz.

3.10 Discussion

The main results of the present work are the elucidation of the influence of the field frequency (and the resulting skin effect) on filamentation, and of the role of the thermal conductivity of the discharge gas on the contraction of the discharge glow. In fact, the radius of the glow is determined by both the thermal conductivity of the gas and the skin effect.

The existence of a finite thermal conductivity κ leads to nonuniform heating and thus to a contracted discharge column. In a contracted column, a given absorbed power linear density is dissipated in a smaller radial cross-section than in a noncontracted discharge. The electron density is, therefore, higher in the contracted discharge and, thus, the plasma is more subjected to the skin effect. To further illustrate this point, consider the opposite case, that of the N_2 discharge. Its glow fills the whole tube diameter because the electron

density is not high enough to have the skin effect limiting its extent. Also, the nitrogen discharge fills the whole tube radius because its thermal conductivity is high enough to avoid nonuniform heating.

Table 3-V : Calculated gas thermal conductivity κ , under thermodynamic equilibrium at room temperature and at the measured gas temperature of the discharge.

Temperature (K)	$\kappa[10^{-2} \text{ (W/mK)}]$				
	He	N ₂	Ne	Ar	Kr
300	20.6	2.62	2.62	1.17	1
T _g	82-103	88.7-95	11.5-14.1	6.45	2.5

Since thermal conductivity is the key parameter in analyzing the contraction phenomenon, we consider Table 3-V, which shows calculated values of the thermal conductivity κ assuming thermodynamic equilibrium.⁷² Two sets of temperatures are considered: room temperature and the measured gas temperature in the discharges investigated. We see that the order of increasing κ values at room temperature is different than that observed at the actual discharge gas temperature: Ne and N₂ have approximately the same thermal conductivity at room temperature, but κ is six times higher in the nitrogen discharge. The fact that the value of κ in the nitrogen discharge actually produced becomes closer to the actual value in the helium discharge comes from the contribution, to total thermal conductivity, of the N atoms obtained from N₂ dissociation. Based on our measurements and on Table 3-V, we conclude that the higher the thermal conductivity at the operating gas temperature, the less contracted the discharge, as observed experimentally.

3.11 Conclusion

The phenomena of contraction and filamentation in hf discharges sustained at atmospheric pressure have been investigated experimentally in noble gases and in N₂ gas. In particular, the influence of the discharge tube diameter, the hf field frequency, and the nature of the gas have been

extensively documented thanks to the extreme flexibility in operating conditions of the surface-wave discharges.

The study has enabled us to show that nonuniform gas heating (through limited gas thermal conductivity) and skin effect (through field frequency and electron density) are the two main mechanisms driving the contraction and filamentation of the plasma, and limiting its diameter.

3.12 References

- ¹ M. Moisan, J. Hubert, J. Margot, and Z. Zakrzewski, in *Advanced Technologies Based on Wave and Beam Generated Plasmas*, edited by H. Schlüter and A. Shivarova (Kluwer, Oordrecht, 1999), p. 23.
- ² M. Moisan, J. Hubert, and R. Pantel, *Contrib. Plasma Phys.* **30**, 293 (1990).
- ³ M. Moisan, Z. Zakrzewski, R. Etemadi, and J. C. Rostaing, *J. Appl. Phys.* **83**, 5691 (1998).
- ⁴ M. D. Calzada, M. Moisan, A. Gamero, and A. Sola, *J. Appl. Phys.* **80**, 46 (1996).
- ⁵ M. D. Calzada, M. Sáez, and M. C. García, *J. Appl. Phys.* **88**, 34 (2000).
- ⁶ H. Nowakowska, Z. Zakrzewski, and M. Moisan, *J. Phys. D* **22**, 789 (1990).
- ⁷ H. Nowakowska, Z. Zakrzewski, M. Moisan, and M. Lubanski, *J. Phys. D* **31**, 1422 (1998).
- ⁸ J. Margot, *Phys. Plasmas* **8**, 2525 (2001).
- ⁹ I. Pérès, L. L. Alves, J. Margot, T. Sadi, C. M. Ferreira, K. C. Tran, and J. Hubert, *Plasma Chem. Plasma Process.* **19**, 467 (1999).

- ¹⁰ G. M. Petrov *et al.*, Plasma Chem. Plasma Process. **20**, 183 (2000).
- ¹¹ Yu. A. Lebedev, *J. Mosc. Phys. Soc.* **7**, 267 (1997).
- ¹² J. Hubert and R. Sing, *J. Phys. IV* **8**, Pr7-357 (1998).
- ¹³ J. Hubert, M. Moisan, and A. Ricard, *Spectrochim. Acta, Part B* **33**, 1 (1978).
- ¹⁴ M. Selby, R. Rezaaiyaan, and G. M. Hieftje, *Appl. Spectrosc.* **41**, 749 (1987).
- ¹⁵ M. Selby, R. Rezaaiyaan, and G. M. Hieftje, *Appl. Spectrosc.* **41**, 761 (1987).
- ¹⁶ M. Selby and G. M. Hieftje, *Spectrochim. Acta, Part B* **42**, 285 (1987).
- ¹⁷ K. Hadidi, P. P. Woskov, G. J. Flores, K. Green, and P. Thomas, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 4595 (1999).
- ¹⁸ P. P. Woskov, K. Hadidi, M. C. Borrás, P. Thomas, K. Green, and G. J. Flores, *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 489 (1999).
- ¹⁹ M. C. García, A. Rodero, A. Sola, and A. Gamero, *Spectrochim. Acta, Part B* **55**, 1733 (2000).
- ²⁰ J. Kudela, I. Odrobina, and M. Kando, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 4169 (1998).
- ²¹ N. D. Gibson, W. Kortshagen, and J. E. Lawler, *J. Appl. Phys.* **81**, 1087 (1997).
- ²² D. Beauchemin, J. Hubert, and M. Moisan, *Appl. Spectrosc.* **40**, 379 (1986).
- ²³ J. C. Rostaing, F. Bryselbout, M. Moisan, and J. C. Parent, *C. R. Acad. Sci. Ser. IV, Paris*, t. 1, 99 (2000).
- ²⁴ C. L. Hartz, J. W. Bevan, M. W. Jackson, and B. A. Wofford, *Environ. Sci. Technol.* **32**, 682 (1998).
- ²⁵ H. F. Windarto, T. Matsumoto, H. Akatsuka, and M. Susuki, *J. Nucl. Sci. Technol.* **37**, 787 (2000).
- ²⁶ M. Moisan, Y. Kabouzi, D. Kéroack, J. C. Rostaing, and D. Guérin, in *13th International Colloquium on Plasma Processes (CIP'01), Le Vide: Science, Technique et Applications*, 2001, pp. 133–136.

- ²⁷ M. Moisan and Z. Zakrzewski, J. Phys. D **24**, 1025 (1991).
- ²⁸ A. L. Vikharev, O. A. Ivanov, and A. L. Kolisko, Tech. Phys. Lett. **22**, 832 (1996).
- ²⁹ M. Moisan, E. Etemadi, and J. C. Rostaing, French Patent No. 2 762 748 (1998), European Patent No. EP 0 874 537 A1.
- ³⁰ C. Kenty, Phys. Rev. **126**, 1235 (1962).
- ³¹ J. T. Massey and S. M. Cannon, J. Appl. Phys. **36**, 361 (1965).
- ³² J. T. Massey, J. Appl. Phys. **36**, 373 (1965).
- ³³ N. Djermanova, D. Grozev, K. Kirov, K. Makasheva, A. Shivarova, and Ts. Tsvetkov, J. Appl. Phys. **86**, 738 (1999).
- ³⁴ Y. Kabouzi, M. D. Calzada, M. Moisan, I. Santiago, K. C. Tran, and C. Trassy, in 12th International Colloquium on Plasma Processes (CIP'99), 6–10 juin 1999, Antibes-Juan-les-Pins, France, Société Française du Vide (SFV), Le Vide: Science, Technique et Applications, Supplément No. 291, pp. 197–201 (ISSN 1266-0167).
- ³⁵ V. Yu. Baranov and K. N. Ul'yanov, Zh. Tekh. Fiz. **39**, 249 (1969) [Sov. Phys. Tech. Phys. **14**, 176 (1969)]; **39**, 259 (1969) [*ibid.* **14**, 183 (1969)].
- ³⁶ Yu. B. Golubovskii, A. K. Zinchenko, and Yu. M. Kagan, Zh. Tekh. Fiz. **47**, 1478 (1977) [Sov. Phys. Tech. Phys. **22**, 851 (1977)].
- ³⁷ Yu. B. Golubovskii and R. Sonneburg, Zh. Tekh. Fiz. **49**, 295 (1979) [Sov. Phys. Tech. Phys. **24**, 173 (1979)].
- ³⁸ A. A. Solov'ev, Fiz. Plazmy **8**, 1241 (1982) [Sov. J. Plasma Phys. **8**(6), 706 (1982)].
- ³⁹ E. I. Toader, J. Phys. D **28**, 75 (1995).
- ⁴⁰ D. B. Ogle and G. A. Woolsey, J. Phys. D **20**, 453 (1987).
- ⁴¹ A. V. Elets'kii and B. M. Smirnov, Zh. Tekh. Fiz. **40**, 1682 (1970) [Sov. Phys. Tech. Phys. **15**, 1308 (1971)].
- ⁴² K. N. Ul'yanov, Zh. Tekh. Fiz. **43**, 570 (1973) [Sov. Phys. Tech. Phys. **18**, 360 (1973)].
- ⁴³ G. L. Rogoff, Phys. Fluids **15**, 1931 (1972).
- ⁴⁴ P. K. Milsom, J. Phys. D **29**, 403 (1996).

- ⁴⁵ K. Nobata and M. Kando, *J. Appl. Phys.* **50**, 3956 (1979).
- ⁴⁶ E. F. Jeager, L. Oster, and A. V. Phelps, *Phys. Fluids* **19**, 819 (1976).
- ⁴⁷ G. M. Petrov and C. M. Ferreira, *Phys. Rev. E* **59**, 3571 (1999).
- ⁴⁸ Yu. B. Golubovskii and R. Lyagushchenko, *Zh. Tekh. Fiz.* **47**, 1852 (1977) [*Sov. Phys. Tech. Phys.* **22**, 1073 (1977)].
- ⁴⁹ Yu. B. Golubovskii and R. Sonneburg, *Zh. Tekh. Fiz.* **49**, 754 (1979) [*Sov. Phys. Tech. Phys.* **24**, 437 (1979)].
- ⁵⁰ Yu. B. Golubovskii and R. Sonneburg, *J. Phys. Colloq.* **40**, C7-155 (1979).
- ⁵¹ Yu. B. Golubovskii and R. Sonneburg, *Zh. Tekh. Fiz.* **49**, 302 (1979) [*Sov. Phys. Tech. Phys.* **24**, 177 (1979)].
- ⁵² Yu. B. Golubovskii, V. O. Nekuchaev, and E. B. Pelyukova, *Zh. Tekh. Fiz.* **66**, 43 (1996) [*Tech. Phys.* **41**, 254 (1996)].
- ⁵³ Yu. B. Golubovskii, V. O. Nekuchaev, and E. B. Pelyukova, *Zh. Tekh. Fiz.* **66**, 76 (1996) [*Tech. Phys.* **41**, 1011 (1996)].
- ⁵⁴ Yu. B. Golubovskii and R. Sonneburg, *Zh. Tekh. Fiz.* **50**, 2094 (1980) [*Sov. Phys. Tech. Phys.* **25**, 1220 (1980)].
- ⁵⁵ M. I. Boulos, P. Fauchais, and E. Pfender, *Thermal Plasmas. Fundamentals and Applications* (Plenum, New York, 1994).
- ⁵⁶ L. L. Alves, G. Gousset, and C. M. Ferreira, *J. Phys. D* **25**, 1713 (1992).
- ⁵⁷ W. Elenbaas, *The High Pressure Mercury Vapor Discharge* (North-Holland, Amsterdam, 1951).
- ⁵⁸ U. Kortshagen, H. Schlüter, and A. V. Maximov, *Phys. Scr.* **46**, 450 (1992).
- ⁵⁹ A. V. Maximov and H. Schlüter, *Phys. Scr.* **60**, 556 (1999).
- ⁶⁰ M. Moisan, and J. Pelletier, *Microwave Excited Plasmas* (Elsevier, New York, 1992).
- ⁶¹ PhD dissertation, J. R. Rogers, *Properties of steady state, high pressure, argon microwave discharges* (Department of Electrical Engineering, Michigan State University, East Lansing, 1982).
- ⁶² O. H. Nestor and H. N. Olsen, *SIAM Rev.* **2**, 200 (1960).
- ⁶³ C. M. Ferreira and Loureiro, *J. Phys. D* **16**, 2471 (1983).

- ⁶⁴ K. C. Tran, C. Lauzon, R. Sing, and J. Hubert, J. Anal. At. Spectrom. **13**, 507 (1998).
- ⁶⁵ M. A. Biondi, in *Principles of Laser Plasmas*, edited by George Bekefi (Wiley-Interscience, New York, 1976), p. 125.
- ⁶⁶ P. Kepple and H. R. Griem, Phys. Rev. **173**, 317 (1968).
- ⁶⁷ Z. Zakrzewski, J. Phys. D **16**, 171 (1983).
- ⁶⁸ G. H. Dieke and H. M. Crosswhite, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. **2**, 97 (1962).
- ⁶⁹ M. H. Abdellah and J. M. Mermet, Spectrochim. Acta, Part B **37**, 391 (1981).
- ⁷⁰ Van D. Coster and H. H. Brons, Z. Phys. **73**, 747 (1932).
- ⁷¹ E. S. Lamar, A. M. Stone, and K. T. Compton, Phys. Rev. **55**, 1235 (1939).
- ⁷² B. Pateyron, M. F. Elchinger, G. Delluc, and J. Auberton, *ADEP-Banque de données de l'Université et du CNRS*, édition Direction des Bibliothèques des Musées et de l'Information Scientifique et Technique (1986).

Chapitre 4

Phénomènes de contraction et de filamentation dans les décharges micro-ondes à la pression atmosphérique en régime impulsif

Nous avons présenté et discuté au chapitre précédent les phénomènes de contraction et de filamentation dans le cas des décharges micro-ondes entretenues à la pression atmosphérique en régime de puissance continu. Nous avons montré que la contraction de ces décharges est essentiellement due au chauffage inhomogène du gaz (gradient de la température du gaz) et que le degré de cette contraction diminue lorsque la conductivité thermique du gaz croît. Dans ce chapitre, nous allons examiner ces mêmes phénomènes dans le cas d'une décharge soumise à un régime de puissance impulsif. Nous montrerons qu'il est possible d'agir sur la structure de la décharge en modulant la puissance micro-ondes incidente. Nous verrons qu'il est possible

d'entretenir des décharges filamenteuses, contractées ou diffuses, d'une part, en modifiant la forme du signal de la puissance incidente et, d'autre part, en variant sa pulsation. Nous mettrons en évidence le rôle du chauffage du gaz et du transport de chaleur par conduction thermique durant la phase de formation de la décharge pulsée.

4.1 Introduction

Les études réalisées sur les décharges micro-ondes à haute pression ($p > 100$ torr) sont, pour la plupart, effectuées en régime de puissance continu, i.e., lorsque la décharge atteint un état stationnaire. Dans ce cas, la densité minimum de puissance dans le plasma est déterminée par les conditions opératoires (pression, fréquence micro-ondes et diamètre du tube à décharge) comprenant également la nature du gaz. À haute pression, plus la densité de puissance est élevée, plus le gaz est chaud et, par conséquent, plus la décharge peut être affectée par la contraction. L'idée d'entretenir une décharge électrique avec une faible densité de puissance mène aux décharges à barrière diélectrique (DBD) et à effet couronne qui sont des décharges pulsées. Dans ces décharges, la densité de courant est moindre et permet d'éviter le passage au régime d'arc. Lorsque le courant ou la puissance est transmis(e) au plasma sur une courte période (durée de l'impulsion), la densité et la température électronique croissent rapidement sans qu'il n'y ait chauffage du gaz. Dans les DBD par exemple, la température du gaz est, généralement, faible (300-500 K) alors que la température électronique peut atteindre environ 7 eV. Bien que la densité électronique dans ces plasmas soit en moyenne (sur toute la durée de l'impulsion) faible, plus faible que dans les décharges micro-ondes par exemple, la température électronique est suffisamment élevée pour permettre une excitation efficace des états métastables. Ces états métastables peuvent avoir des durées de vie relativement longues par rapport à la période de pulsation et constituent ainsi un réservoir d'énergie entre deux impulsions.

Du point de vue de notre étude de la contraction radiale des décharges micro-ondes, une diminution de la densité de puissance s'accompagne *a priori* d'une diminution de la température du gaz et permet, par conséquent, d'amoinrir l'effet du chauffage non uniforme, donc de la contraction de la décharge. De ce fait, il serait intéressant d'examiner cet effet sur nos décharges d'autant plus que très peu d'études expérimentales de la contraction des décharges micro-ondes en régime impulsionnel ont été réalisées à la pression atmosphérique.

Par ailleurs, ces décharges pulsées manifestent certains avantages par rapport à leur fonctionnement en régime de puissance continu et peuvent être mis à profit dans plusieurs applications comme, par exemple, dans le domaine de l'éclairage où les raies spectrales sont alors plus intenses pour des conditions opératoires similaires.^{1,2} Ces décharges peuvent être avantageusement utilisées aussi comme source d'hydrogène atomique pour le dépôt de couches minces de diamant synthétique comme l'ont montré Rousseau *et al.*³

4.2 Revue bibliographique des décharges micro-ondes à onde de surface en régime impulsionnel

Dans cette section, nous allons, brièvement, recenser les principales caractéristiques connues des décharges micro-ondes à onde de surface entretenues en régime impulsionnel. La formation de ces décharges diffère de celle des décharges micro-ondes en général, notamment par l'apparition du phénomène de réflexion de l'onde de surface sur le front d'ionisation. Toutefois, il serait difficile d'extrapoler ces résultats et conclusions aux cas des décharges entretenues à la pression atmosphérique, puisque la plupart de ces études traitent des plasmas d'onde de surface entretenus à pression intermédiaire (1-100 torr).

4.2.1 Formation et stabilisation de la décharge en régime d'impulsion

Dans une décharge à l'état stationnaire, la puissance absorbée en moyenne par électron, θ ,⁶⁰ la température et la densité électronique sont déterminées par les équations de bilan d'énergie et de conservation des particules chargées. L'intensité du champ électrique en chaque point de la décharge s'ajuste de sorte à maintenir un apport d'énergie nécessaire pour compenser les pertes de particules chargées. Ceci se traduit en régime de diffusion, dans une décharge HF par exemple, par une loi de similitude entre θ/p et le produit pR .⁵

En régime impulsionnel, à cause des différences entre les temps caractéristiques de variation de la densité électronique et des différentes températures, les relations de bilan d'énergie et de conservation des particules chargées ne sont plus satisfaites en chaque instant de la période de pulsation. La formation et la stabilisation de la décharge passe par différents stades et, comparativement au régime stationnaire, est plus complexe à modéliser.⁶

4.2.1.1 Évolution temporelle du front d'ionisation

Initialement le champ de haute fréquence est appliqué au niveau de l'interstice de lancement. Une fois que son intensité est suffisamment élevée pour produire l'ionisation du gaz, un plasma apparaît à l'intérieur du tube à décharge de part et d'autre de l'interstice de lancement. L'onde de surface se propage alors de ce point et entretient le plasma (qui lui sert de milieu de propagation) jusqu'à la position le long de l'axe du tube où sa puissance diminue de sorte que la densité électronique devient inférieure à celle de la densité critique n_c , en dessous de laquelle l'onde ne peut se propager. Cette position axiale correspond à celle d'un front d'ionisation, lequel se propage à partir de l'applicateur de champ et représente la frontière physique entre le plasma et le gaz non ionisé.

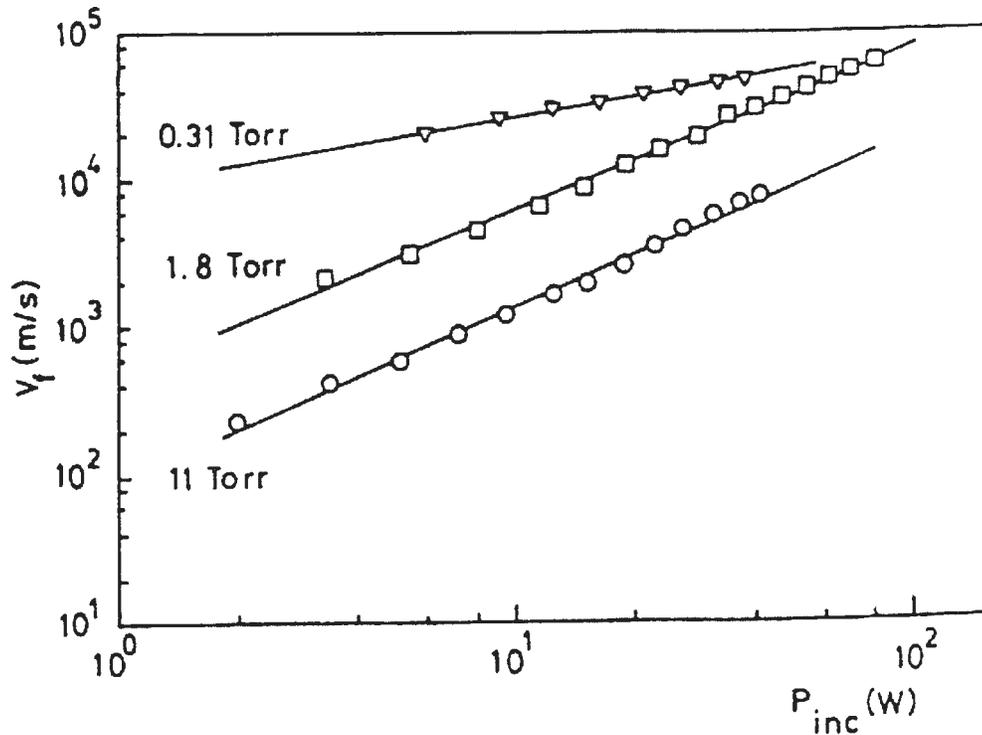


Figure 4-1 : Évolution du front d'ionisation de l'onde de surface en fonction de la puissance incidente, dans un plasma d'argon ($R = 2.5$ mm) à trois valeurs de la pression.⁷

Il a été montré⁷ expérimentalement que la vitesse de progression du front d'ionisation croît en fonction de la puissance micro-ondes, et diminue lorsque la fréquence de collision électron-neutre et le diamètre du tube à décharge augmentent. Son expression peut s'écrire (en m/s) de façon empirique comme :⁷

$$V_f(z) = V_1 [P_{inc}(z)]^M, \quad (4.1)$$

où P_{inc} est la puissance en watt, V_1 et M sont des paramètres ajustables qui ne dépendent que de la pression (fréquence de collision électron-neutre) et du rayon du tube à décharge pour une fréquence donnée de l'onde de surface. En accord avec le fait que le flux de puissance de l'onde de surface diminue en s'éloignant du lanceur d'onde, les mêmes auteurs ont noté que la vitesse de propagation du front d'ionisation est plus grande près du lanceur d'onde, diminuant vers la fin de colonne, où la vitesse du front tend vers zéro. La

Figure 4-1 montre l'évolution de la vitesse du front en fonction de la puissance, dans un plasma d'argon pour différentes valeurs de pression.

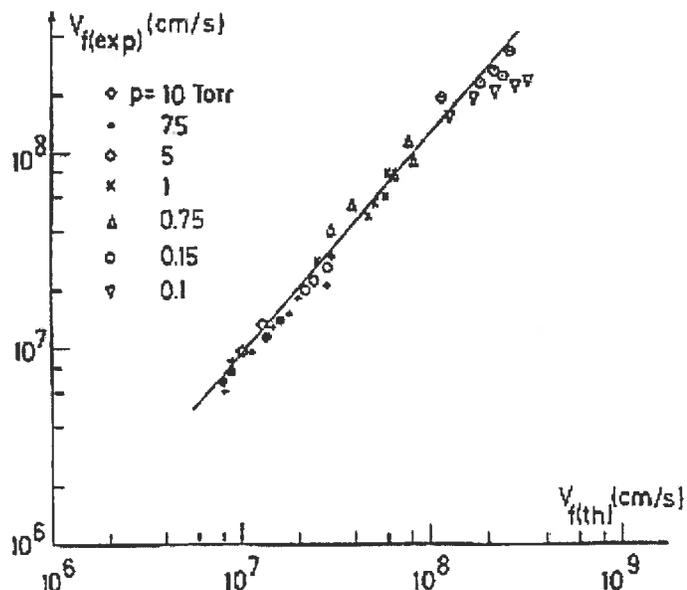


Figure 4-2 : Comparaison entre la vitesse mesurée du front de propagation dans une décharge d'argon et celle calculée à partir de l'expression (4.2).⁸

Bloyet *et al.*⁸ ont proposé un modèle décrivant la progression du front d'ionisation dans une décharge micro-ondes à onde de surface. Ce modèle suppose l'existence d'un gradient de champ électrique dû à la présence de l'onde de surface à la frontière plasma-gaz. La force pondéro-motrice engendrée par ce gradient de champ a pour effet d'accélérer, entre deux collisions, les électrons au-delà de la région du plasma. Par sa propagation le long de l'axe du tube, l'onde de surface crée un champ HF qui transfère continuellement de l'énergie aux électrons qui, à leur tour, vont ioniser le gaz causant ainsi l'avancée du front d'ionisation dont la vitesse axiale s'exprime comme :⁸

$$V_f = \frac{1}{2} \left(\frac{e^2}{m^2 \omega} \right) t_c \nabla(E^2), \quad (4.2)$$

où t_c est le temps moyen entre deux collisions successives des électrons avec les atomes ou les molécules du gaz et e et m sont respectivement la charge

élémentaire et la masse de l'électron et ω est la pulsation du champ micro-ondes. À la différence de (4.1), l'équation (4.2) correspond à un modèle qui décrit l'évolution du front d'ionisation par la présence d'un gradient de l'intensité du champ électrique à la frontière plasma-gaz.

L'équation (4.2), comme (4.1), prédit une décroissance de la vitesse du front d'ionisation avec la pression (ou la fréquence de collision) et son augmentation en fonction de la puissance micro-ondes incidente pour un diamètre du tube à décharge et une fréquence de l'onde de surface donnés. Rappelons, par ailleurs, que l'équation (4.2) n'est valable que pour un plasma collisionnel ($\nu > \omega$). D'ailleurs, l'examen de la Figure 4-2 montre bien que les points de la courbe représentant la vitesse du front d'ionisation à faible pression (0.1 torr, régime de pression où $\nu < \omega$) ne s'alignent pas sur la droite.

Récemment, Himmel *et al.*⁶ ont proposé une relation exprimant la vitesse de propagation du front d'ionisation d'un plasma d'argon en fonction des paramètres de la décharge à faible pression. La propagation du front d'ionisation est induite, dans leur modèle, par un gradient de diffusion des électrons. En régime de diffusion ambipolaire, la vitesse du front s'exprime alors :

$$V_f = \sqrt{D_a \nu_i} \simeq \frac{\tilde{\theta}}{U} \left(\frac{2 m_e \tilde{n}_e v_e}{3 m_i \tilde{\alpha} \nu_m n_c} \right)^{1/2}, \quad (4.3)$$

où D_a est le coefficient de diffusion ambipolaire et ν_i est la fréquence d'ionisation dans la région du front d'ionisation. Les quantités marquées d'un tilde réfèrent aux sections stabilisées du plasma et qui sont voisines du front d'ionisation. La constante U vaut 11.6 eV,³ α est l'atténuation de l'onde de surface le long de la colonne de plasma, ν_m est la fréquence de collision ion-neutre, n_c la densité critique et v_e la vitesse de dérive des électrons.

³ Aucune indication sur l'origine physique de cette constante n'a été fournie.

Considérant que⁴ $\tilde{n}_e / \tilde{\alpha} \sim z^2$, nous obtenons $V_f \sim z$. La Figure 4-3 représente l'évolution de la vitesse du front d'ionisation en fonction de la pression pour une décharge d'argon. Comme nous nous y attendons, ce modèle (équation (4.3)) rend mieux compte des valeurs de la vitesse de propagation du front aux faibles pressions que celui de Bloyet *et al.*⁸

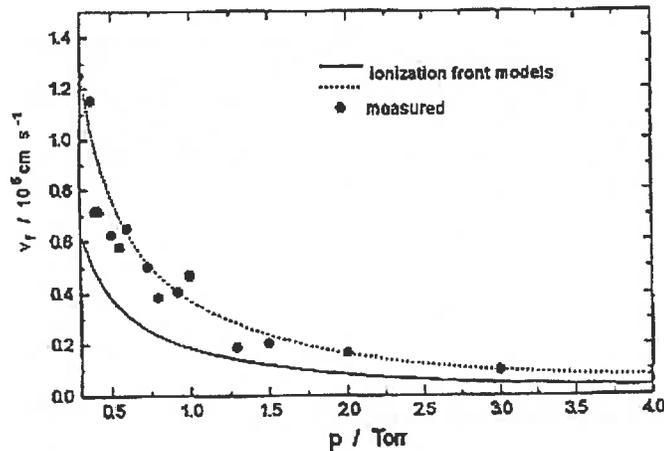


Figure 4-3 : Comparaison entre la vitesse mesurée du front de propagation et celle calculée à partir de l'expression (4.3) en fonction de la pression dans une décharge d'argon ($R = 5 \text{ mm}$ et $z = 10 \text{ cm}$).⁶

Bien qu'il existe différents modèles décrivant la propagation du front d'ionisation pour les deux régimes de pression ($\nu < \omega$ et $\nu > \omega$), la compréhension des mécanismes ainsi qu'une description unifiée sont loin d'être satisfaisantes.¹⁰

4.2.1.2 Stabilisation de la densité électronique dans une décharge d'onde de surface en régime impulsionnel

En régime stationnaire, la densité électronique décroît, le long de l'axe, linéairement de l'excitateur vers la fin de colonne. Ce phénomène est intrinsèque aux plasmas produits par une onde progressive (par exemple une onde de surface) et est relié à leurs propriétés de dispersion. Au cours de sa

⁴ En régime de diffusion ambipolaire dans un plasma d'onde de surface, nous pouvons montrer l'expression suivante :⁹ $\frac{dn_e}{dz} = -\alpha n_e \equiv \text{const}$.

propagation le long de la colonne de plasma, l'onde de surface lui cède au fur et à mesure une partie de son flux de puissance jusqu'au point où la densité électronique décroît en dessous de la valeur critique n_c .

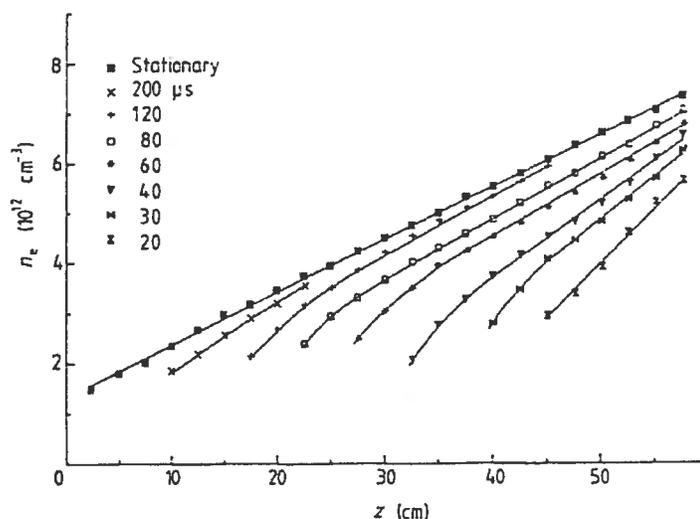


Figure 4-4 : Variation axiale de la densité électronique dans une décharge d'argon à 1.8 Torr, à des durées successives de mesure à partir du début de l'impulsion ($z = 0$, représente la fin de colonne, $R = 4.5$ mm).¹¹

Gamero *et al.*¹¹ ont montré qu'en dehors de la région voisine au front d'ionisation, l'évolution axiale de la densité électronique en régime impulsionnel est similaire à celle du régime continu. La Figure 4-4 présente l'évolution axiale de n_e à des temps successifs, en prenant comme origine des temps le début de l'impulsion. Nous observons, en excluant la région immédiate du front d'ionisation où la densité croît très rapidement, que l'évolution axiale de n_e est linéaire et cela même durant les premiers instants de la formation de la décharge. La Figure 4-5 présente l'évolution temporelle de la densité électronique à différentes positions axiales. Nous observons qu'une fois que le front d'ionisation a atteint une position axiale donnée, la densité électronique se met à croître très rapidement durant les premiers instants avant de se stabiliser asymptotiquement à sa valeur stationnaire. Toutefois, ce temps de stabilisation de la densité électronique croît avec la pression.¹¹

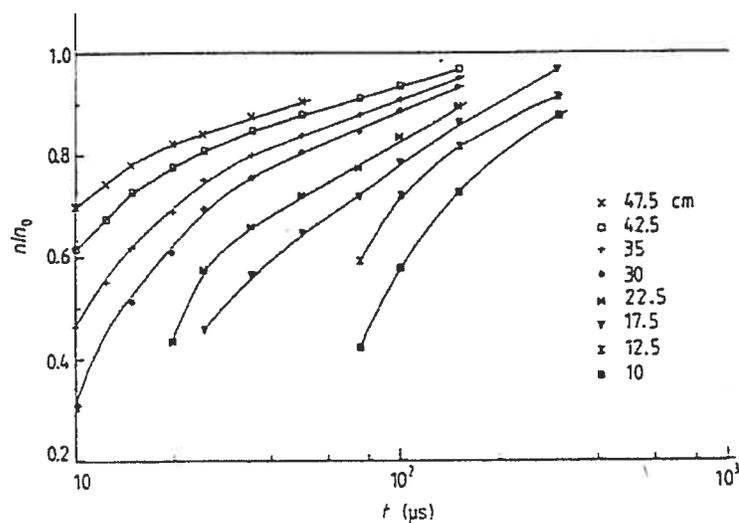


Figure 4-5 : Évolution temporelle de la densité électronique à différentes positions axiales z (indiquées sur le graphique, $R = 2.5$ mm) de la fin de colonne, dans une décharge d'argon à 2 Torr.¹¹

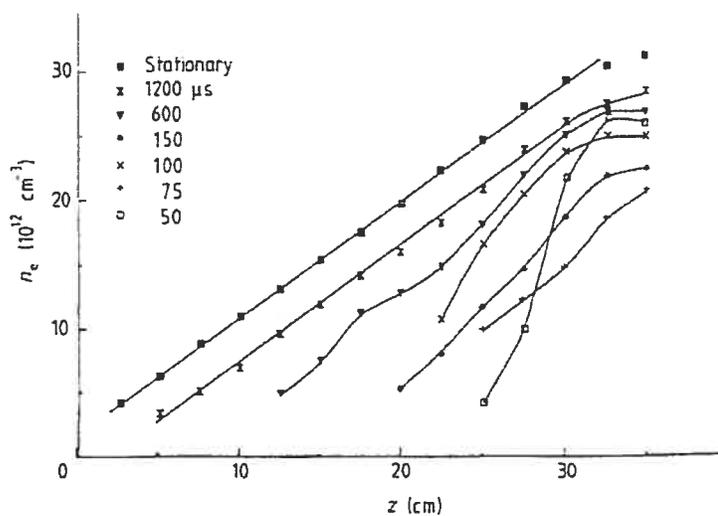


Figure 4-6 : Évolution axiale de la densité électronique prise à des intervalles de temps successifs après le début de l'impulsion de la puissance micro-ondes, dans un plasma d'argon à 31 torr ($R = 2.5$ mm).¹¹

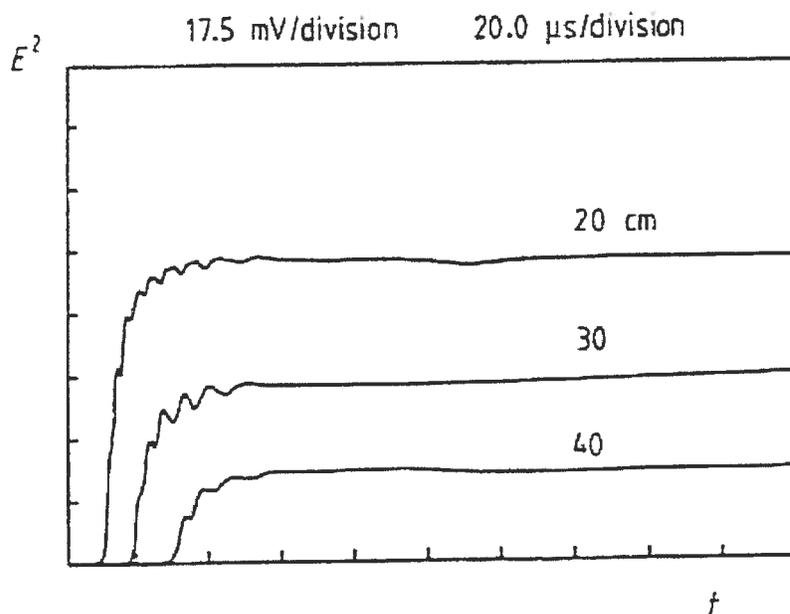


Figure 4-7 : Évolution de l'intensité du champ électrique à différentes positions axiales, dans un plasma d'argon à 0.8 torr ($R = 4.5$ mm). Nous remarquons que c'est seulement lorsque E^2 atteint sa valeur constante qu'il n'y a plus (ou peu) d'onde réfléchie sur le front d'ionisation.^{7,12}

Par ailleurs, la même étude¹¹ révèle que la présence de réflexion de l'onde de surface sur le front d'ionisation (phénomène que nous décrirons plus en détail dans la section suivante) peut perturber la stabilisation de la densité électronique. En effet, nous observons sur la Figure 4-6, qu'en présence de l'onde stationnaire (voir Figure 4-7), le profil axial de la densité présente des oscillations durant les premiers instants de la formation de la décharge. Ces mêmes auteurs¹¹ ont montré que la perturbation de la densité électronique par le phénomène de réflexion, qui est négligeable à basse pression ($p < 10$ torr, voir Figure 4-4), s'accroît au fur et à mesure que la pression augmente.

4.2.2 Phénomène de réflexion de l'onde sur le front d'ionisation

Lorsque la puissance est transmise au plasma de façon pulsée ou discontinue, nous pouvons observer une réflexion de l'onde de surface dans les

premiers instants de l'impulsion, réflexion qui a lieu sur le front d'ionisation. Ce phénomène a fait l'objet de plusieurs publications.^{1,6,7,11-14} En utilisant un dispositif d'imagerie optique extrêmement rapide (streak CCD), Kudela *et al.*¹ ont caractérisé la formation d'une colonne de plasma à onde de surface dans du xénon à pression intermédiaire (10 torr) et à forte pression (100 torr), correspondant respectivement à un état diffus et contracté de la décharge. Leurs résultats montrent que lorsque le front d'ionisation se propage (et que la colonne de plasma prend forme) il est précédé, en amont, par plusieurs régions au contraste clair puis sombre qui représentent les minima et maxima de l'intensité lumineuse émise par le plasma. Une modulation de lumière de ce type dans une colonne de plasma à onde de surface avait antérieurement été mise en évidence par Rakem *et al.*¹³ lors de l'étude de l'évolution d'une onde stationnaire produite par réflexion d'une onde électromagnétique de surface sur une plaque métallique placée perpendiculairement au tube à décharge. Ces auteurs avaient montré que la distribution axiale de l'intensité lumineuse coïncidait avec celle de l'intensité du champ électromagnétique de l'onde stationnaire ainsi formée. Dans le cas de l'expérience de Kudela,¹ la modulation de l'intensité lumineuse est causée par la réflexion de l'onde de surface sur le front d'ionisation de la décharge. La vitesse du front d'ionisation étant beaucoup plus faible que la vitesse de groupe de l'onde de surface ($\sim 10^8$ m/s), l'onde, plus rapide, venant du lanceur se trouve réfléchi au niveau du front d'ionisation. Les ondes réfléchi et incidente créent, par interférence, en chaque point de la zone de réflexion le long de la colonne, une modulation de l'amplitude du champ électrique total dont l'intensité dépend de la puissance de l'onde incidente. L'onde réfléchi n'ayant pas la même intensité que l'onde incidente, l'onde stationnaire résultante n'est pas pure.

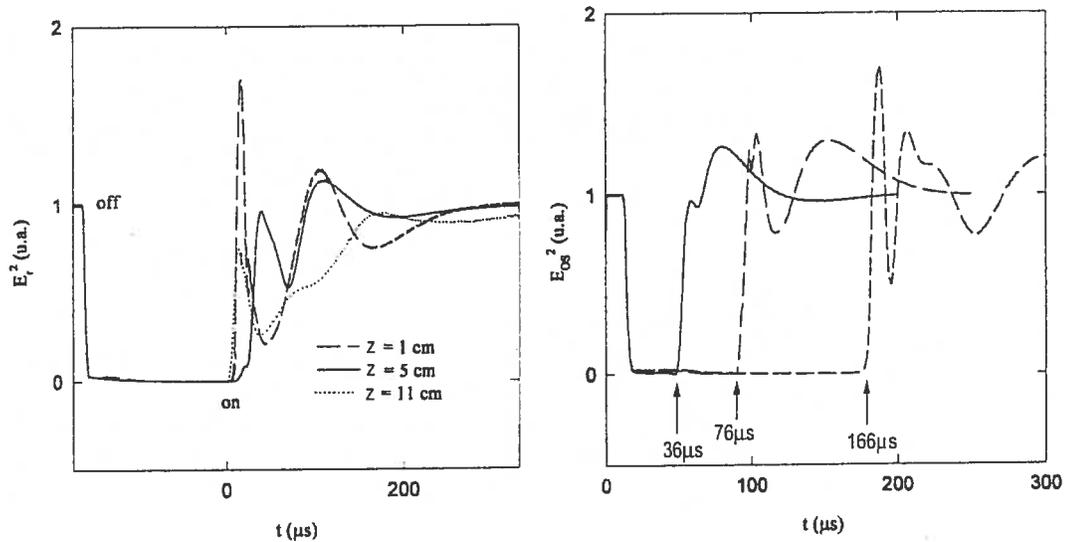


Figure 4-8 : Oscillation de l'intensité du champ électrique a) à différentes positions le long de la colonne de plasma, et b) suivant trois valeurs de période d'arrêt de la puissance : 36, 76 et 166 μ s.¹⁴

La Figure 4-8(a) montre l'évolution de l'intensité du champ électrique, dans un POS d'argon à la pression atmosphérique, durant les premiers instants de l'impulsion : nous constatons que l'intensité du champ électrique présente une série d'oscillations dès que la puissance est transmise au plasma, puis ces oscillations s'atténuent au bout de 200 μ s pour une période totale de l'impulsion de 10 ms. Les oscillations du champ sont beaucoup plus grandes en fin de colonne qu'en début de colonne (près de l'excitateur), comme nous pouvons l'observer sur la Figure 4-8(a) : l'onde réfléchie s'atténue rapidement alors qu'elle se dirige vers l'excitateur.

La Figure 4-8(b) montre, pour une fréquence d'impulsion fixe, l'évolution de l'intensité du champ électrique en fonction du temps d'arrêt de la puissance à 1 cm de la fin de colonne. Nous remarquons que plus la durée de coupure de puissance est longue plus le champ électrique présente des oscillations. Nous pensons que ceci est dû au fait qu'entre deux impulsions successives, la densité électronique chute de manière plus significative lorsque nous augmentons le temps d'arrêt de la puissance incidente.

4.3 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental que nous avons utilisé dans notre étude est schématisé sur la Figure 4-9. Il comprend un générateur micro-ondes, un générateur de fonctions, le dispositif d'imagerie et le spectromètre à réseau. Le générateur de fonctions peut fournir un signal suivant une forme en créneaux (carrée), sinusoïdale ou triangulaire dont la fréquence peut varier entre 1 Hz et 10 kHz. Celui-ci pilote l'entrée de l'alimentation du générateur micro-ondes, ce qui permet de moduler le signal de puissance micro-ondes.

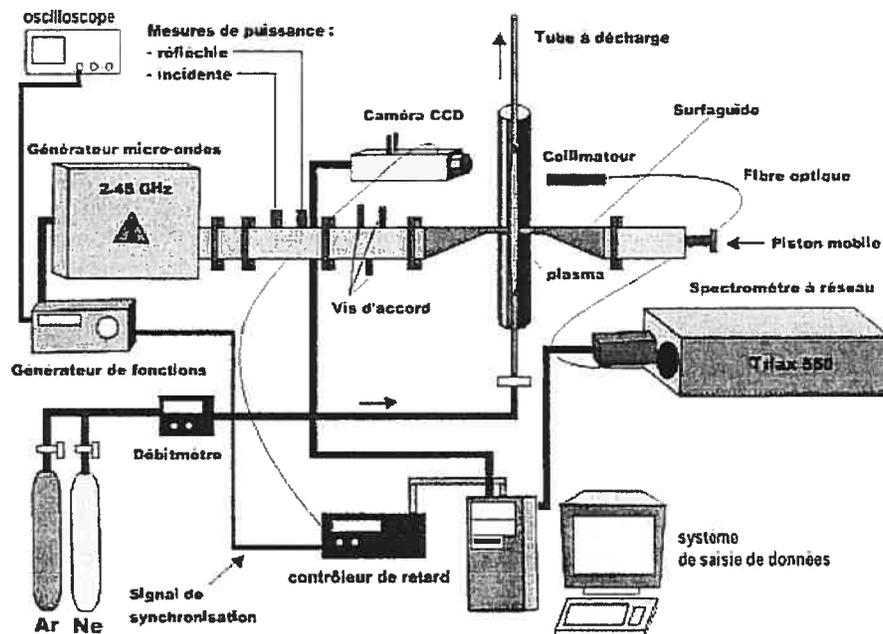


Figure 4-9 : Représentation schématique du dispositif expérimental.

La Figure 4-10 présente la forme de la puissance incidente mesurée à partir de la ligne bidirectionnelle lorsque nous appliquons une tension sinusoïdale en entrée du générateur micro-ondes. La valeur crête-à-crête de la puissance incidente est de 900 W, alors que sa valeur moyenne est de 350-400 W soit 50% de la valeur de la puissance crête appliquée à l'excitateur. Pour que le plasma reste allumé entre deux impulsions successives, nous devons

maintenir continuellement un niveau de puissance non nul dite puissance de veille. Dans la majorité de nos expériences, cette puissance était d'environ 40 W.

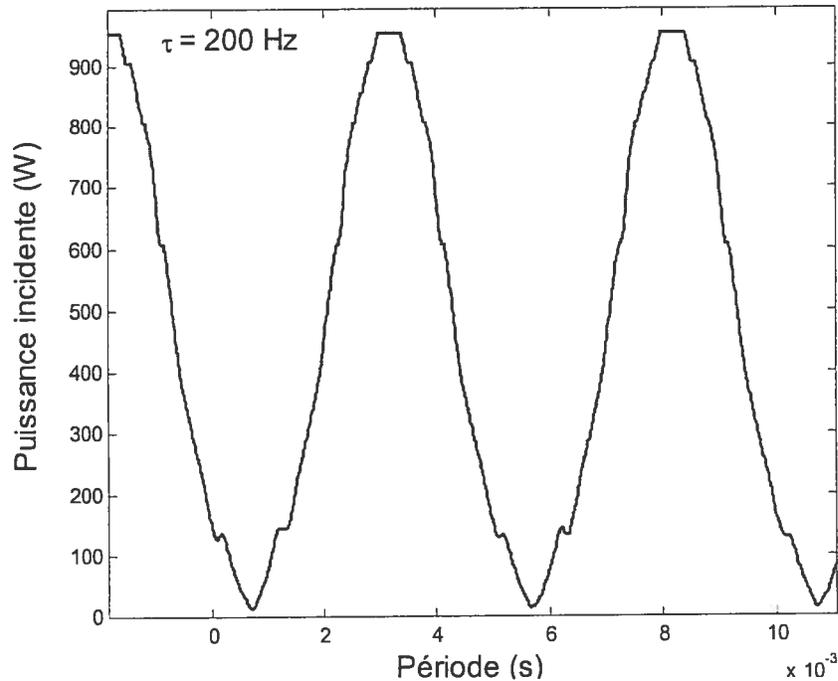


Figure 4-10 : Signal mesuré sur la ligne bidirectionnelle montrant, à titre d'exemple, la modulation sinusoïdale de la puissance incidente.

Le temps de montée du signal à la sortie du générateur micro-ondes employé (Gerling, 2450 MHz) est de 200 μs . Ainsi, lorsque le signal est de forme carrée, la limite supérieure en fréquence est de 500 Hz. C'est pour cette raison que nous avons, dans la majorité de nos expériences, utilisé un signal de forme sinusoïdale, forme plus fidèlement reproduite par le générateur micro-ondes et qui nous permet d'explorer des fréquences plus élevées (jusqu'à 6 kHz).

4.3.1 Dispositif d'imagerie optique à résolution temporelle

Le système utilisé est composé d'une caméra à transfert de charges dite CCD (Charge Coupled Device) déclenchée par une ligne à retard variable.

Cette caméra est composée d'une matrice de 256 par 1024 pixels, chaque pixel possédant une dimension de $26\ \mu\text{m} \times 26\ \mu\text{m}$. La matrice de CCD est précédée d'un étage d'amplification permettant de mesurer de très faibles signaux, comme il est requis dans la présente étude. Afin d'améliorer les performances de la caméra, celle-ci est refroidie par effet thermo-électrique, notamment pour augmenter le rapport signal-sur-bruit.

La ligne à retard ajustable permet de fixer l'instant de prise d'image par rapport au signal de synchronisation venant du générateur de fonctions, défini comme étant l'origine des temps. Ce système permet d'avoir une fenêtre de prise d'image minimale de l'ordre de la nanoseconde, temps largement suffisant pour figer l'image de nos plasmas, compte tenu des caractéristiques de la décharge pulsée que nous étudions. Le signal de synchronisation venant du générateur de fonctions est envoyé à un boîtier de commande relié au générateur de retard et au système d'acquisition constitué par un ordinateur.

4.4 Résultats

Nous verrons, dans cette section, qu'il est possible d'obtenir des décharges qui sont plus ou moins contractées ou complètement filamenteuses en changeant à la fois la fréquence et la forme de l'impulsion. Nous tenterons d'interpréter les différents résultats obtenus en termes de chauffage du gaz et d'effet de peau. Cependant, nous ne sommes pas en mesure, en l'état actuel de notre compréhension, de donner des interprétations détaillées des phénomènes observés. Par ailleurs, avant de présenter ces résultats, nous allons estimer les constantes de temps caractéristiques de relaxation de phénomènes tels le chauffage du gaz et la conduction de chaleur afin de les comparer, par la suite, à la période de répétition du signal.

4.4.1 Échelles de temps

Chaque processus physique qui a lieu dans le volume de la décharge possède une constante de temps, appelée temps de relaxation, au-delà de laquelle le processus atteint un état stationnaire. Dans la majorité des processus collisionnels électroniques, tels l'excitation ou l'ionisation des atomes et des molécules, le temps de relaxation est très court comparativement au temps de relaxation des processus impliquant un transport de particules ou d'énergie. Lorsque nous utilisons un plasma en régime impulsionnel, il est intéressant de comparer la durée de l'impulsion aux différentes constantes de temps des processus qui ont lieu dans la décharge. Par exemple, si nous désirons réduire le chauffage du gaz de décharge en fonctionnant en régime impulsionnel, il faut s'assurer que la durée de l'impulsion soit inférieure au temps de relaxation de chauffage du gaz par collisions élastiques. Cette constante de temps, suivant le gaz utilisé, varie entre 10^{-3} et 10^{-2} s.¹⁵ Par conséquent, nous devons utiliser, dans ce cas, une impulsion d'une durée inférieure à la milliseconde.

Les principaux processus qui nous intéressent dans le cadre de cette étude sont : *i*) la perte de particules chargées par recombinaison dissociative, *ii*) le chauffage du gaz et *iii*) la conduction de chaleur. Dans la suite, nous allons calculer l'ordre de grandeur de chacun de ces processus.

4.4.1.1 Recombinaison dissociative

La perte de particules chargées dans les plasmas entretenus à la pression atmosphérique se fait principalement par recombinaison dissociative (voir chapitre 3). Pour calculer la constante de temps de ce processus (aussi bien que pour les autres constantes de temps), nous avons besoin de fixer les conditions opératoires de nos décharges. Les paramètres suivants vont être utilisés dans le calcul des constantes de temps et représentent les valeurs qui ont été mesurées expérimentalement (voir plus loin), sauf pour T_e où nous nous sommes fixés un ordre de grandeur.

- Température électronique : $T_e = 1$ eV
- Température du gaz : $T_g = 2000$ K
- Densité électronique : $n_e = 10^{13}$ - 10^{14} cm⁻³
- Densité linéaire de puissance : $\mathcal{L} = 18$ W/cm
- Rayon du tube à décharge : $R = 5$ mm

Dans le cas des gaz rares, l'ion majoritaire est l'ion moléculaire : pour le néon ce sera Ne_2^+ ($\text{Ne}_2^+ = n_e$). En fait, l'ion moléculaire est formé par transfert de charge à partir d'un ion atomique. La constante de temps pour la recombinaison est donnée par :¹⁵

$$\tau_{rec} = \frac{1}{\alpha_{rd} N e_2^+} = \frac{1}{\alpha_{rd} n_e}, \quad (4.4)$$

où α_{rd} est le coefficient de recombinaison dissociative pour le néon. D'après Toader,¹⁶ le coefficient α_{rd} pour le néon vaut numériquement :

$$\alpha_{rd} = 1.7 \times 10^{-7} \left(\frac{T_e}{T_g} \right)^{-0.43} \text{ cm}^3/\text{s}, \quad (4.5)$$

d'où l'on obtient la valeur de constante de temps de recombinaison dissociative :

$$\tau_{rec} \approx 1 - 10 \text{ } \mu\text{s}. \quad (4.6)$$

4.4.1.2 Chauffage du gaz

La constante de temps de chauffage du gaz est donnée par :¹⁵

$$\tau_T = \frac{\rho C_p T_g}{\sigma E^2}, \quad (4.7)$$

où C_p est la chaleur spécifique à pression constante et ρ est la densité volumique du gaz. Nous remarquons que la constante de temps du chauffage

du gaz croît proportionnellement à T_g et diminue lorsque la densité de puissance $\overline{\sigma E^2}$ dissipée dans la décharge croît. Nous supposons, par ailleurs, que la densité de puissance $\overline{\sigma E^2}$ peut être reliée à la densité linéaire de puissance \mathcal{L} , plus facile d'accès expérimentalement, par la relation :

$$\overline{\sigma E^2} = \frac{\mathcal{L}}{\pi R^2}, \quad (4.8)$$

où R est le rayon du tube à décharge qui est de 5 mm. Pour une température du gaz de 2000 K, $C_p = 1.03 \times 10^3$ J/(kg K) et $\rho = 0.123$ kg/m³ pour le néon.¹⁷ Nous obtenons, dans ce cas, une constante de temps de l'ordre de la milliseconde :

$$\tau_T \approx 1 \text{ ms} \quad (4.9)$$

4.4.1.3 Conduction de la chaleur

Nous avons montré au chapitre 3 que la contraction du gaz est de nature thermique (chauffage non uniforme de la décharge). Ainsi, le chauffage du gaz par collisions élastiques est un facteur qui augmente le degré de contraction de la décharge, alors que l'augmentation de la conduction thermique favorise la réduction des inhomogénéités de température et compte donc parmi les facteurs qui diminuent le degré de contraction de la décharge. L'expression qui donne la constante de temps de la conduction thermique est :¹⁵

$$\tau_\kappa = \frac{\Lambda^2}{\zeta}, \quad (4.10)$$

où $\Lambda = R/\sqrt{8}$ et ζ est la diffusivité thermique du gaz donnée par l'expression :

$$\zeta = \frac{\kappa}{\rho C_p}, \quad (4.11)$$

où κ est le coefficient de conductivité thermique. Comme $\kappa(2000\text{ K}) = 3 \times 10^{-2}$ W/mK, la constante de temps vaut alors :

$$\tau_{\kappa} \approx 3 \text{ ms}. \quad (4.12)$$

Finalement, nous remarquons que les constantes liées au chauffage du gaz et à la conduction thermique sont du même ordre de grandeur, alors que le temps caractéristique de la recombinaison dissociative est d'un ordre de grandeur plus court :

$$\tau_{rec} \ll \tau_T \leq \tau_{\kappa}. \quad (4.13)$$

4.4.2 Formation de la colonne de plasma en régime impulsif

Nous allons illustrer, dans cette section, les différents stades de formation de la décharge en fonction de la fréquence et de la forme du signal de puissance incidente en nous basant sur des photographies de la décharge résolues temporellement. En faisant varier la fréquence d'impulsion entre 100 Hz et 6 kHz, tout en gardant le même niveau de puissance incidente crête, nous avons observé que la colonne de plasma passait par différents stades structurels. La décharge est filamentaire à 100 Hz et à 1 kHz, alors qu'elle est plus au moins contractée à 200 Hz de même que pour toute fréquence au-delà de 3 kHz.

Les figures 4-11, 4-12, 4-14, et 4-15 montrent une telle évolution de la colonne de plasma à différents instants de la durée de l'impulsion pour des fréquences de pulsation de 100, 200, 1000 et 3000 Hz et un signal de forme sinusoïdale (Figure 4-10).

4.4.2.1 Colonne de plasma à 100 Hz

La décharge apparaît vers 2.3 ms après le signal de synchronisation : elle est formée d'un seul filament, de très petit rayon (de l'ordre du

millimètre), qui se propage suivant la direction axiale à partir de l'interstice de lancement. Nous remarquons que ce filament conserve la même extension radiale durant toute son évolution. Vers 2.7-2.8 ms, d'autres filaments similaires au filament initial se forment à partir de l'excitateur et se propagent de la même façon que le premier tout en gardant le même rayon. La photographie (Figure 4-11) montre aussi que la décharge commence à s'éteindre graduellement, de la fin de colonne vers l'interstice, à environ 6 ms pour disparaître, enfin, presque complètement autour de 7.6-8 ms, comme le confirme l'enregistrement de l'intensité du champ électrique sur la Figure 4-26.

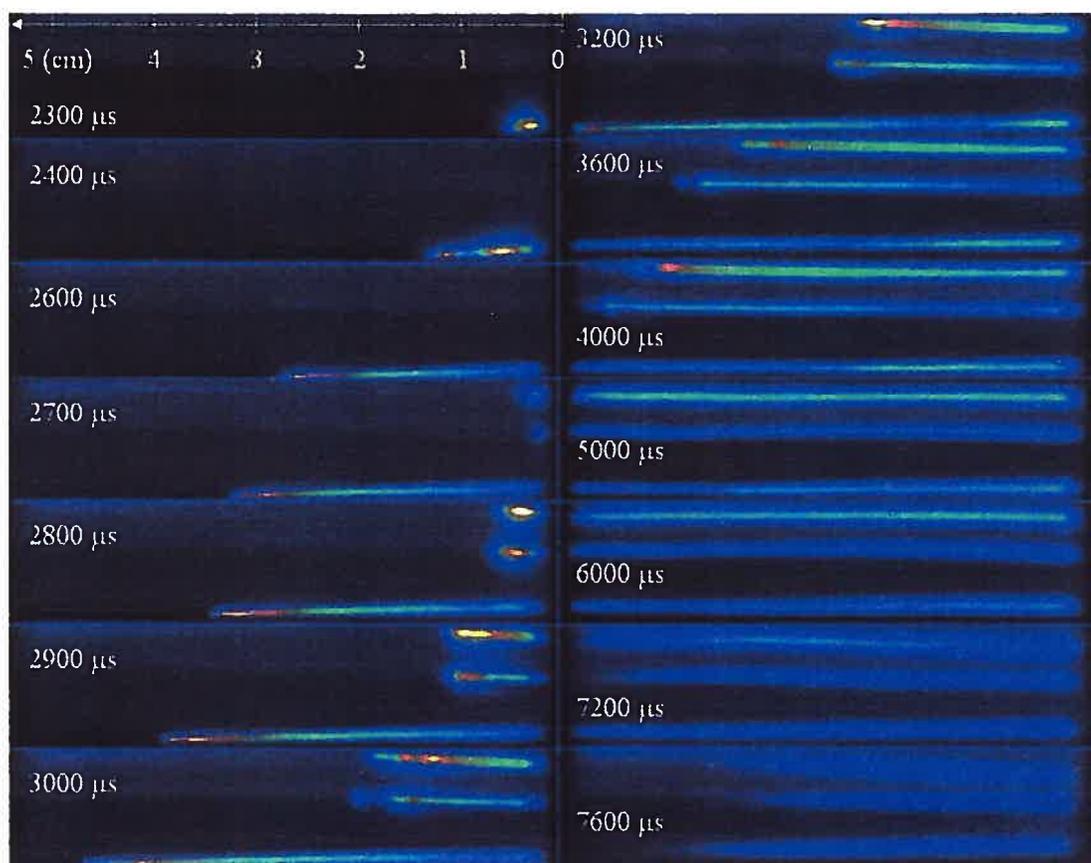


Figure 4-11 : Évolution temporelle de la décharge de néon à 100 Hz (signal sinusoïdal). Les zones de fortes intensités lumineuses correspondent aux couleurs jaune-blanc alors que les faibles intensités sont représentées par les couleurs bleu-noir. L'échelle de couleur est linéaire.

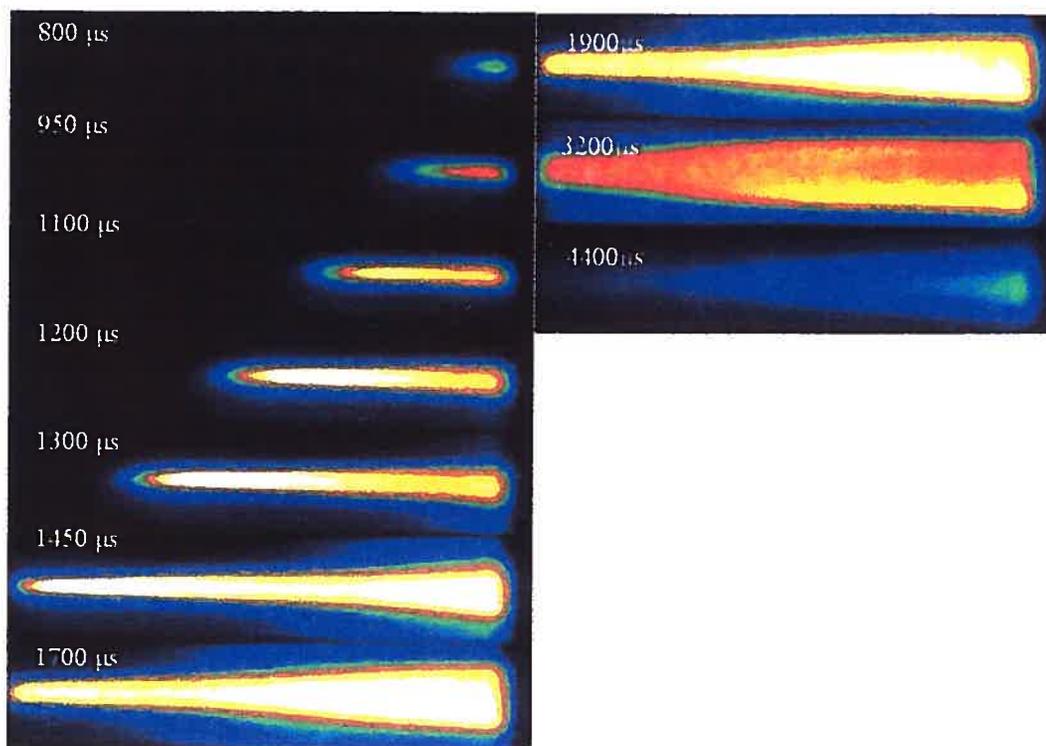


Figure 4-12 : Évolution temporelle de la décharge de néon à 200 Hz (signal sinusoïdal).

4.4.2.2 Colonne de plasma à 200 Hz

Dans ce cas, la décharge apparaît plus tôt, vers 800 μs , et prend la forme d'un filament de rayon initial plus grand que celui du filament à 100 Hz. Ce filament se propage suivant la direction axiale avant de s'étendre radialement jusqu'à atteindre la paroi du tube à décharge. Cependant, nous constatons sur la Figure 4-12 que la formation de la décharge se fait en deux temps. Dans les premiers instants, le filament se propage suivant la direction axiale et conserve, tout au long de cette propagation, un rayon relativement constant. La distribution axiale de l'intensité lumineuse est, elle aussi, constante sur toute la longueur de la décharge. Plus tard, vers 1.4 ms, le rayon du filament se met à croître, d'abord près de l'excitateur puis, plus loin, le long de l'axe de la décharge. Le rayon du filament décroît progressivement à mesure que l'on s'approche de la fin de colonne où la puissance micro-ondes n'est plus suffisante pour assurer l'expansion radiale du filament. La vitesse d'expansion radiale mesurée à partir des enregistrements donne une valeur de

2 à 3 m/s (Figure 4-13), alors que le front d'ionisation, en raison de la propagation de l'onde de surface, avance à une vitesse de 100 m/s (voir Figure 4-30).

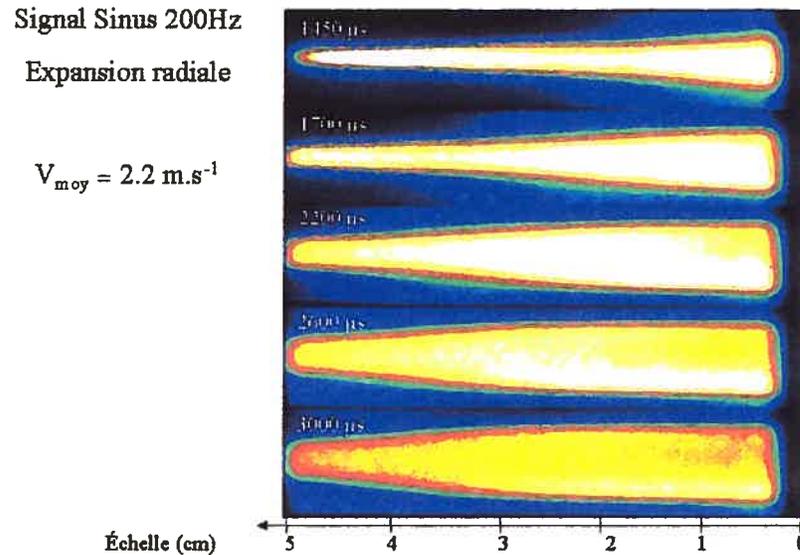


Figure 4-13 : Évolution radiale de la décharge de néon à 200 Hz (signal sinusoïdal).

En fait, l'expansion radiale du plasma se produit sous l'effet d'un gradient de pression cinétique. À l'opposé du cas stationnaire (décharge en régime continu), la pression en régime impulsif n'est pas constante sur une section radiale.² En effet, due à l'inertie du gaz l'augmentation de la température du gaz résulte dans les premiers instants en une augmentation de la pression plutôt qu'une diminution de la densité des atomes neutres (N). Toutefois, au fur et à mesure que le gaz chauffe sous l'effet des collisions élastiques, la densité des atomes neutres (N) se met à décroître fortement de l'axe vers la paroi. Plus la densité des atomes neutres diminue, plus l'ionisation se propage vers la paroi du tube. Le taux de diminution de N , et par conséquent le taux d'augmentation de E/N , sont très sensibles au gradient de pression.² Compte tenu d'une vitesse mesurée de 2 à 3 m/s, le temps d'expansion radiale de la décharge correspond, approximativement, au temps, estimé, de relaxation du chauffage du gaz ($\tau_T \approx 1 \text{ ms}$).

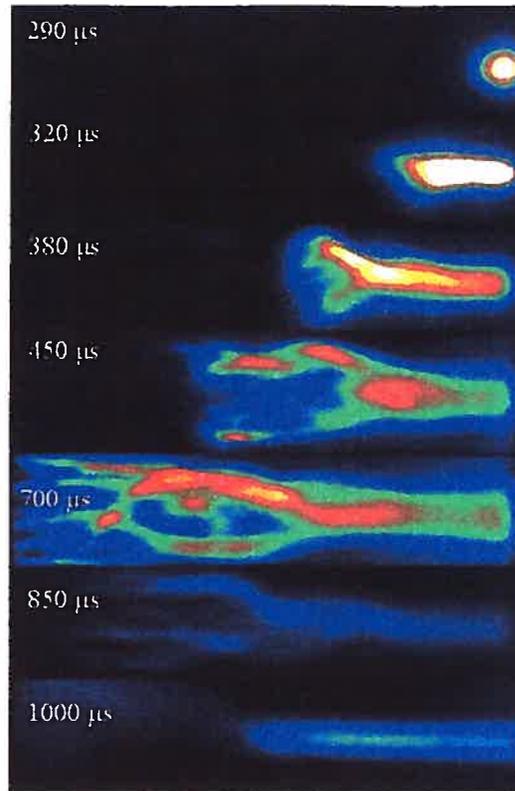


Figure 4-14 : Évolution temporelle de la décharge de néon à 1 kHz (signal sinusoïdal).

4.4.2.3 Colonne de plasma à 1 kHz

L'évolution de la décharge est totalement différente de celle à 200 Hz. Nous observons, dès les premiers instants, que le filament de plasma se propage aussi bien suivant la direction axiale que suivant la direction radiale (Figure 4-14). Nous observons, 100 μs plus tard (vers 380 μs), la formation d'un autre filament, plus petit, en bout de colonne et l'arrêt de la propagation du filament principal. À cet instant (vers 380 μs), nous pouvons constater que l'intensité lumineuse est plus intense vers la fin de colonne que vers l'excitateur. D'autres filaments apparaissent plus tard (au-delà de 450 μs) et la décharge prend la forme d'un filament principal beaucoup plus étendu radialement sur une première moitié de la longueur de colonne suivi de plusieurs petits filaments secondaires formant la fin de colonne. Cette évolution de la décharge est semblable à celle d'un streamer dans une décharge à barrière diélectrique (DBD). Kudela *et al.*¹ ont introduit le terme

de *streamers micro-ondes* pour souligner la similitude qui existe entre la formation des filaments des deux décharges.

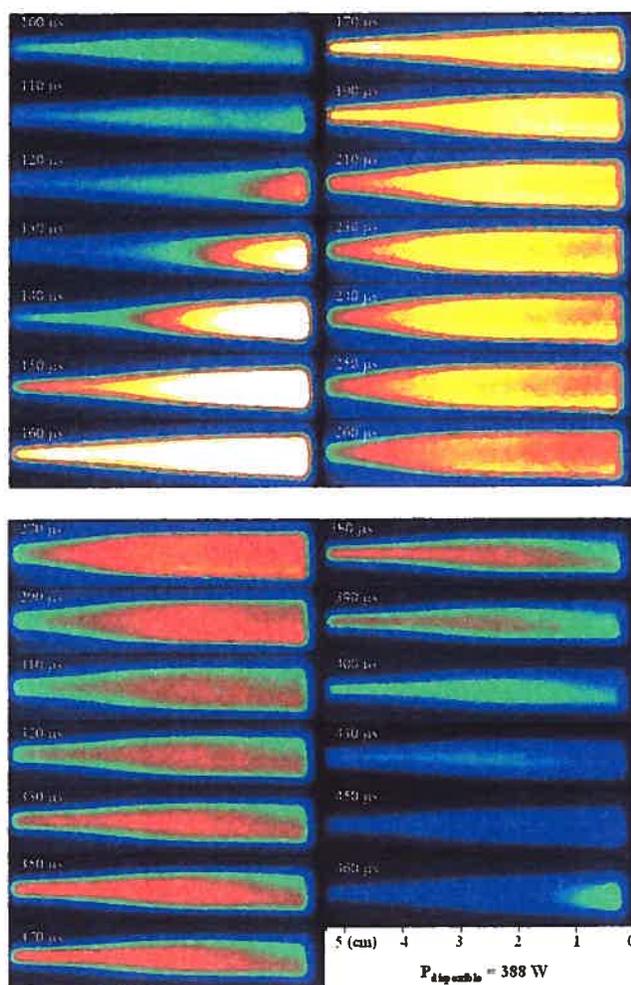


Figure 4-15 : Évolution temporelle de la décharge de néon à 3 kHz (signal sinusoïdal).

4.4.2.4 Colonne de plasma à 3 kHz

La formation de la colonne de plasma (Figure 4-15) à 3 kHz diffère de celles des colonnes à 100, 200 Hz et 1 kHz. À cette fréquence, pulser la décharge ne fait que moduler la longueur de la colonne de plasma qui suit l'augmentation et la diminution au cours du temps de la puissance incidente sans changer d'aspect. La Figure 4-15 montre que la décharge ne s'éteint plus complètement entre deux impulsions successives (voir aussi les enregistrements du champ électrique à la section suivante, Figure 4-25 et

Figure 4-29) et qu'il n'y a pas d'expansion radiale de la décharge comme c'est le cas pour les faibles fréquences de pulsation. En fait, au-delà d'une période de 3 kHz, l'évolution de la décharge reste similaire au cas stationnaire et aucun changement dans l'aspect de la colonne de plasma n'est observé.

4.4.2.5 Influence de la forme du signal d'impulsion

Pour les décharges entretenues à des fréquences inférieures au kilohertz, nous avons employé, en plus de la forme sinus, un signal en créneau. Avec une telle impulsion, pour une fréquence d'impulsion inférieure à 200 Hz, la décharge est filamentaire, de façon similaire à celle obtenue par modulation sinusoïdale, présentée à la Figure 4-11.

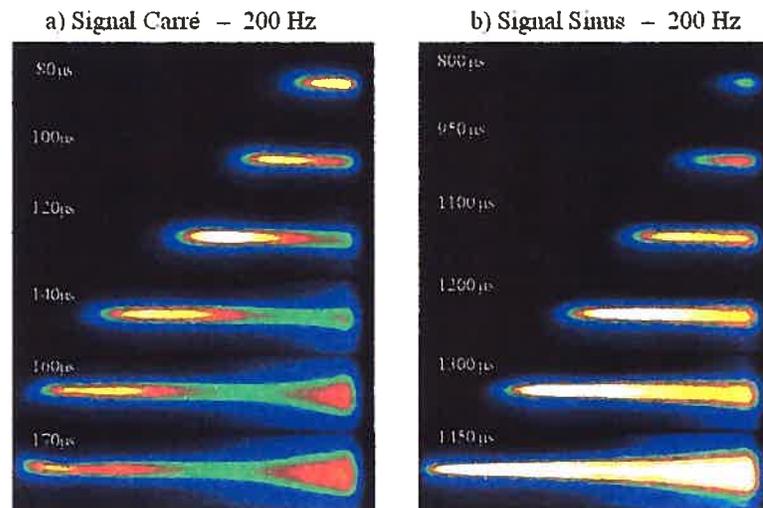


Figure 4-16 : Effet de la forme du signal sur l'évolution de la décharge de néon à 200 Hz.

Toutefois, lorsque la fréquence est plus élevée que 100 Hz, nous observons une différence dans l'évolution de la décharge suivant la forme du signal. Comme nous pouvons le voir sur la Figure 4-16, la décharge apparaît plus tôt pour une forme en créneau puisque la vitesse de propagation du front d'ionisation est plus élevée pour un signal carré (voir section 4.4.4). Le filament de plasma possède, approximativement, la même extension radiale pour les deux formes. Cependant, nous notons une différence importante dans la distribution axiale de l'intensité lumineuse. Alors que pour le signal en

forme de sinusoïde l'intensité est relativement uniforme sur l'axe, celle émise par la décharge entretenue par un signal carré présente un maximum qui semble suivre la propagation du front d'ionisation. Nous pouvons même observer, vers 170 μs en fin de colonne, deux lobes d'intensité indiquant probablement un phénomène de réflexion de l'onde de surface sur le front d'ionisation. Cette réflexion semble davantage perturber la formation de la décharge pour un signal en créneau. La perturbation que nous venons de voir s'accroît au fur et à mesure que le taux de répétition s'accroît. La Figure 4-17 montre que cette perturbation mène à une décharge à deux filaments au lieu d'une simple contraction observée avec la forme sinusoïdale à la même fréquence, comme nous pouvons le constater sur la Figure 4-18.

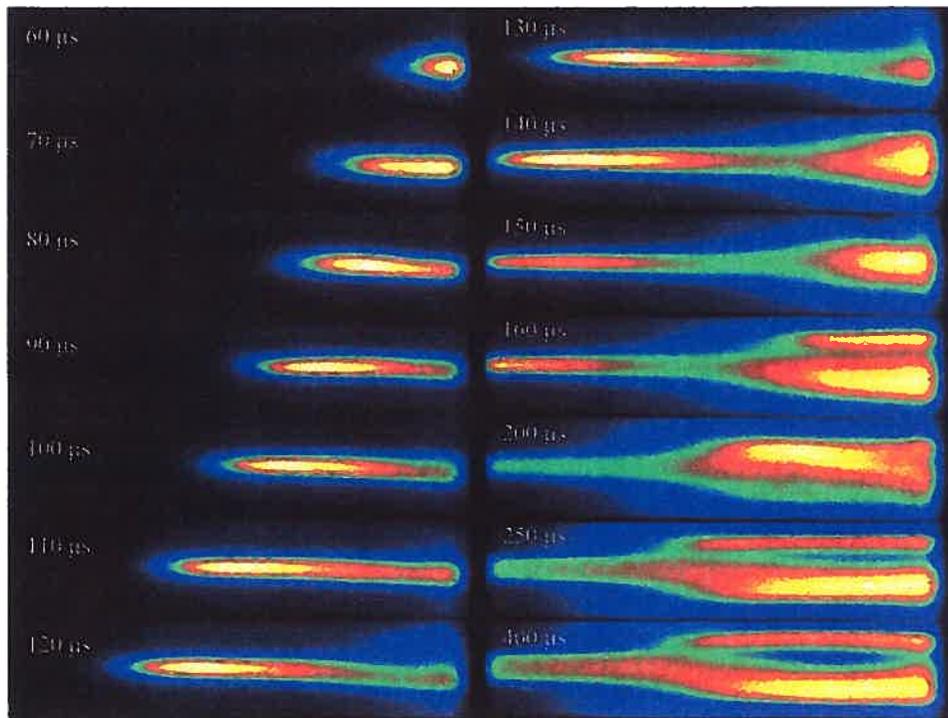


Figure 4-17 : Évolution de la décharge de néon à 500 Hz, pour un signal en créneau.

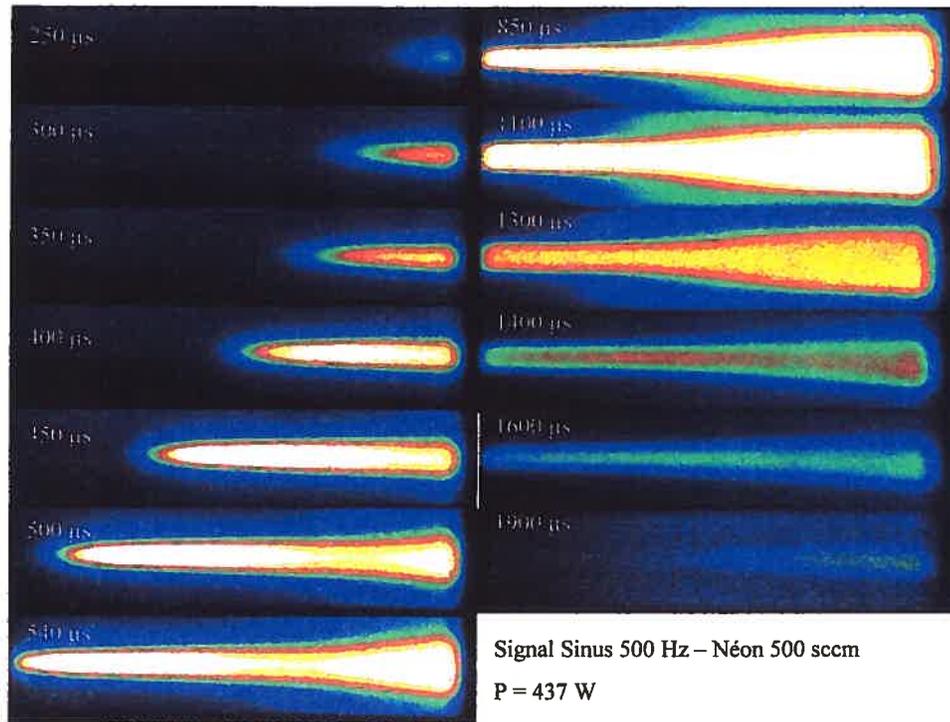


Figure 4-18 : Évolution de la décharge de néon à 500 Hz, pour un signal sinusoïdal.

4.4.2.6 Effet de l'ajout de traces d'argon dans la décharge de néon

Nous avons observé la formation et l'évolution de la décharge de néon en lui ajoutant des traces d'argon (dont la conductivité thermique est plus faible que celle du néon), et ce pour plusieurs taux de répétition. Nous avons ainsi remarqué que pour un pourcentage d'argon supérieur à approximativement 1%, la décharge présentait un aspect complètement filamentaire et cela pour n'importe quelle valeur de la fréquence d'impulsion : l'ajout d'argon diminue la valeur de la conductivité thermique de la décharge dans le rapport des concentrations des deux gaz rares, la conductivité thermique de l'argon étant, approximativement, d'un facteur deux plus faible. Par conséquent, la décharge du mélange néon-argon devrait avoir plus tendance à se contracter.

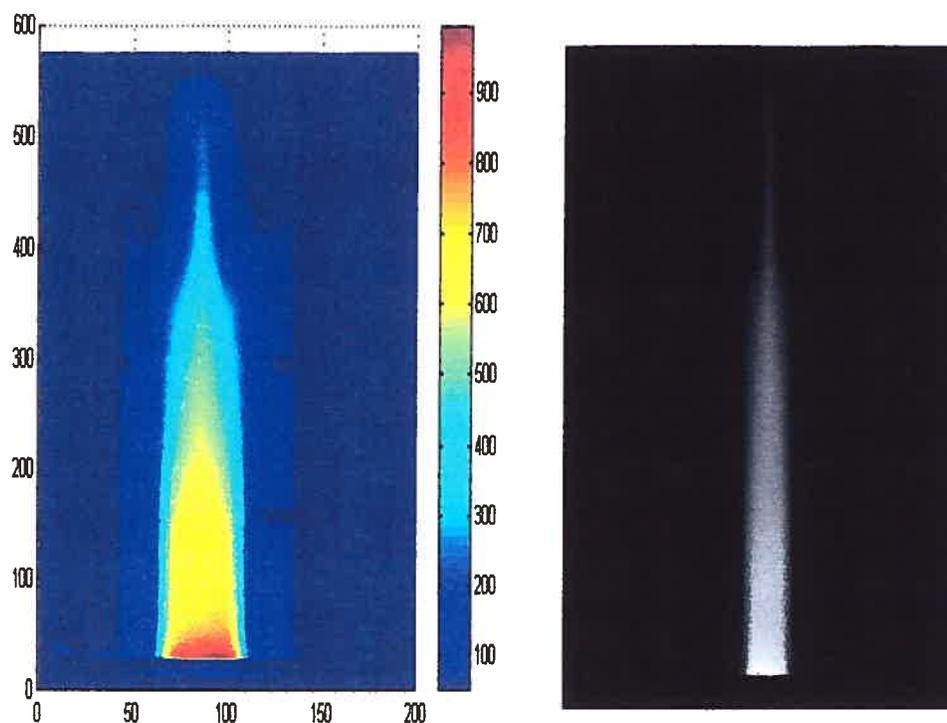


Figure 4-19 : Aspect de la décharge de néon avec ajout d'argon à 170 Hz (signal sinusoïdal).

Cependant, le simple ajout de traces d'argon ($\ll 1\%$) ne devrait pas modifier suffisamment les propriétés de transport du néon. Dans ce cas, la décharge se distingue par l'apparition d'une émission lumineuse extrêmement diffuse sur plusieurs centimètres de sa longueur (Figure 4-19). Cet état diffus n'a pu être observé que lorsque la fréquence d'impulsion se situe entre 170 et 200 Hz. Dans ce mode de fonctionnement, d'une part, l'intensité lumineuse devient plus ténue comparativement à une décharge de néon pur et, d'autre part, la distribution radiale de cette intensité est presque uniforme sur toute la largeur du tube à décharge, comme nous pouvons le constater sur la Figure 4-21. Pour des fréquences d'impulsion plus faibles ou plus élevées, la formation et l'évolution de la décharge restent similaires à celles présentées plus haut (décharge dans le néon pur), comme nous pouvons le voir, par exemple, sur la Figure 4-20 où $f = 100$ Hz.

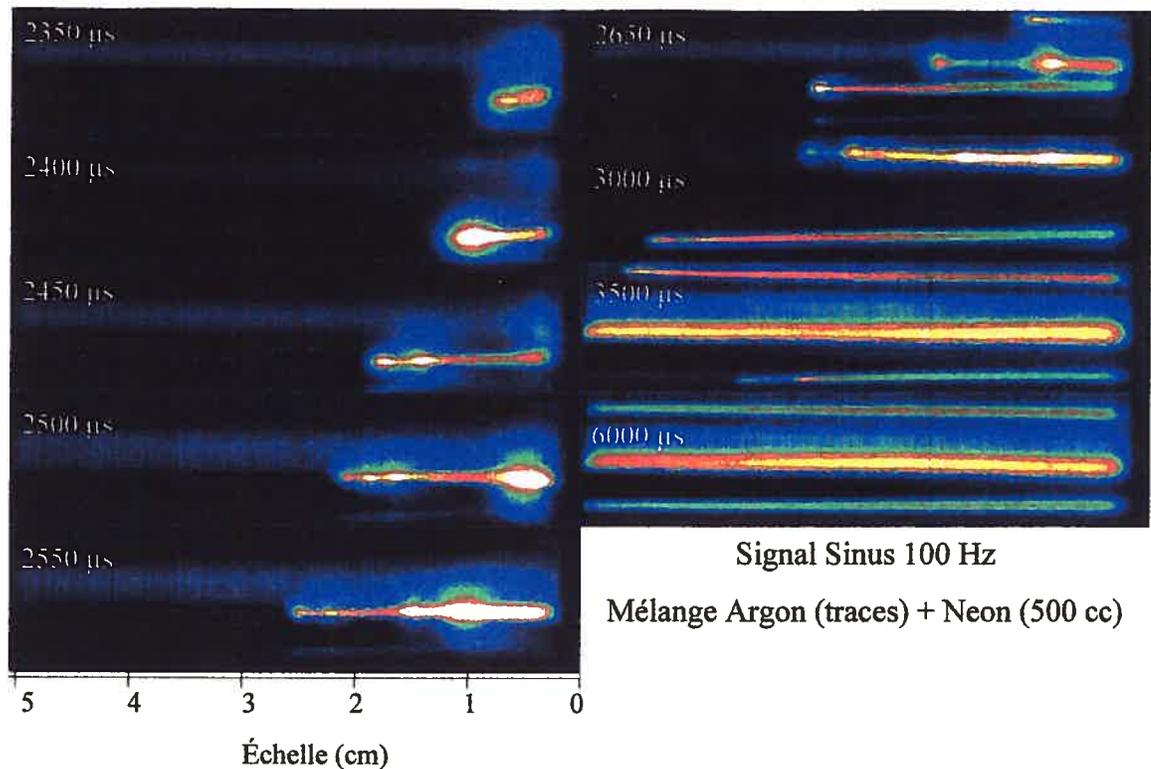


Figure 4-20 : Évolution temporelle de la décharge de néon avec ajout d'argon à 100 Hz (signal sinusoïdal).

L'apparition d'une décharge à caractère diffus uniquement entre 170 et 200 Hz indique vraisemblablement l'influence d'effets thermiques. En effet, l'ajout de traces d'argon à la décharge de néon diminue la densité de puissance (la colonne de plasma est plus longue dans ce cas), ce qui a pour effet d'augmenter le temps caractéristique de chauffage du gaz par effet Joule (voir l'expression (4.7)), alors que le temps de relaxation du transport de chaleur par conduction reste inchangé. Par ailleurs, selon nos estimations (voir section 4.4.1), les constantes de temps de la conduction de chaleur (τ_κ) et du chauffage du gaz (τ_T) sont de l'ordre de quelques millisecondes (1-3 ms), ce qui correspond approximativement à la demi-période de l'impulsion ($\tau = 1/2f$) à 200 Hz, soit 2.5 ms. Ainsi, si $\tau_\kappa \approx \tau < \tau_T$ le chauffage du gaz se trouve réduit et la contraction de la décharge diminue.

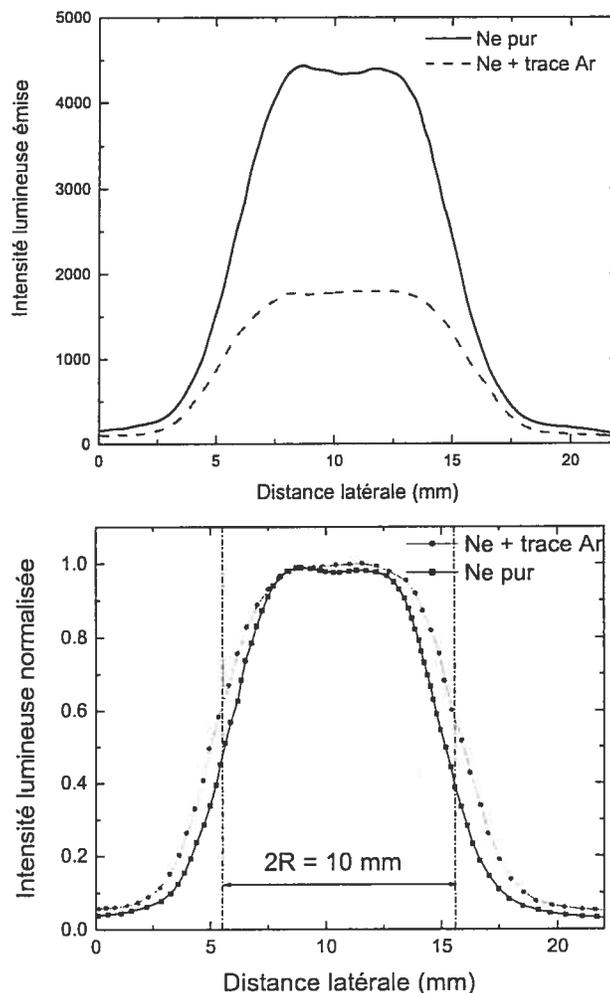


Figure 4-21 : Comparaison des profils latéraux de la décharge de néon avec et sans ajout d'argon.

4.4.3 Intensité du champ électrique

Nous avons discuté à la section 4.2.2 du phénomène de réflexion de l'onde de surface sur le front d'ionisation. Ce phénomène, comme nous l'avons rappelé plus haut, vient de ce que la vitesse du front d'ionisation est plus faible que la vitesse de groupe de l'onde de surface. Nous avons entrepris de mesurer l'intensité du champ électrique en fonction de la fréquence d'impulsion en deux points le long de l'axe de la décharge puis de corréler ces données à nos observations de l'intensité lumineuse montrant l'existence de

réflexion de l'onde sur le front d'ionisation. L'intensité du champ électrique est mesurée par une antenne orientée perpendiculairement à l'axe de la décharge. Cette antenne collecte ainsi principalement un signal proportionnel à la composante radiale du champ électrique de l'onde de surface. L'antenne est reliée à un oscilloscope numérique afin de suivre la variation temporelle de l'intensité du champ durant la période de pulsation.

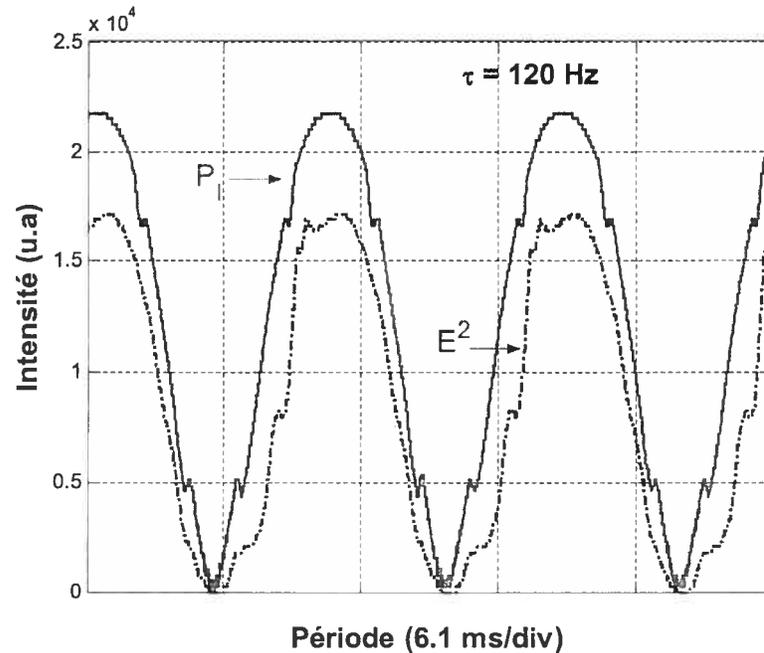


Figure 4-22 : Évolution de l'intensité du champ électrique et de la puissance incidente à 3 cm de l'interstice de lancement en fonction du temps à 120 Hz.

Les figures 4-22, 4-23, 4-24 et 4-25 montrent l'évolution de l'intensité du champ électrique mesurée à une distance de 3 cm de l'excitateur dans le cas d'un signal sinusoïdal à différentes valeurs de la fréquence d'impulsion. Nous avons porté sur ces mêmes figures la trace du signal de puissance incidente prise sur la ligne bidirectionnelle. L'évolution de l'intensité du champ le long de la colonne de plasma est similaire à la modulation de la puissance incidente : le signal proportionnel à E_r^2 conserve la même forme sinusoïdale et varie à la même fréquence que l'impulsion.

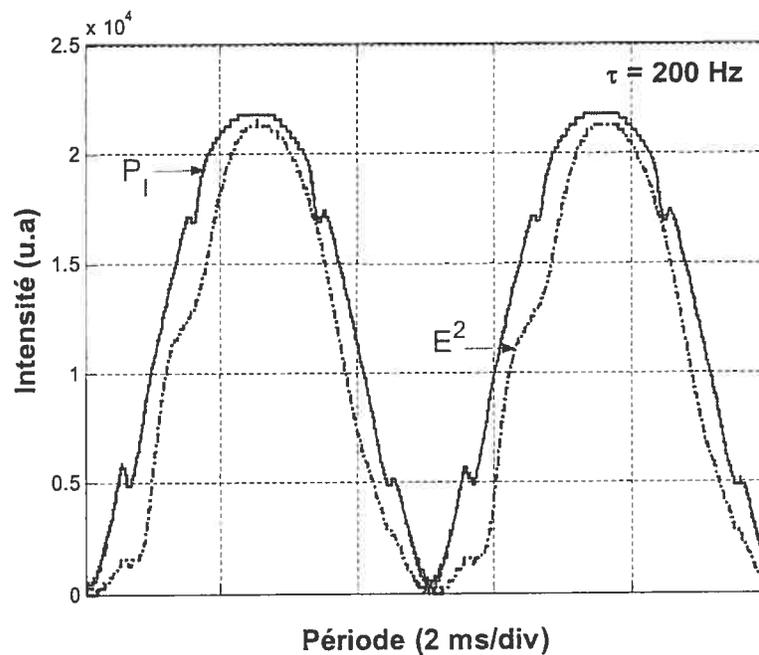


Figure 4-23 : Évolution de l'intensité du champ électrique et de la puissance incidente à 3 cm de l'interstice de lancement en fonction du temps à 200 Hz.

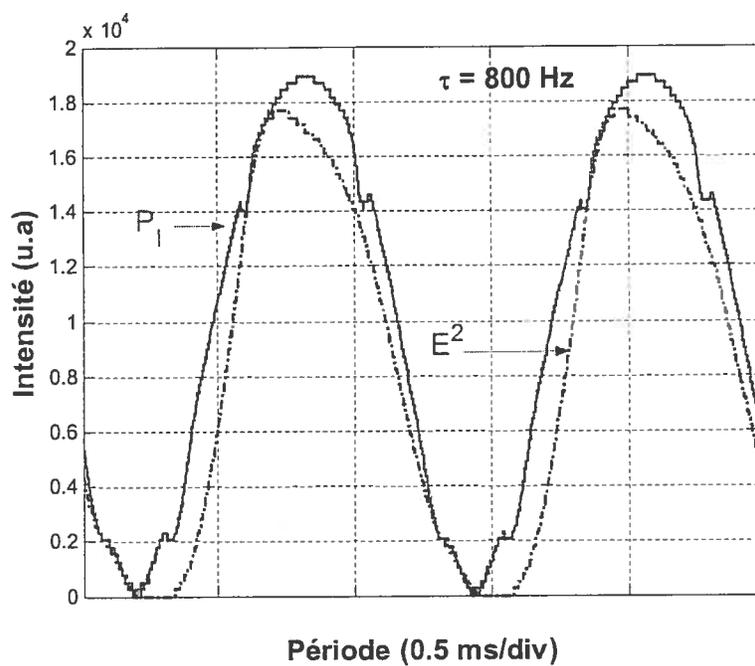


Figure 4-24 : Évolution de l'intensité du champ électrique et de la puissance incidente à 3 cm de l'interstice de lancement en fonction du temps à 800 Hz.

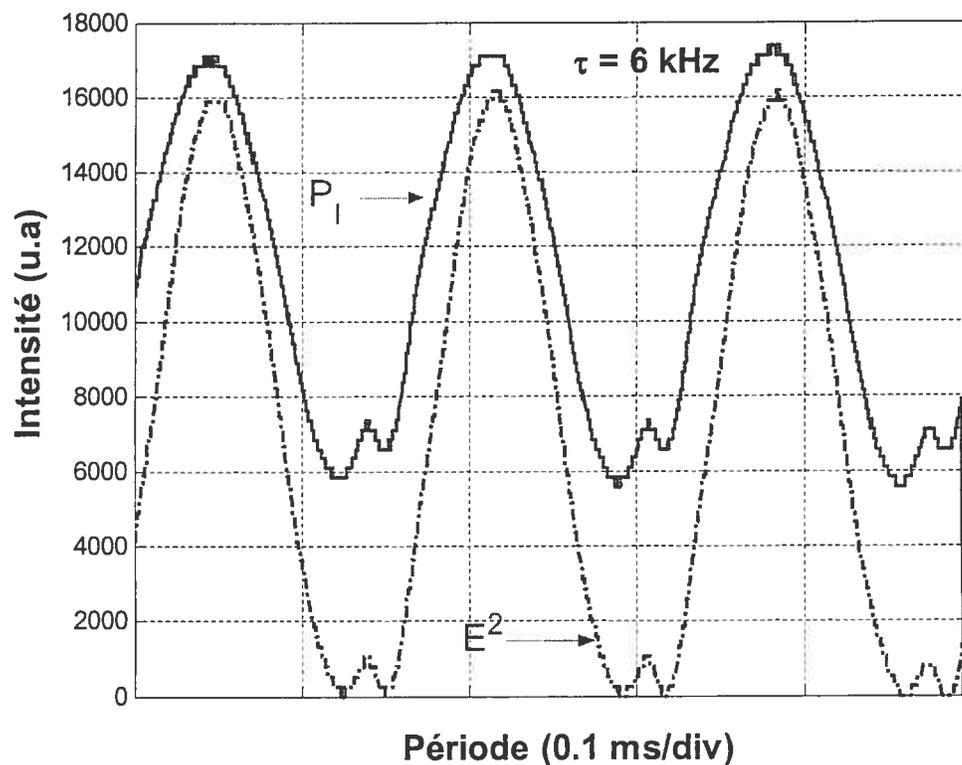


Figure 4-25 : Évolution de l'intensité du champ électrique et de la puissance incidente à 3 cm de l'interstice de lancement en fonction du temps à 6 kHz.

Les figures 4-26, 4-27, 4-28 et 4-29 présentent l'évolution de l'intensité du champ électrique mesurée à une distance de 7.2 cm de l'excitateur. Nous pouvons voir, dans ce cas, que l'intensité du champ électrique tombe à zéro entre deux impulsions pour des fréquences inférieures à 800 Hz. Comme nous l'avons observé sur les enregistrements de la caméra CCD, les décharges pulsées à 3 kHz et plus, au contraire, ne s'éteignent pas complètement pendant le temps mort de l'impulsion. De plus, nous pouvons observer sur les figures 4-26 une faible oscillation du champ radial en début d'impulsion. Pour le cas à 800 Hz, nous constatons que la forme du signal proportionnel à E_r^2 n'est plus purement sinusoïdale.

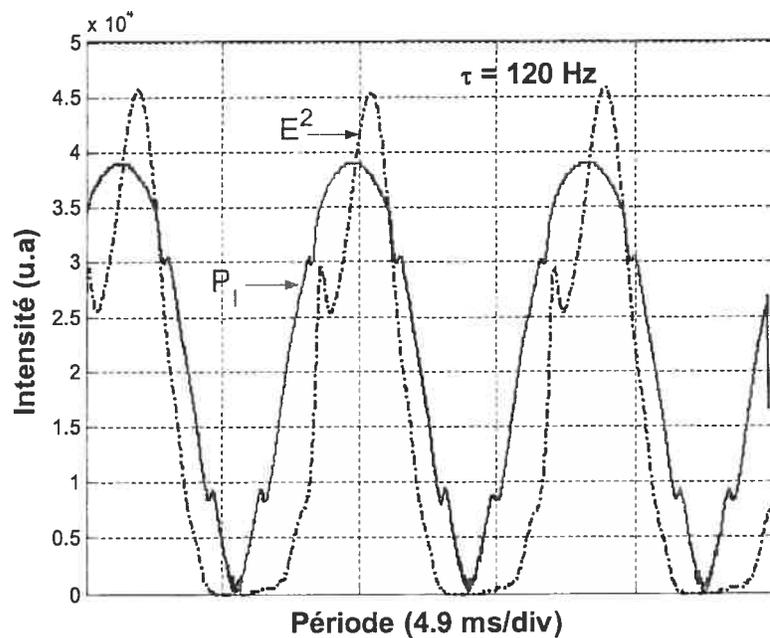


Figure 4-26 : Évolution de l'intensité du champ électrique et de la puissance incidente à 7 cm de l'interstice de lancement en fonction du temps à 120 Hz.

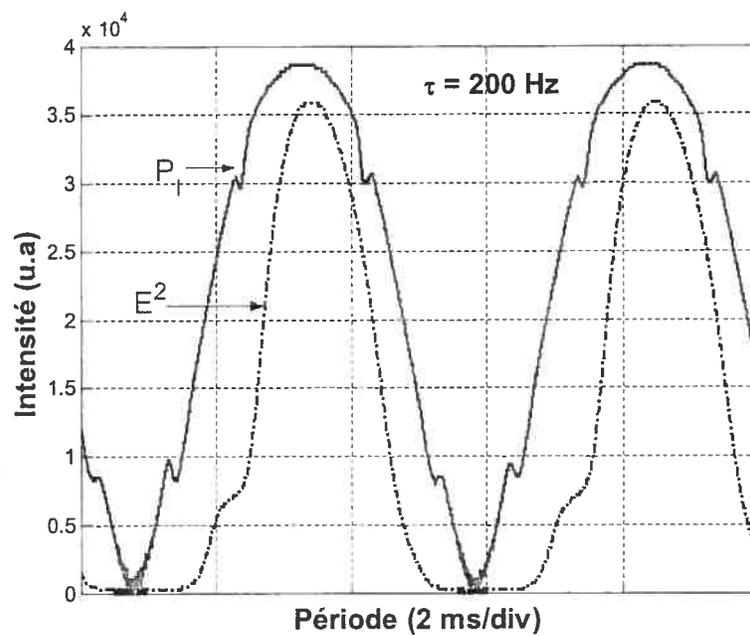


Figure 4-27 : Évolution de l'intensité du champ électrique et de la puissance incidente à 7 cm de l'interstice de lancement en fonction du temps à 200 Hz.

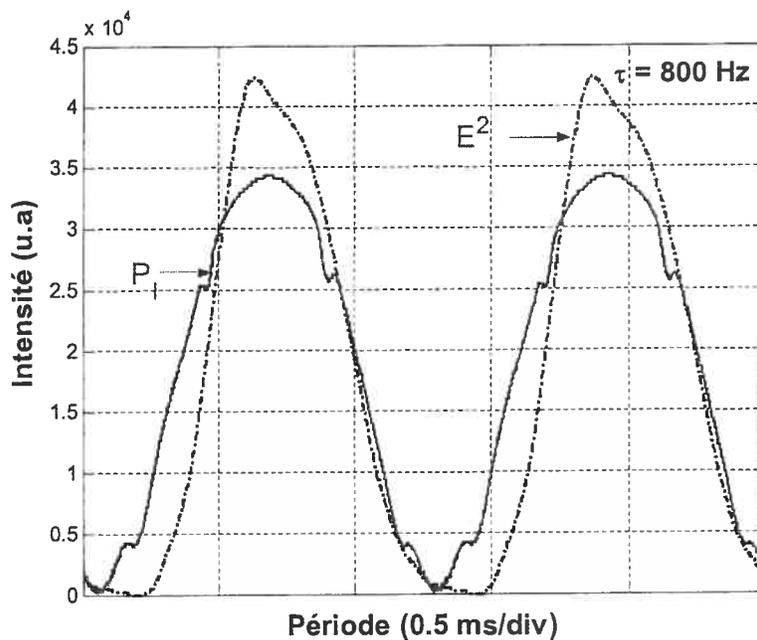


Figure 4-28 : Évolution de l'intensité du champ électrique et de la puissance incidente à 7 cm de l'interstice de lancement en fonction du temps à 800 Hz.

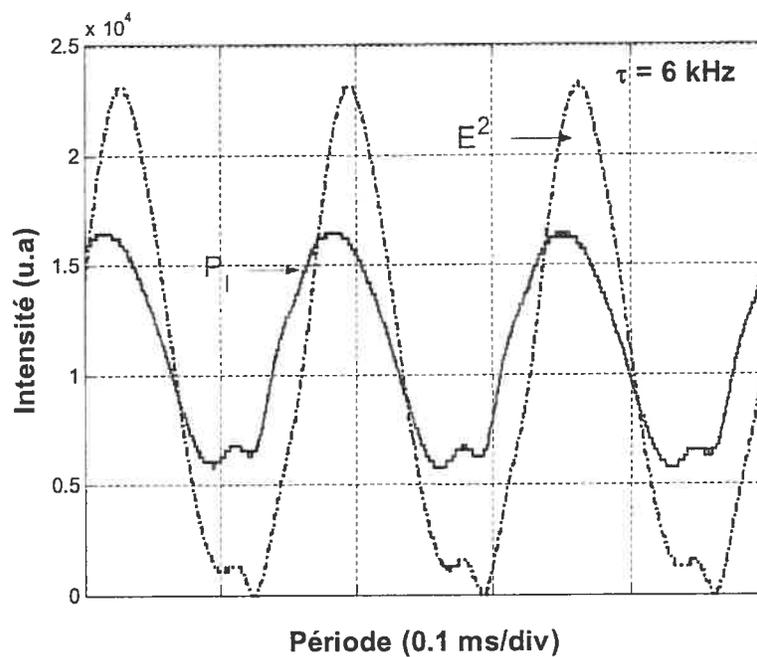


Figure 4-29 : Évolution de l'intensité du champ électrique et de la puissance incidente à 7 cm de l'interstice de lancement en fonction du temps à 6 kHz.

4.4.4 Vitesse de propagation du front d'ionisation

La vitesse de propagation du front d'ionisation a été obtenue en mesurant la progression de l'intensité lumineuse du front d'ionisation, enregistrée par la caméra CCD, à des temps successifs. La Figure 4-30 présente cette vitesse dans le néon pour une fréquence d'impulsion variant entre 200 et 3000 Hz et pour deux formes du signal (carrée et sinusoïdale). Quelle que soit la forme du signal, la vitesse de propagation varie quasi linéairement en fonction de la fréquence d'impulsion. De plus, la vitesse du front d'ionisation obtenue pour le signal en créneau est plus élevée que celle obtenue avec une modulation sinusoïdale. Elle varie entre 400 et 1400 m/s pour le signal en créneau et entre 100 et 1200 m/s avec la modulation sinusoïdale.

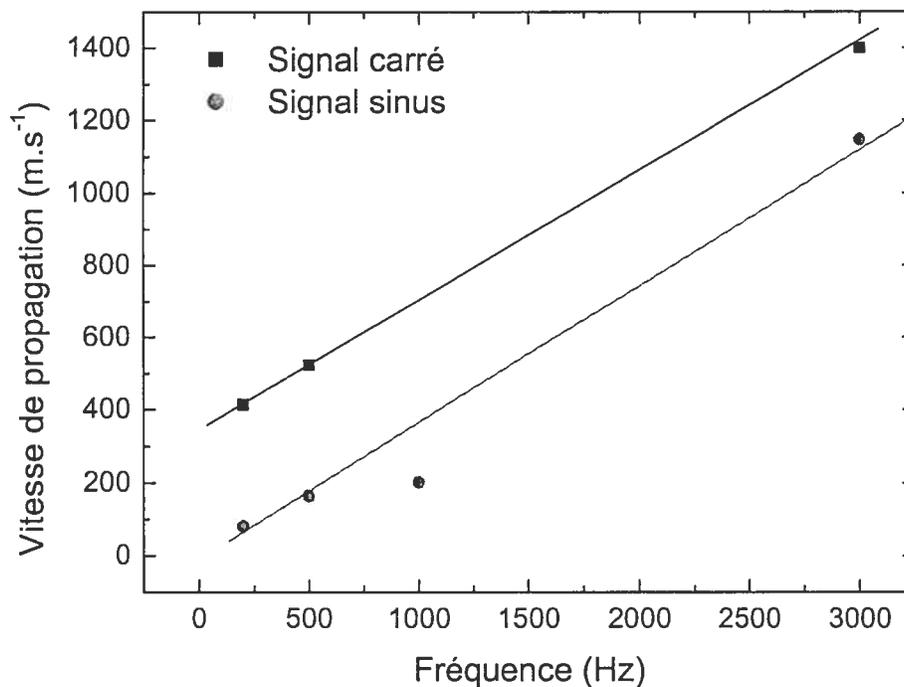


Figure 4-30 : Évolution de la vitesse du front de propagation en fonction du taux de répétition.

Par ailleurs, nous avons indiqué dans la revue bibliographique (section 4.2.1.1) que la vitesse de propagation du front d'ionisation est proportionnelle

à la puissance micro-ondes absorbée et inversement proportionnelle à la pression. Toutefois, les résultats de la Figure 4-30 suggèrent que la vitesse de propagation du front d'ionisation, en plus de dépendre de la puissance et de la pression, est proportionnelle à la fréquence de modulation. Par conséquent, nous pouvons exprimer la vitesse moyenne du front d'ionisation sous la forme empirique suivante :

$$\bar{V}_j \propto \frac{f \times \bar{P}}{p} \quad (4.14)$$

où \bar{P} représente la puissance moyenne sur la période de pulsation, p est la pression et f est la fréquence de l'impulsion.

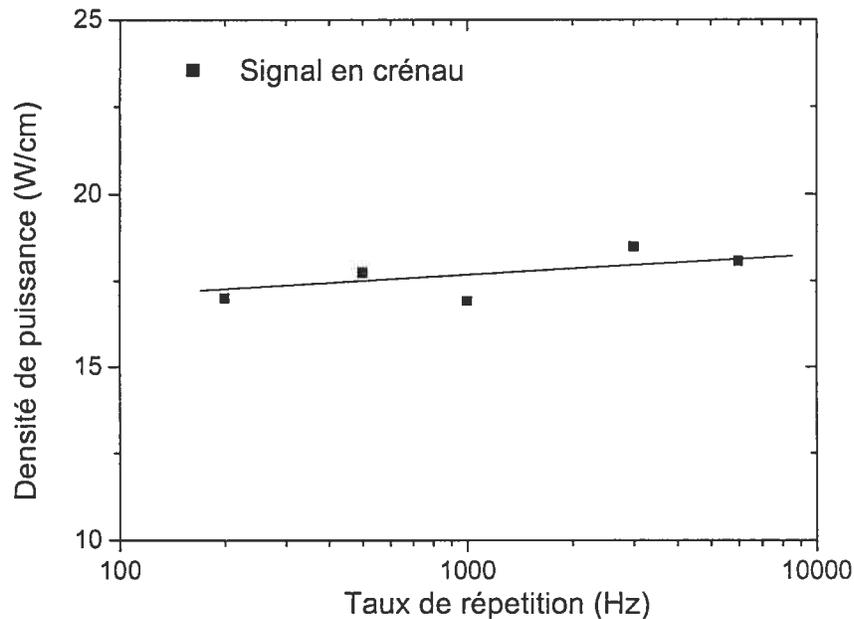


Figure 4-31 : Évolution de la densité linéaire de puissance en fonction du taux de répétition .

4.4.5 Densité linéaire de puissance

Un plasma produit par des ondes de surface en régime impulsionnel permet de disposer d'une grande valeur de puissance crête-à-crête tout en maintenant une puissance moyenne faible (900 W crête, 450 W en moyenne

dans les présentes conditions). Une diminution de la densité de puissance moyenne s'accompagne *a priori* d'une décroissance de la température du gaz.

Avant de procéder à la mesure de la température du gaz à partir des bandes de rotation de OH, nous avons étudié l'évolution de la densité de puissance par unité de longueur en fonction de la fréquence d'impulsion. La Figure 4-31 montre une telle évolution pour un signal en créneau. Nous remarquons une légère augmentation de la densité linéaire de puissance lorsque la fréquence d'impulsion croît de 200 Hz à 6 kHz. Elle varie d'environ 17 W/cm à 200 Hz jusqu'à environ 18.5 W/cm à 6 kHz dans le néon. Cette valeur de densité de puissance est presque deux fois plus faible que celle mesurée en régime de puissance continu où $\mathcal{L} = 32$ W/cm. Toutefois, c'est dans le cas de la décharge diffuse à 170 Hz avec ajout de traces d'argon que nous mesurons la plus faible densité linéaire de puissance (15 W/cm).

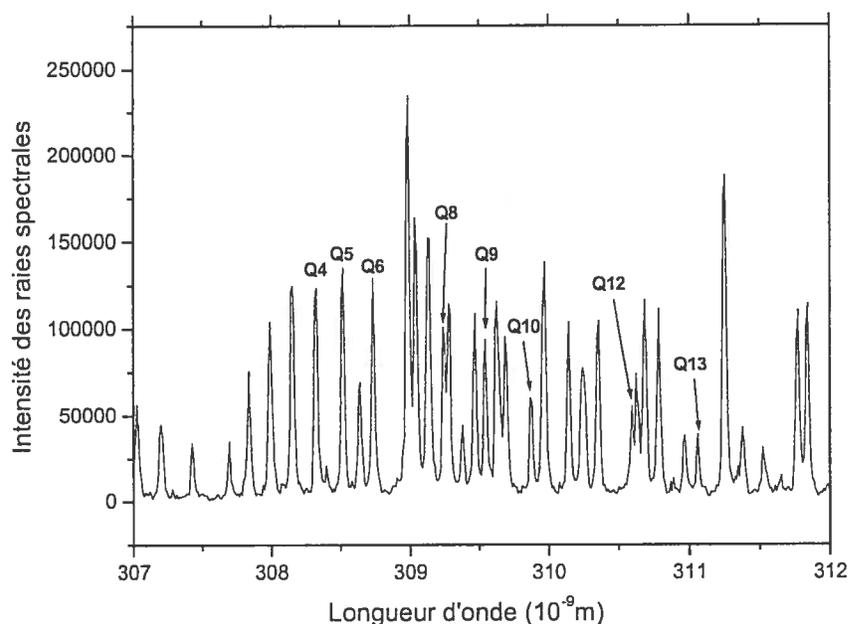


Figure 4-32 : Exemple de spectre rotationnel de OH.

4.4.6 Température de rotation

La température du gaz a été obtenue en mesurant la température de rotation déduite de la bande Q_1 (Figure 4-32) du spectre de rotation de OH entre 308 et 310 nm (voir chapitre 2).¹⁸ Étant donnée la difficulté de retracer une évolution temporelle nette de T_{rot} , du fait des incertitudes de mesures, nous avons préféré présenter les résultats sous forme de moyennes sur une période de l'impulsion. Les valeurs de la température du gaz portées sur la Figure 4-33 représentent une moyenne sur plusieurs mesures à différents instants de la durée de l'impulsion. De plus, chaque mesure de T_{rot} effectuée à un temps déterminé est le résultat d'une moyenne sur 5 mesures.

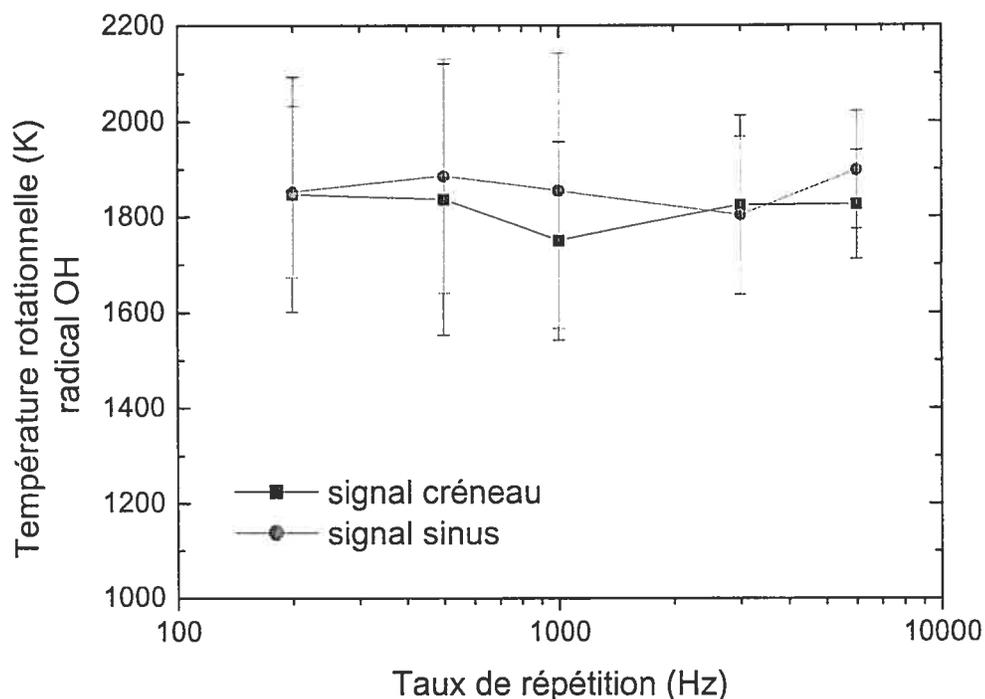


Figure 4-33 : Températures moyennes de rotation mesurées en fonctions du taux de répétition pour des signaux de formes carrée et sinusoïdale.

Nous remarquons, d'après la Figure 4-33, que la température du gaz sur l'intervalle de fréquence allant de 200 Hz à 6 kHz est constante, compte tenu des incertitudes de mesures. La valeur de T_{rot} se situe entre 1800 et 1900 K pour les deux formes de signal. Ces mesures de température sont en lien

cohérent avec les mesures de densité linéaire de puissance (\mathcal{L}), où là aussi nous n'avons observé qu'une faible augmentation de \mathcal{L} lorsque la fréquence d'impulsion croît. Nous pouvons aussi conclure à partir de ces mesures que la température du gaz en régime impulsionnel est plus faible que la température du gaz mesurée en régime continu qui est de l'ordre de 2500 K en moyenne.¹⁹

Par ailleurs, nous avons mesuré la température du gaz dans une décharge de néon filamentaire à 100 Hz. La température du gaz a été déterminée avec une très bonne précision et donne une valeur de 3300 K, confirmant la forte température du gaz caractérisant les décharges filamenteuses.

4.4.7 Densité électronique

À partir du même dispositif expérimental que celui utilisé pour mesurer la température du gaz, nous avons essayé de déterminer la densité électronique du plasma pour différentes fréquences de pulsation. Il nous a été, cependant, impossible de réaliser ces mesures en raison de la faible résolution du TRIAX lorsque celui-ci est équipé d'un réseau de 1200 traits/mm. En effet, la course du réseau de 3600 traits/mm, qui nous a permis de résoudre le spectre rotationnel de OH, ne va pas au-delà de 430 nm. Pour accéder à la longueur d'onde de la raie H_β située à 486.13 nm, nous étions contraints à travailler à plus faible résolution en utilisant le réseau de 1200 traits/mm. Néanmoins, nous avons pu estimer une densité électronique de l'ordre de 10^{14} cm⁻³ pour une fréquence de 200 Hz.

4.5 Discussion

Nous avons montré, dans les sections précédentes, que la formation de la décharge en régime impulsionnel présente différents aspects (filamentaire, contracté ou diffus) selon la valeur de la fréquence d'impulsion. Le cas le plus simple à interpréter est celui où cette fréquence est supérieure à 1 kHz : la

situation est alors semblable à celle de l'état stationnaire, i.e., la décharge de néon ne s'éteint plus entre deux impulsions et la longueur de sa colonne ne fait que suivre la modulation de la puissance micro-ondes incidente. Toutefois, lorsque la fréquence est inférieure à 1 kHz, nous avons observé que la formation de la décharge passe par différents stades. La décharge est complètement filamentaire à 100 Hz, présente un état plus au moins contracté à 200 Hz puis redevient filamentaire, mais seulement sur une partie de sa longueur, vers 800-1000 Hz.

Rappelons, à titre d'information, que durant toute notre étude de la contraction, que ce soit en régime continu ou impulsionnel, nous n'avons jamais observé de filaments de néon aussi contractés (même pour des tubes de plus grand diamètre 12 mm) que les filaments observés à 100 Hz (filaments de diamètre de l'ordre du millimètre).

Notre estimation des temps de relaxation des phénomènes de chauffage du gaz et du transport de chaleur par conduction donne des valeurs qui sont de l'ordre de la milliseconde, donc des fréquences inférieures au kilohertz, intervalle dans lequel nous avons pu observer une influence de la fréquence du signal d'impulsion sur la formation de la décharge. À ce stade de notre étude de la contraction, nous pouvons distinguer deux phénomènes qui peuvent être à l'origine des différences observées dans la formation des décharges micro-ondes à onde de surface en régime impulsionnel :

i) le chauffage non uniforme de la décharge : les cas à 100 et 200 Hz dépendent, selon nous, de cet effet qui affecte la formation de la décharge.

À 100 Hz, le plasma apparaît vers 2.3 ms et disparaît complètement vers 8 ms (voir Figure 4-11). La densité électronique chute ainsi fortement durant la phase d'arrêt de la puissance de sorte qu'à l'arrivée de la prochaine impulsion, l'intensité du champ électrique doit être élevée afin de permettre, de nouveau, l'amorçage de la décharge. Baeva *et al.*²⁰ ont effectivement observé que l'intensité du champ électrique augmente lorsque la fréquence de l'impulsion diminue, comme nous pouvons le voir sur la Figure 4-34.

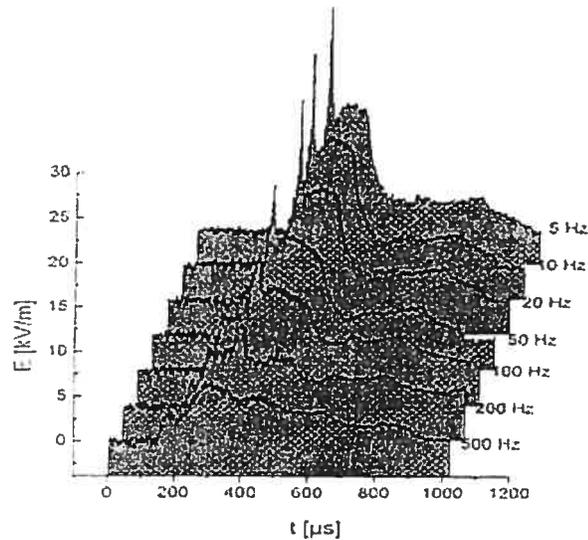


Figure 4-34 : Évolution temporelle de l'intensité du champ électrique en fonction de la fréquence d'impulsion d'après Baeva *et al.*²⁰

À l'état transitoire, une forte intensité du champ électrique va induire une forte augmentation de la densité électronique : celle-ci suit rapidement l'évolution du champ électrique. Plus n_e est élevée durant les premiers instants de la formation de la décharge, plus le chauffage du gaz par effet Joule est intense et plus la décharge subit une contraction radiale. En effet, le chauffage du gaz a lieu très rapidement à cause du fort couplage collisionnel entre les électrons et les atomes à la pression atmosphérique, alors que le transport de chaleur par conduction n'a pas suffisamment de temps pour réduire la valeur de la température du gaz. Nous pouvons, par ailleurs, le voir d'après les expressions (4.7) et (4.10) où τ_T est inversement proportionnel à n_e alors que τ_κ ne dépend que des propriétés de transport du gaz, notamment étant inversement proportionnel à la conductivité thermique du gaz. Finalement, le filament cesse de croître radialement à cause de l'effet de peau qui limite la pénétration du champ dans le volume du filament lorsque n_e augmente.

À 200 Hz, l'intensité du champ électrique, à l'amorçage de la décharge, est plus faible (voir Figure 4-34) qu'à 100 Hz en raison, probablement, d'une

plus faible décroissance de la densité électronique entre deux impulsions de la puissance micro-ondes (le temps de relaxation de la densité électronique est de l'ordre de quelques dizaines de microsecondes). À l'arrivée de l'impulsion suivante, la densité électronique se met de nouveau à croître et le front d'ionisation entame sa propagation le long de l'axe de la décharge. Une fois que le flux de puissance micro-ondes transporté par l'onde de surface, en fin de colonne, n'est plus suffisant pour maintenir la décharge, le front d'ionisation cesse de se propager. L'expansion radiale de la décharge n'a lieu que plus tard comme nous avons pu le voir sur la Figure 4-12. Cette expansion radiale se produit, en fait, sous l'effet de la pression cinétique qui croît au fur et à mesure que le gaz est chauffé par les collisions élastiques alors que la progression axiale du front est entretenue par la présence d'un gradient de densité électronique ou de champ électrique de l'onde de surface à la frontière plasma-gaz. Le fait que l'expansion radiale n'ait lieu que vers 1.3 ms (presque vers la fin de la propagation du front d'ionisation) est due à l'inertie du gaz. D'après l'étude de Vikharev *et al.*,² la densité du gaz se met à décroître de façon significative (de l'axe vers la paroi) qu'une fois que le taux d'expansion du gaz a atteint la valeur de la vitesse du son dans le milieu. La valeur estimée du temps caractéristique de chauffage du gaz par effet Joule est du même ordre de grandeur que le temps de l'expansion radiale de la décharge (~ 2 ms). Par ailleurs, l'estimation du temps de relaxation de la conduction de la chaleur donne une valeur similaire. Ceci semble diminuer les effets de chauffage non uniforme du gaz et donc de la contraction radiale de la décharge en réduisant le gradient de température du gaz.

ii) phénomène de réflexion de l'onde de surface sur le front d'ionisation : pour des fréquences de pulsation supérieures à 200 Hz, nous avons noté l'apparition d'inhomogénéités dans l'intensité lumineuse émise le long de l'axe de la colonne, indiquant l'existence d'un système d'onde stationnaire. Ces inhomogénéités s'accroissent lorsque, d'une part, la fréquence d'impulsion augmente et, d'autre part, le signal d'impulsion est en forme de créneau. La réflexion de l'onde sur le front d'ionisation semble perturber la stabilisation de

la densité électronique, comme nous l'avons souligné d'après la revue bibliographique. Cette dernière croît plus rapidement en présence de réflexion de l'onde et donc peut, dans nos conditions (à la pression atmosphérique), mener vers un état contracté ou filamentaire comme nous l'avons observé sur les enregistrements de la caméra CCD.

4.6 Conclusion et perspectives

Dans ce travail, nous avons exposé les principales caractéristiques des décharges entretenues par des ondes de surfaces en régime d'impulsion à la pression atmosphérique. Le résultat majeur que nous tirons de cette étude est la possibilité d'agir sur la contraction et la filamentation des décharges micro-ondes à la pression atmosphérique en modulant la puissance destinée à entretenir la décharge. Nous avons montré qu'il est possible d'entretenir des décharges filamenteuses, contractées ou diffuses, d'une part, en modifiant la forme du signal de puissance incidente, et d'autre part, en changeant sa fréquence d'impulsion.

L'utilisation d'une caméra CCD à déclenchement rapide nous a permis d'apprécier les différents stades de formation de la décharge durant la période de pulsation. Dans le cas des décharges non filamenteuses, la formation de la colonne de plasma se fait en deux parties. Dans les premiers instants, le plasma initial se propage suivant la direction axiale, direction de propagation de l'onde de surface qui entretient la décharge. Une fois que le plasma a atteint sa longueur maximale, étant donné le niveau de puissance incidente (sa densité électronique en bout de colonne est inférieure à celle de la densité critique au-delà de laquelle l'onde de surface cesse de se propager), le plasma entreprend son expansion radiale jusqu'à atteindre la paroi du tube à décharge, expansion radiale dont la progression est plus lente que celle de la propagation du front d'ionisation. Cette expansion radiale est liée aux effets de la pression cinétique, qui n'est pas constante sur la section de la décharge, à la différence du cas en mode de puissance continu.

L'apparition d'un état diffus de la décharge lorsque la fréquence d'impulsion se situe entre 170 et 200 Hz indique la possibilité d'une relation entre les processus de chauffage du gaz et de conduction thermique ($\tau_T \approx \tau_\kappa$) dont les temps de relaxation estimés correspondent à la période de l'impulsion.

Nous avons observé que les phénomènes de réflexion de l'onde de surface sur le front d'ionisation perturbent la décharge. L'évolution axiale de l'intensité lumineuse émise par la décharge en fin de colonne présente des zones successives d'intensité lumineuse variable, indiquant la formation d'un système d'onde stationnaire. En présence de réflexion, sous l'effet éventuel d'un fort accroissement de la densité électronique, la décharge présente un aspect filamentaire très complexe dû au chauffage intense du gaz (dans cette région de forte densité électronique) et à l'effet de peau qui limite la pénétration du champ micro-ondes dans le volume du plasma.

Nous avons montré, expérimentalement, que la vitesse de propagation du front d'ionisation, en plus de dépendre de la puissance micro-ondes incidente, varie linéairement en fonction de la fréquence d'impulsion.

Le présent travail constitue une étude préliminaire des phénomènes de contraction et de filamentation des décharges entretenues dans un champ micro-ondes par des ondes de surface en régime d'impulsion à la pression atmosphérique. Rappelons, que jusqu'à présent les propriétés de ces décharges n'ont pas fait l'objet d'études approfondies. Il serait intéressant, dans la continuité de ce travail, d'utiliser un générateur de fonctions permettant de varier la période de marche (temps utile du cycle) du signal en créneau pour faire varier la densité de puissance tout en gardant une même période d'impulsion, notamment pour des fréquences proches de 200 Hz où la décharge est moins contractée. Par ailleurs, étant donné les forts gradients de température et de densité qui règnent dans ces décharges, il serait préférable de procéder à des mesures résolues spatialement et temporellement, afin d'apprécier l'évolution et la formation de décharges en régime d'impulsion.

4.7 Références

- ¹ J. Kudela, I. Odrobina, and M. Kando, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 4169 (1998).
- ² A. L. Vikharev, A. M. Gorbachev, O. A. Ivanov, and A. L. Kolysko, *JETP* **74**, 94 (1994) [*Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **106**. 172-185 (1994)].
- ³ A. Rousseau, L. Tomasini, G. Gousset, C. Boisse-Laporte, and P. Leprince, *J. Phys. D : Appl. Phys.* **27**, 2439 (1994).
- ⁴ M. Moisan, and J. Pelletier, *Microwave Excited Plasmas* (Elsevier, New York, 1992).
- ⁵ M. Moisan, C. Barbeau, R. Claude, C. M. Ferreira, J. Margot, J. Paraszczak, A. B. Sà, G. Sauvé, and M. R. Wertheimer, *J. Vac. Sci. Technol.* **B9**, 9 (1991).
- ⁶ G. Himmel, I. Koleva, and H. Schlüter, *J. Phys. IV France* **8**, Pr7-327 (1998).
- ⁷ A. Gamero, A. Sola, J. Cetrino, and V. Colomer, *J. Appl. Phys.* **65**, 2199 (1989).
- ⁸ E. Bloyet, P. Leprince, M. Llamas, and J. Marec, *Phys. Lett.* **83A**, 391 (1981).
- ⁹ V. M. M. Glaude, M. Moisan, R. Pantel, P. Leprince, and J. Marec, *J. Appl. Phys* **51**, 5693 (1980).
- ¹⁰ A. Böhle, O. Ivanov, A. Kolisko, U. Kortshagen, H. Schlüter and A. Vikharev, *J. Phys. D : Appl. Phys.* **29**, 369 (1996).
- ¹¹ A. Gamero, A. Sola, J. Cotrino and V. Colomer, *J. Phys. D : Appl. Phys.* **21**, 1275 (1988).
- ¹² A. Gamero, A. Sola, J. Cetrino, and V. Colomer, *J. Phys. D : Appl. Phys.* **22**, 1482 (1989)
- ¹³ Z. Rakem, P. Leprince et J. Marec, *J. Phys. D* **25**, 953 (1992).
- ¹⁴ M. C. Garcia Martinez, thèse de doctorat, Université de Cordoue, "Étude d'un plasma d'argon entretenu par onde de surface à pression atmosphérique", 1998.

- ^{15.} Yuri P. Raizer, *Gas Discharge Physics*, Springer Verlag, 1997.
- ^{16.} Emil I. Toader, *J. Appl. Phys.*, Phys **28**, 75 (1995).
- ^{17.} B. Pateyron, M. F. Elchinger, G. Delluc, and J. Auberton, *ADEP-Banque de données de l'Université et du CNRS*, édition Direction des Bibliothèques des Musées et de l'Information Scientifique et Technique (1986).
- ^{18.} G. H. Dieke and H. M. Crosswhite, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **2**, 97 (1962).
- ^{19.} Y. Kabouzi, M. D. Calzada, M. Moisan, K.C. Tran, and C. Trassy, *J. Appl. Phys.* **91**, 1008 (2002).
- ^{20.} M. Baeva, X. Luo, B. Pfelzer, J. H. Schäfer, J. Uhlenbusch and Z. Zhang, *Plasma Sources Sci. Technol.* **8**, 142 (1999).

Chapitre 5

Destruction des gaz à effet de serre par une décharge micro-ondes à la pression atmosphérique

Les plasmas offrent une approche nouvelle et prometteuse dans le domaine de la détoxification des gaz nuisibles à l'homme et à son environnement. Comparées aux méthodes dites classiques, l'incinération par exemple, les technologies basées sur les plasmas permettent de réduire plus efficacement et de façon écologique un certain nombre de gaz nuisibles à notre environnement. Les dix dernières années ont vu un accroissement considérable de l'utilisation de la technologie plasma pour la détoxification gazeuse. Cette forte demande du point de vue industriel a engendré un nombre important d'études scientifiques. Dans ce chapitre, nous allons considérer le cas particulier de la destruction des gaz à effet de serre, tels le SF_6 et le CF_4 , par une décharge micro-ondes à onde de surface entretenue à la pression atmosphérique. Nous analyserons l'influence des paramètres opératoires (puissance micro-ondes, débit des gaz et rayon de la décharge) sur l'efficacité de destruction de ces gaz obtenue par l'ajout d'oxygène à la décharge. Nous discuterons aussi de

l'influence de la contraction radiale sur l'efficacité de destruction des gaz à effet de serre. Finalement, nous montrerons qu'il est possible d'atteindre des taux de destruction supérieurs à 95% pour le SF₆, pourvu que la puissance micro-ondes soit suffisamment élevée et le rayon du tube à décharge petit.

5.1 Introduction

La protection et la préservation de notre environnement font partie des thèmes les plus préoccupants de nos sociétés modernes. Les changements climatiques advenus ces derniers temps ne sont plus des projections scientifiques, mais des faits vécus. De nos jours, de nouvelles législations, de plus en plus sévères, visant à limiter, sinon à interdire les rejets de déchets industriels, sont mises en œuvre à mesure que la société et les acteurs industriels prennent conscience des dangers reliés à la dégradation de notre environnement. Bien que les réglementations des rejets toxiques apportent, dans ce domaine, des réponses à la fois incitatives et coercitives, innover et produire tout en respectant l'environnement sont devenus des normes et des critères de qualité. En introduisant de nouvelles technologies écologiquement propres et plus efficaces du point de vue énergétique, la communauté scientifique est devenue un acteur essentiel dans la lutte contre la pollution atmosphérique.

La pollution gazeuse constitue un des problèmes majeurs affectant notre environnement. L'impact de cette pollution sur l'homme et sur son environnement peut être classé en trois catégories selon la nature des gaz polluants rejetés dans l'atmosphère : 1) les COV (composés organiques volatils), comme le benzène, touchent directement à la santé humaine et sont à l'origine de maladies cancéreuses; 2) les CFC (composés fluorocarbonés), utilisés comme gaz propulseurs dans les aérosols ou dans les systèmes de réfrigération, participent à la dégradation de la couche d'ozone stratosphérique entraînant un accroissement des cancers de la peau; 3) les gaz à effet de serre, tels le CO₂, le CH₄ ou les composés perfluorés CPF (gaz

utilisés dans la fabrication des puces en microélectronique ou PFC en anglais), sont responsables de l'actuel réchauffement planétaire et des changements climatiques qui en découlent.

5.2 L'effet de serre

L'effet de serre est⁵ « un réchauffement de la Terre, des océans et de l'atmosphère dû à la rétention, par un certain nombre de gaz atmosphérique, d'une partie de la chaleur induite par les rayons du soleil ». Le système Terre-atmosphère reçoit un flux de rayonnement de 342 W/m^2 en provenance du soleil. Une partie de ce flux d'énergie est absorbée par la surface terrestre, les océans et l'atmosphère alors que l'autre partie (30%) est réfléchi par la couche d'ozone stratosphérique, les déserts, les neiges et les nuages (vapeur d'eau).

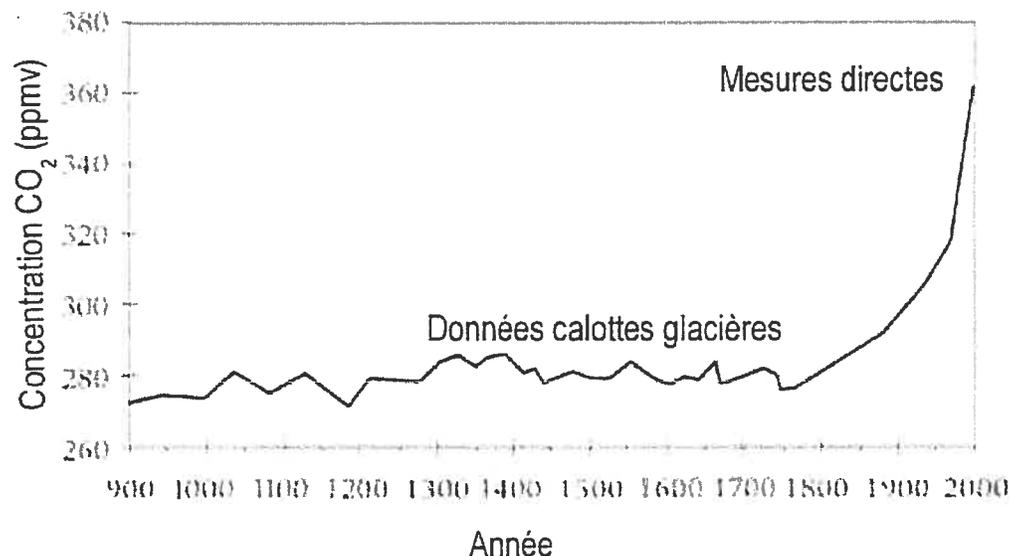


Figure 5-1 : Évolution temporelle de la concentration de CO₂ dans l'atmosphère obtenue à partir des calottes glacières.⁶

⁵ Édouard Bard, Professeur au collège de France, titulaire de la chaire d'évolution du climat et de l'océan, dans *La Recherche*, septembre 2002.

⁶ Source : Environnement Canada. http://www.ec.gc.ca/pdb/ghg/ghg_home_f.cfm

En absorbant 50% du flux énergétique provenant du soleil, la surface terrestre se réchauffe. Comme tout corps porté à une température donnée, la surface terrestre émet, dans toutes les directions, un rayonnement électromagnétique. Ce rayonnement *infrarouge* est, en partie, réabsorbé par les gaz de l'atmosphère et réémis en direction de la Terre qui s'échauffe encore un peu plus : c'est l'*effet de serre* ou *forçage radiatif*.

Si l'on exclut l'activité humaine, en constante augmentation, l'effet de serre seul permet d'élever la température terrestre à une moyenne d'environ 15–18 °C. Celle-ci serait de -18 °C sans ce forçage radiatif naturel. Cependant, depuis la venue de l'industrialisation dès le 19^{ième} siècle, la concentration des principaux gaz à effet de serre (CO₂ et CH₄) a fortement augmenté (voir Figure 5-1) induisant un forçage radiatif de plus en plus intense, d'où un réchauffement global de la Terre.

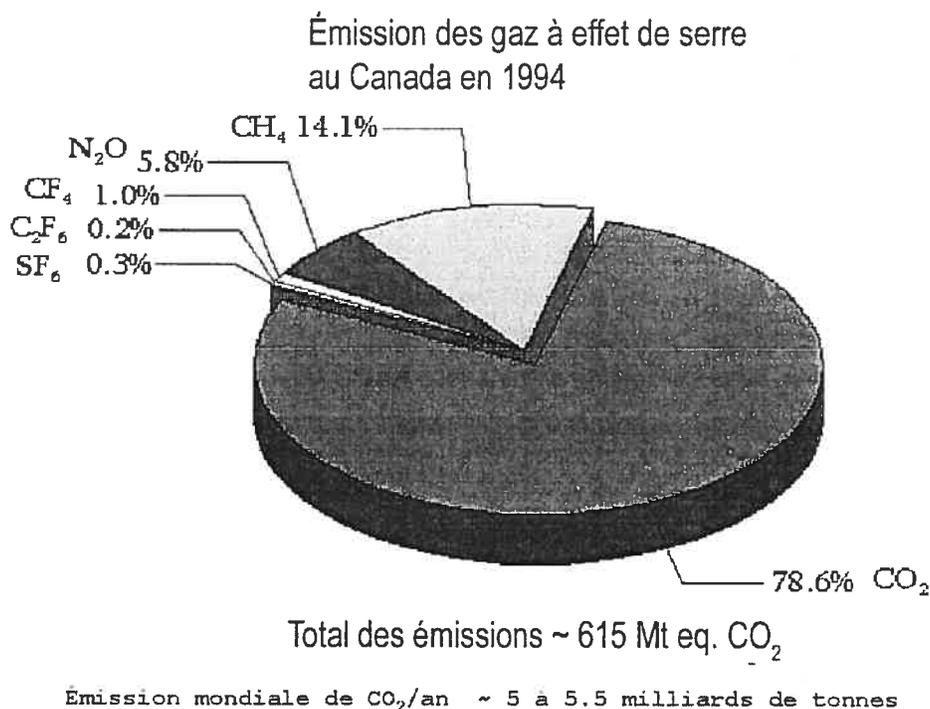


Figure 5-2 : Total des émissions des gaz à effet de serre au Canada pour l'année 1994.

En 1997, sous l'égide des Nations Unis, trente-neuf pays signèrent le protocole de Kyoto visant à réduire leur niveau d'émissions de gaz à effet de serre (voir Figure 5-2 pour le Canada, la part du Québec étant de 12% du total des émissions canadiennes) à l'horizon 2008-2012.³ Au total, six gaz à effet de serre ont été identifiés comme potentiellement dangereux, qui sont :³

- Dioxyde de carbone (CO_2)
- Méthane (CH_4)
- Oxyde nitreux (N_2O)
- Hydrofluorocarbones (HFC)
- Hydrocarbures perfluorés (PFC)
- Hexafluorure de soufre (SF_6)

Bien que le total des émissions de PFC (CF_4 , C_2F_6 , etc.) et de l'hexafluorure de soufre (SF_6) soit faible comparativement à celui du CO_2 (4~3%), ces gaz sont potentiellement plus dangereux et peuvent, sous peu, contribuer très fortement à la tendance actuelle de réchauffement planétaire. À titre d'exemple, le potentiel de réchauffement planétaire du CF_4 est 6000 fois supérieur à celui du CO_2 alors que celui du SF_6 est 9000 fois plus élevé. Ce grand potentiel de réchauffement des PFC est dû (voir Figure 5-3) à la fois, à une grande section efficace d'absorption dans le domaine infrarouge et à une très lente dégradation dans l'atmosphère de ces composés. Cette dernière propriété vient du fait que ces molécules sont chimiquement très stables : l'énergie de liaison du CF_4 est de 5 eV et celle du SF_6 de 3.98 eV.

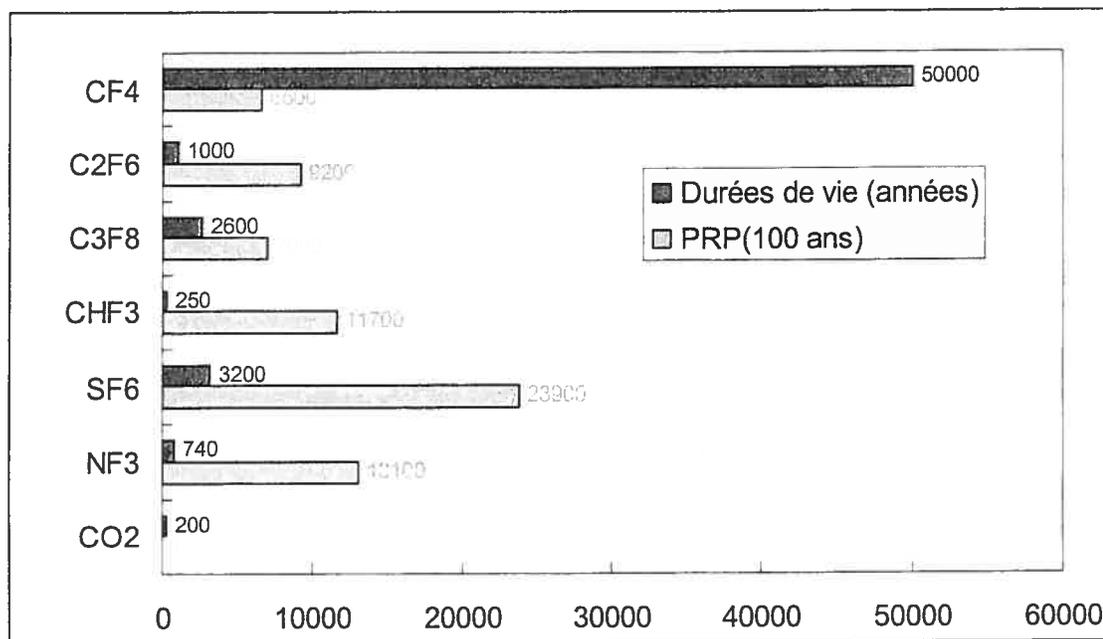


Figure 5-3 : Durée de vie dans l'atmosphère et potentiel de réchauffement planétaire (PRP) sur 100 ans relativement au CO₂ pour divers PFC.

Parmi les secteurs de l'industrie visés par le protocole de Kyoto figurent les entreprises œuvrant dans le domaine des semiconducteurs. Ces entreprises utilisent, en grandes quantités, des composés perfluorés dans leurs processus de fabrication des circuits imprimés tels la gravure de motifs sub-micrométriques et le dépôt de couches minces, mais aussi dans le nettoyage des réacteurs. En raison de la croissance enregistrée dans ce domaine, plusieurs projections indiquent que l'utilisation de ces gaz continuera à s'accroître dans un futur proche.

En 1996, les manufacturiers américains de semiconducteurs ont volontairement signé un accord (MOU, Memorandum Of Understanding) avec l'agence américaine de protection de l'environnement (EPA) dans le but de rechercher des solutions permettant de réduire leurs émissions de PFC. Du fait que ces industries sont dans l'impossibilité de réduire la quantité de ces composés perfluorés utilisés dans leurs procédés, il a été nécessaire de concevoir de nouvelles méthodes de destruction afin de convertir les PFC (SF₆

inclus) en des substances inoffensives pour l'environnement, tout en permettant à ces entreprises de rester compétitives et performantes.

Des procédés de détoxification comme *l'absorption* (processus de transfert de masse où le polluant gazeux est incorporé à un liquide absorbant), *l'incinération* (oxydation à haute température de gaz ou éventuellement de liquides ou solides), *l'adsorption* (fixation physique des particules polluantes sur une surface, généralement solide) ou encore *l'inflammation* (combustion directe des effluents avec un faible apport de combustibles extérieurs) ont d'abord été étudiés et dans certains cas mis en place. Cependant, divers inconvénients tels le coût, la sécurité, le traitement des sous-produits en plus de la faible efficacité de conversion de ces produits ont été des arguments forts menant à l'abandon de ces méthodes dites classiques. Concernant les gaz perfluorés tels le CF_4 et le SF_6 , aucune des méthodes citées ne permet de les détruire. On s'est alors tourné vers des procédés plasmas, plus efficaces pour détruire des gaz chimiquement très stables comme les PFC.

De nos jours, les méthodes de traitement d'effluents gazeux par plasma sont communément acceptées par les industries et sont couramment utilisées dans divers procédés de détoxification gazeuse, liquide ou solide. Ces méthodes présentent plusieurs avantages combinant une grande efficacité de conversion à un faible coût par kilogramme de déchet traité.

5.3 Contribution de l'auteur

L'article suivant décrit nos travaux sur la détoxification des PFC dans une décharge micro-ondes entretenue à la pression atmosphérique. Nous analyserons l'efficacité de destruction de ces gaz en fonction des paramètres opératoires, comme la puissance micro-ondes, le débit des gaz et la concentration des PFC. Nous soulignerons aussi l'influence de la contraction et de la filamentation sur l'efficacité de destruction des PFC dans ces décharges produites à la pression atmosphérique. En ce qui concerne l'article,

l'auteur de la thèse a effectué, sous la direction du professeur Michel Moisan, les mesures expérimentales et rédigé les premières versions de l'article. Les versions finales ont été rédigées conjointement avec le professeur Michel Moisan. Pour des raisons de droits d'auteur, le calcul thermodynamique a été effectué par le Dr. Christian Trassy à Grenoble (France).

Abatement of perfluorinated compounds using microwave plasmas at atmospheric pressure

Y. Kabouzi

Groupe de Physique des Plasmas, Université de Montréal, Montréal H3C 3J7,
Québec

M. Moisan⁷

Groupe de Physique des Plasmas, Université de Montréal, Montréal H3C 3J7,
Québec

J. C. Rostaing

Air Liquide Recherche et Développement, B.P. 126 Les Loges-en-Josas, 78354
Jouy-en-Josas, France

C. Trassy

EPM-Madylam, ENSHMG, 38402-St-Martin d'Hères, France

D. Guérin

Air Liquide Recherche et Développement, B.P. 126 Les Loges-en-Josas, 78354
Jouy-en-Josas, France

D. Kéroack

Groupe de Physique des Plasmas, Université de Montréal, Montréal H3C 3J7,
Québec

Z. Zakrzewski⁸

⁷ Electronic mail: [REDACTED]

⁸ Permanent address: Polish Academy of Sciences, IMP-PAN, 80-952 Gdansk, Poland.

Groupe de Physique des Plasmas, Université de Montréal, Montréal H3C 3J7,
Québec

Publié dans : J. Appl. Phys. **93**, 9483 (2003).

Abstract

Microwave plasmas sustained at atmospheric pressure, for instance by electromagnetic surface waves, can be efficiently used to abate greenhouse-effect gases such as perfluorinated compounds (PFCs). As a working example, we study the destruction and removal efficiency (DRE) of SF_6 at concentrations ranging from 0.1 to 2.4 % of the total gas flow where N_2 , utilized as a purge gas, is the carrier gas. O_2 is added to the mixture at a fixed ratio of 1.2-1.5 times the concentration of SF_6 to ensure full oxidation of the SF_6 fragments, providing thereby scrubbable by-products. Fourier-transform infrared spectroscopy has been utilized for identification of the by-products and quantification of the residual concentration of SF_6 . Optical emission spectroscopy was employed to determine the gas temperature of the nitrogen plasma. In terms of operating parameters, the DRE is found to increase with increasing microwave power and decrease with increasing gas flow rate and discharge tube radius. Increasing the microwave power, in the case of a surface-wave discharge, or decreasing the gas flow rate increases the residence time of the molecules to be processed, hence the observed DRE increase. In contrast, increasing the tube radius or the gas-flow rate increases the degree of radial contraction of the discharge and, therefore, the plasma-free space close to the tube wall: this comparatively colder region favors the reformation of the fragmented SF_6 molecules, and enlarging it lowers the destruction rate. DRE values higher than 95 % have been achieved at a microwave power of 6 kW with 2.4% SF_6 in N_2 flow rates up to 30 standard liter/min.

5.4 Introduction

The control and reduction of emissions of gases detrimental to the environment, which include greenhouse-effect gases, constitute one of today's dominant environmental concerns. Perfluorinated compounds (PFCs), which are molecules saturated with fluorine bonds and, therefore, highly stable, have been identified in the early 1990s as potent global warming gases.¹ In contrast to other greenhouse gases like CO_2 and CH_4 , PFCs such as C_2F_6 , SF_6 and CF_4 , because of their chemical stability, are only slowly removed from the atmosphere: for instance, CF_4 has an estimated lifetime close to 50 000 years (120 years for CO_2).² Moreover, due to the PFC strong infrared absorption cross-section, their global warming potential is 3 to 4 orders of magnitude higher than that of CO_2 . On the long term, their contribution to the greenhouse effect and the related climate changes could be significant.³ There already exists voluntary action plans from some major industries to strongly reduce atmospheric PFC emissions. PFCs are being increasingly utilized, for example, in semiconductor fabrication calling for plasma processes such as the dry etching of wafers for the lithographic definition of microcircuit patterns or the in-situ plasma cleaning of reactor chambers in chemical vapor deposition systems.

Several methods for reducing PFC emission are being considered in the particular case of the semiconductor industry.⁴ The investigated strategies range from long-term solutions, such as alternative chemistries, to short-term solutions, like process and hardware optimization, capture/recycling, and, finally, abatement. Substitution of current fluorine precursors for etching is likely to take many years, if at all, since the presence of CF bonds is at the basis of anisotropy control via sidewalls passivation. In contrast, for CVD reactor cleaning, intrinsically non PFC emitting chemistries based on F_2 or on remote NF_3 plasmas⁵ (achieving almost complete dissociation of NF_3) are gaining wide acceptance in new semiconductor manufacturing facilities. However, notable additional CF_4 generation can take place upon cleaning of

CVD reactors used to grow future carbon-rich low-permittivity dielectric materials. Capture and recycling based on membrane separation, adsorption and distillation are technically proven, but failed in demonstrating acceptable cost. Therefore, it is believed that, for several years to come, abatement will still play an important role in the strategies for reducing PFC emission. In that respect, chemical conversion of PFCs using non-equilibrium plasmas offers an attractive alternative to classical combustion⁶ and electrothermal technologies owing to higher efficiency, easier operation, lower cost, and enhanced safety.⁷

A critical consideration regarding the implementation of any plasma abatement system in semiconductor plants is its intake position with respect to the effluents from the process reactor.⁷ It can be installed between the tool turbo-molecular pump and its backing pump(s), in which case the term *foreline* abatement⁸⁻¹⁵ is used (intake pressure of several hundreds of mTorr). It can also be located at the outlet of the backing pump(s), in which case it is called *post-pump* abatement (intake at atmospheric pressure). For operator safety and pump reliability reasons, it is a systematic practice to strongly dilute the effluents in N₂ as they reach atmospheric pressure on the exit side of the pumping system. Consequently, the most important advocated advantage of the foreline approach rests in the direct remediation of an undiluted stream of effluents, thereby saving the energy required to ionize the N₂ purge gas. However, a major advantage of the post-pump approach is that it is fully transparent to the process tool, meaning that it cannot perturb it: the increase in pressure resulting from the operation of the post-pump remediation plasma is too small to increase the foreline pressure and, furthermore, none of its by-products can diffuse back to the reactor chamber. Also, in the post-pump system, the amount of highly corrosive fluorinated molecules transiting through the pump is less than with the foreline system where the incoming, intact, PFC molecules are dissociated before entering the pump. In addition, breakdown or maintenance of a post-pump abatement system does not require halting the process reactor. Finally, it allows the

effluents from many reactors to be merged into a single abatement unit (*end-of-pipe system*).^{7,16-18}

The novel abatement method described in this article relies on a surface-wave plasma system¹⁶ that operates at 2450 MHz in a nitrogen-based gas flow, at atmospheric pressure and microwave powers ranging from 1.5 to 6 kW. The ability to meet routinely and on a long-term basis such tough operating conditions is an essential feature of our post-pump remediation process. Measurements of the plasma properties and DREs are reported for total flow rates as high as 60 standard liters/min (slm), although the system has been operated up to 120 slm without the plasma choking. SF₆ is used as a working example of PFCs, even though other PFC gases such as C₂F₆ and CF₄ have been successfully abated with the present system. After interacting with the discharge, which includes O₂ (present case) or H₂, the PFCs are transformed into stable and low-molecular weight, acid-like (fluorinated) compounds, which can then be scrubbed on a soda lime bed or similar alkaline solid media.

The present article is organized as follows: section 2 discusses the respective interest and limitations of using, at atmospheric pressure, corona-type or microwave discharges for gas abatement. Section 3 considers the influence of the operating parameters on DRE. Section 4 introduces our specific microwave plasma source and its diagnostics means. Section 5 describes the phenomenon of radial contraction, which is essential for understanding the properties of these atmospheric-pressure microwave discharges, and it reports spectroscopic measurements of the gas temperature in a pure nitrogen discharge. Section 6 provides the abatement rates for SF₆ as functions of absorbed microwave power, N₂ flow rate, discharge tube radius and O₂ and SF₆ concentrations. Section 7 presents a summary and the conclusion.

5.5 Consideration on the remediation efficiency and energy cost of corona-type and microwave plasmas for abating gaseous effluents at atmospheric pressure

Two main classes of plasmas can be used for gas chemistry, including pollutant remediation, at atmospheric pressure: 1) *thermal plasmas*, which originate from discharges that are in, or close to, local thermodynamic equilibrium (LTE), such as the high-current arc^{19,20} and the inductively coupled plasma (ICP) torch.²¹ 2) *non-thermal plasmas (non-equilibrium plasmas)*, where the mean energy of electrons greatly exceeds that of ions and neutrals. This is the case of the dielectric barrier discharge (DBD)^{22,23} and of the corona discharge,^{24,25} where the gas temperature is low, close to room temperature. Microwave discharges are also non-thermal plasmas, but in contrast to DBDs, their gas temperature is usually higher, in the 500-5000 K range.²⁶⁻²⁸ Departure from LTE in these various discharges comes from the fact that the electric field energy is essentially communicated to the electrons and that, per collision, light particles transfer very little of their energy to heavy particles, requiring an extremely large number of collisions, not necessarily met, to share this energy evenly. Clearly, to save on electrical energy and reduce the cost of ownership of abatement systems, one would tend to use the coldest plasma possible, relying on heating the electrons only to achieve an efficient chemistry.

All plasma-based abatement techniques have in common to provide electrons, positive and negative ions, atoms, molecules and their fragments, the heavy particles being eventually in an excited state. In non-LTE plasmas, the chemistry leading to the destruction and transformation of the molecules to be abated can occur essentially in two main ways: i) In high electron-density microwave discharges sustained in a continuous-wave (cw) mode, the electron average energy is in the 1-3 eV range. Electrons thus collide mainly

elastically (hence the heating of the gas) with both the molecules to be eliminated and the background gas. However, it is the inelastic collisions that provide the species (free radicals, molecular fragments and ions, some of them in an excited state) that initiate and supply the chemical reactions; ii) in DBDs and corona discharges, which are low electron-density pulsed discharges, the electrons are generally more energetic (3-7 eV) than in microwave plasmas, but are present essentially during the pulse on-time, which is only a fraction of the processing cycle. However, these energetic electrons, which make most of their collisions with the background gas molecules, predominantly achieve inelastic collisions, dissociating molecules and providing excited-state atoms, radicals and molecules. Some of these species have relatively long lifetime and, therefore, eventually react with the polluting molecules, even though the electrons are no longer present.²⁹ In other words, in the case of cw microwave discharges, electrons can participate (but not necessarily do so) in all phases of the ongoing chemistry, whereas in DBDs the electrons mainly initiate the process that then develops, in absence of electrons, through mutual interaction of the heavy particles, as is essentially the case in the flowing afterglow of a discharge.

The intrinsic differences between plasma chemistry in DBDs and in microwave discharges raise the question of the most appropriate type of discharge for gas abatement. Answering this question requires setting in advance the required DRE and knowing the energy consumption per abated molecule, the nature of the by-products and their disposal means, and the cost of ownership of the system, all these given the type and concentration of the pollutants to be handled and, whenever the case, their carrier gas.

5.5.1 Nature of the by-products

An absolute prerequisite for any plasma abatement scheme is to provide, in the end, inoffensive by-products.³⁰ For example, eliminating C_2F_6 through a process yielding CF_4 as one of the residual molecules is not

acceptable, nor is the emission to the atmosphere of by-products that are immediately dangerous to life and health. The amount of unabated molecules ultimately released into the atmosphere is also a basic concern. Its admissible level, expressed in terms of the pollutant absolute concentration or the percentage of it stemming from a given industrial system, is generally set by specific national or international regulations or voluntary environmental protection roadmaps from private industries.

The intrinsic differences between the chemistry in DBDs and in cw microwave plasmas generally lead to different final by-products. As a rule, microwave discharges yield small and simple molecules⁸ that can easily be scrubbed. This feature results from the large number of electrons colliding with heavy particles and the continuous action of these collisions throughout the abatement cycle, which, first, contribute to break the pollutant molecule into atoms and small molecular fragments and, second, limit the size of any by-product. Besides this effect, frequent electron collisions also reduce the probability for selective reformation (we prefer reserving the term recombination for charged particles) of the original molecule from its fragments. In contrast, in the case of DBDs, there are electron collisions only during the first stage of the process and it is the ensuing excited molecules of the background gas that reduce and/or oxidize the molecule to be abated, hence the possibility of building up larger molecules than with microwave discharges.³¹

5.5.2 Energy cost per abated molecule

When it comes to energy consumption per abated molecule, DBDs and corona discharges can be much more efficient than microwave discharges.³² This is, in fact, the case when the pollutants are in low concentrations (typically lower than 1000 ppm). Then, even when the pollutants are diluted in fast flowing gases, DBDs or corona discharges provide high DRE values³³ at low energy consumption per abated molecule. This small energy expenditure

stems from the negligible increase of the gas enthalpy by the discharge since most electrons transfer their energy to atoms and molecules through inelastic collisions. However, when the pollutant concentration exceeds typically 2000 ppm in volume, the DRE of DBDs and corona discharges decrease rapidly as the pollutant concentration is increased.³⁴ In the particular case of semiconductor processing waste-streams, the PFC concentrations are typically 1000-2000 ppm in volume or even higher when the N₂ dilution rate is lowered to a minimum to decrease the facility gas costs. At such pollutant levels or higher, cw microwave plasmas can provide higher DRE values, of the order of 95-99%, as necessary to comply with the PFC emissions reduction roadmaps. As will be discussed in Sec. 5.8, the DRE upper limit of any plasma detoxification system ultimately comes from the reformation rate of molecular fragments to their initial molecules. This rate decreases when the temperature of the discharge gas is increased (Sec. 5.6),¹⁴ hence the higher abatement efficiency of microwave discharges at high pollutant levels.

Clearly, to solve a given environmental problem, discharge systems are available that can reduce the effluent value to the level set by national or international regulations. The energy cost stems from this choice.

5.6 Factors affecting gas abatement efficiency

Before turning specifically to PFC abatement based on surface-wave discharges sustained with microwaves, we consider, in general, the influence of operating conditions and discharge parameters upon gas abatement with electrical discharges.

5.6.1 Concentration of the gas to be abated

When keeping gas pressure and microwave power constant, but increasing the concentration of the molecules to be abated, the DRE value (expressed in percentage) can stay constant or decrease. A decrease of the

DRE results mainly from more pollutant molecules being rebuilt because the absolute number of their (non-oxidized) fragments in the discharge then grows.

An increased number of fragments of the initial molecule can also lead to an increased formation of (unwanted) by-products such as, for example, CF_4 when abating C_2F_6 .

5.6.2 Electron number density and electron energy

When increasing the density of electrons, provided that their energy remains approximately constant, there should be a net increase of the DRE through increased electron collisions with the PFC molecules. The electron density can be increased either by increasing the power density dissipated in the discharge or by adding to the carrier gas a small amount of a gas that is more easily ionized. However, the addition of such an adjuvant gas leads, in practice, to a decrease of the average electron energy. Therefore, the percentage of this added gas should be set by a trade-off between the increase in electron density and the decrease of the average electron energy.

In fact, one can argue that it is not the density of the electrons, but the actual total number of electrons encountered by the molecule to be abated, as it goes through the discharge, that really matters (as a first approximation, reformation of the molecule is not taken into account in such a reasoning). Therefore, the lower the electron density, the longer the interaction path (residence time) of the molecule needs to be. Nonetheless, the plasma column should not be made longer than required as it would represent a waste of energy.

5.6.3 Residence time

The residence time of molecules within the discharge volume decreases when the gas flow rate is increased. Surface-wave-sustained plasmas offer a unique additional possibility of controlling the residence time since the length of their plasma column increases with increasing power, provided the surface wave is not reflected on some obstacle.

5.6.4 Radial contraction of the discharge

The fact that an arc discharge in ambient air is radially contracted is a well-known phenomenon. The same can happen with radio-frequency (rf) and microwave discharges. The degree of contraction of a discharge can be defined as the ratio of the plasma glow radius to the discharge tube radius. The lower the thermal conductivity of the gas, the more radially contracted is the discharge.²⁶ For example, an argon discharge contracts strongly in contrast to a helium discharge. The contracted discharge is centered on the axis when the discharge tube is mounted vertically. When the electron density is high enough, the skin effect can transform this centered filament into two or more smaller filaments that are then off-axis.²⁶⁻³⁵

The higher the degree of contraction, the larger is the radial portion within the tube, adjacent to its wall, where the gas temperature is low compared with that of the plasma filament(s).

In the present set of experiments, the carrier gas is N₂. A pure N₂ microwave discharge operated at atmospheric pressure at 2.45 GHz has a gas temperature slightly below 6 000 K resulting, at such a high temperature, in a thermal conductivity close to that of helium.²⁶ This explains why the N₂ discharge is not contracted, at least in tubes with diameters below 14 mm. However, introducing gases other than helium in the nitrogen discharge reduces the gas temperature and thermal conductivity and, thus, favors the radial contraction of the discharge.

5.6.5 Gas temperature and reformation rate

The gas temperature of a microwave discharge can be increased by increasing the absorbed power density, essentially because of the increase in electron density leading to an increased number of electron-heavy particle elastic collisions. In a contracted discharge (e.g. argon), the electron density of the plasma filament tends to be higher than it would be if it were not contracted. As a result, for a given discharge, gas temperature is higher in the contracted state.²⁶

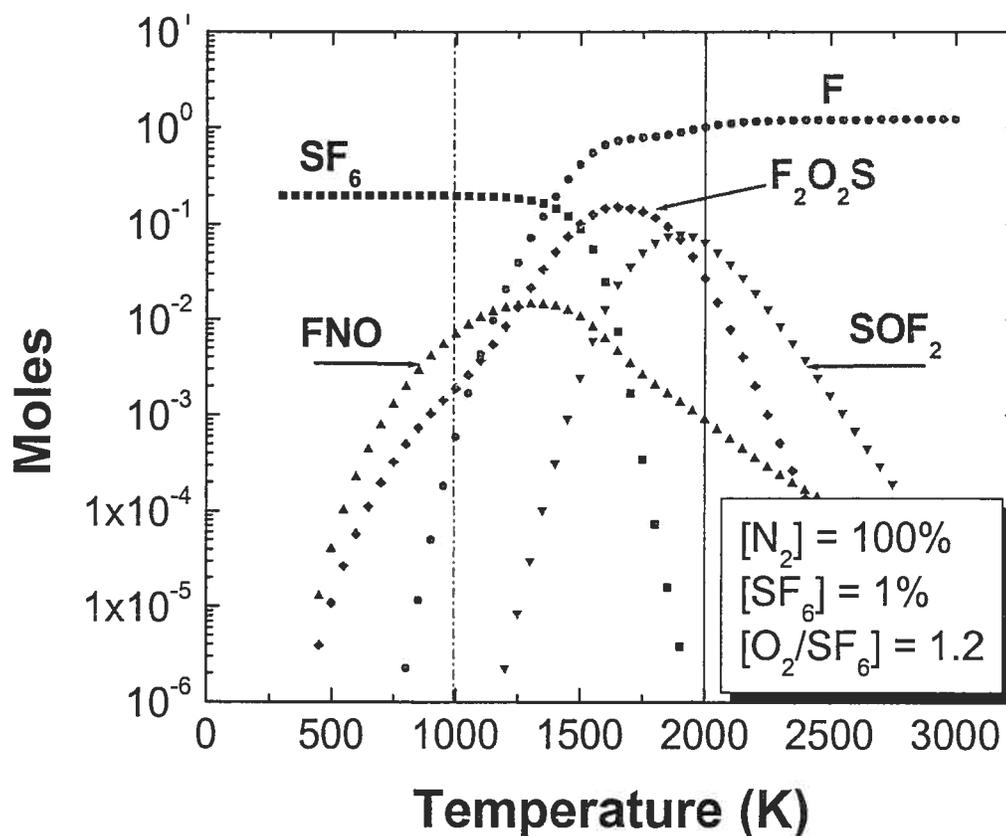


Figure 5-4 : Calculated molar fraction of SF_6 and resulting fluorine-containing fragments in a N_2 -based discharge with added O_2 as functions of the temperature, assuming thermodynamic equilibrium.

Increasing the gas temperature above a certain value can substantially reduce the reformation rate of the initial molecules. To see this, we consider

Figure 5-4, which shows the calculated molar fraction of SF_6 and fragments of it in an N_2 -based discharge with added O_2 as a function of the temperature.³⁶ These results have been obtained assuming thermodynamic equilibrium, which is not the case in microwave discharges where the electrons have a higher temperature than that of the heavy particles. Nonetheless, when limiting our considerations to reactions between atoms and molecules as is the case in the reformation process, such thermodynamic calculations should provide a first approximation to the relative concentration of the various molecules, radicals and atoms present in the discharge. These calculations show that the SF_6 molecule is thermally stable up to 1300 K, and that at 1700 K, its molar fraction is reduced to about 10^{-3} times the value at temperatures below 1300 K. However, we know that this is not the case in a non-LTE microwave discharge where gas temperatures of 1700 K are not enough to thermally dissociate at all the SF_6 molecule. Nonetheless, such temperatures are high enough to ensure a low reformation rate of the fragmented molecules.

5.7 Experimental arrangement

Figure 5-5 shows schematically the plasma source and its diagnostic means, which include a monochromator for optical emission spectroscopy and a charged coupled device (CCD) camera to photograph the discharge. A Fourier-transform infrared (FTIR) interferometer is used to determine and quantify the molecular species coming out from the discharge, before or after the soda lime scrubber.

The discharge is sustained by an azimuthally-symmetric electromagnetic surface wave excited by a surfaguide³⁷ wave-launcher at 2450 MHz. This surfaguide connects to standard WR-340 rectangular waveguide components. The fused silica discharge tubes have an inner diameter $2R$ ranging from 4 to 12 mm. Because of the large microwave power absorbed in plasma, the discharge tube is enclosed coaxially within a slightly larger diameter fused silica tube to achieve a cooling jacket through which a low-loss

dielectric liquid (e.g. dimethylpolysiloxane) circulates and ultimately transfers heat to a refrigerating system. This arrangement enables us to operate the discharge continuously at absorbed linear power densities exceeding 250 W/cm in small diameter tubes without damaging them. A cylindrical metallic conductor surrounds the tubes. Its diameter (52 mm) is such that it operates as a waveguide at cut-off. This ensures an efficient operation of the surface-wave plasma source³⁸ while, at the same time, it acts, as a Faraday cage, protecting the operators and the equipment from microwave radiation. Microwave power was actually varied from 1500 to 6000 W. The gases were metered using mass flow controllers.

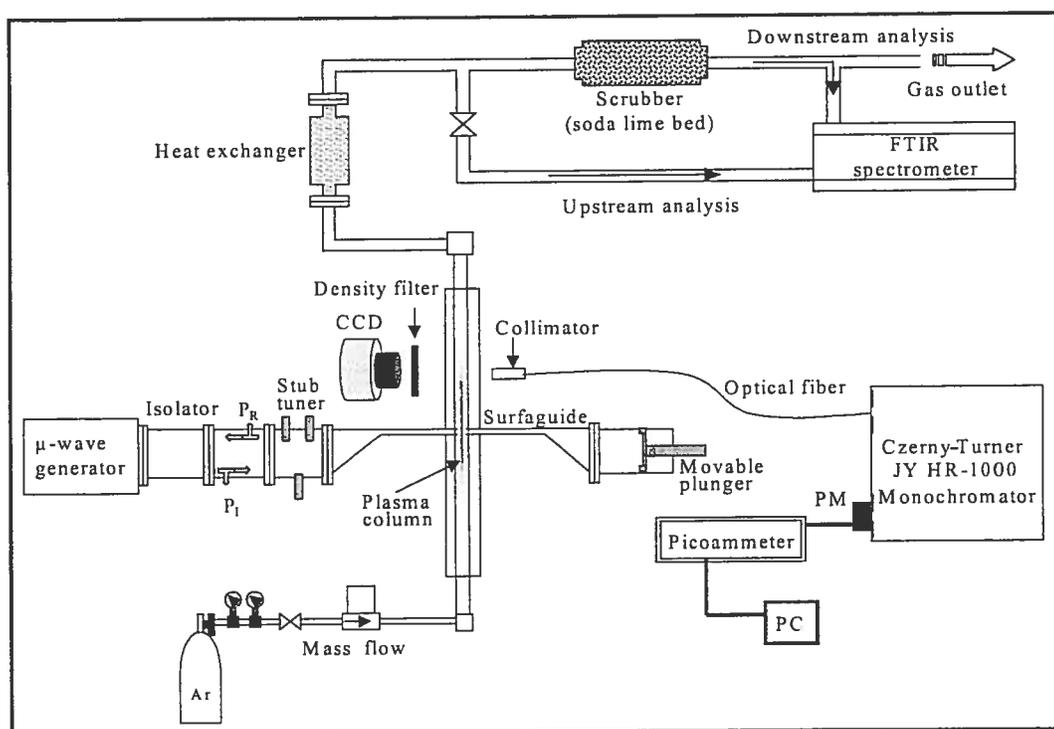


Figure 5-5 : Schematic of the experimental arrangement showing the components of the plasma source and the diagnostic means.

Identification of the by-products, before and after the soda lime scrubber, is effected through FTIR analysis. The FTIR interferometer is equipped with a 10 cm path-length fused silica cell with KCl windows. The spectral resolution of the FTIR is 2 cm⁻¹, and each spectrum is averaged over

32 scans to improve the signal-to-noise ratio. The determination of the SF₆ abatement rate requires calibrating the FTIR interferometer at different SF₆ concentration levels to obtain the corresponding detector response, which is then used to establish the residual concentration of SF₆ past the discharge.

The CCD camera is used to record the emitted light intensity of a given segment (maximum length 15 cm at a time) of the plasma column.

Light emitted from the discharge is collected perpendicularly to its axis by a 35 mm long and 2 mm inner diameter collimator, located at a fixed distance from the wave launcher. Its inner wall is painted black to avoid stray light. It moves transversally to the discharge axis to collect the light emitted along various chords of the plasma column, as required to obtain a radial profile through Abel inversion. The light from the collimator is guided through an optical fiber and ultimately focused onto the entrance slit (10-50 μm) of a 1 m focal length monochromator (JY-ISA HR-1000) equipped with a 2400 grooves/mm holographic grating. The detection system comprises a photomultiplier and the photocurrent is measured with a picoammeter connected to a computer (PC) via a data acquisition board. The high spectral resolution of the monochromator enables us to obtain the N₂⁺ rotational band that provides the discharge gas temperature.

5.8 The phenomenon of contraction in microwave discharges at atmospheric pressure

Tubular electrical discharges sustained at high enough gas pressure can undergo radial contraction, meaning that the radial extension of their plasma glow can be smaller than the radius of the discharge tube.³⁹⁻⁴⁶ In contrast to direct current (dc) discharges where the contracted discharge always takes the form of a single straight filament, rf and microwave discharges can also yield two or more plasma filaments depending on discharge operating conditions.²⁶ The plasma-free region, resulting from the contraction effect, limits the

abatement efficiency, as will be discussed in Sec. 5.9.2.3. To understand how contraction affects the DRE, we now summarize the main features of this phenomenon and illustrate it with observed radial distributions of gas temperature.

In a previous article,²⁶ we showed that radially non-uniform gas heating is at the origin of discharge contraction and that the degree of contraction increases with decreasing thermal conductivity of the discharge gas. As to the appearance of multiple filaments, it is related to the skin effect, i.e. the limited penetration of the high-frequency electric field into the plasma. Penetration depth decreases with increasing electron density and field frequency and, therefore, above a certain value of electron density and field frequency, the single plasma filament breaks into two or more smaller-diameter plasma filaments.

To illustrate some aspects of the radial contraction of atmospheric-pressure microwave (surface-wave) plasmas, we will consider, on the one hand, neon and argon discharges, which contract, and, on the other hand, the nitrogen discharge, which hardly does so. However, nitrogen discharges contract when adding PFC molecules or operating at high flow rates (≥ 8 slm). The case of neon has been chosen to illustrate the main aspects of discharge contraction.²⁶

5.8.1 Effect of the discharge tube inner radius and gas nature on the contraction phenomenon

For gas discharges undergoing contraction, the radius of the discharge glow first grows as a function of R , almost filling the tube cross-section; then, with further increasing R , the glow radius progressively saturates,²⁶ as shown in Figure 5-6. Therefore, continuing to increase R above this value provides more and more plasma-free space between the discharge filament and the tube wall. In this plasma-free space, the number of electron collisions with the

heavy particles is comparatively much less than in the glow zone and the gas temperature is lower than in the filamentary discharge itself. Both these conditions make this plasma-free region an efficient reformation zone for fragmented molecules since reformation is then thermodynamically more probable (Figure 5-4) and electron collisions less susceptible to hinder this process.

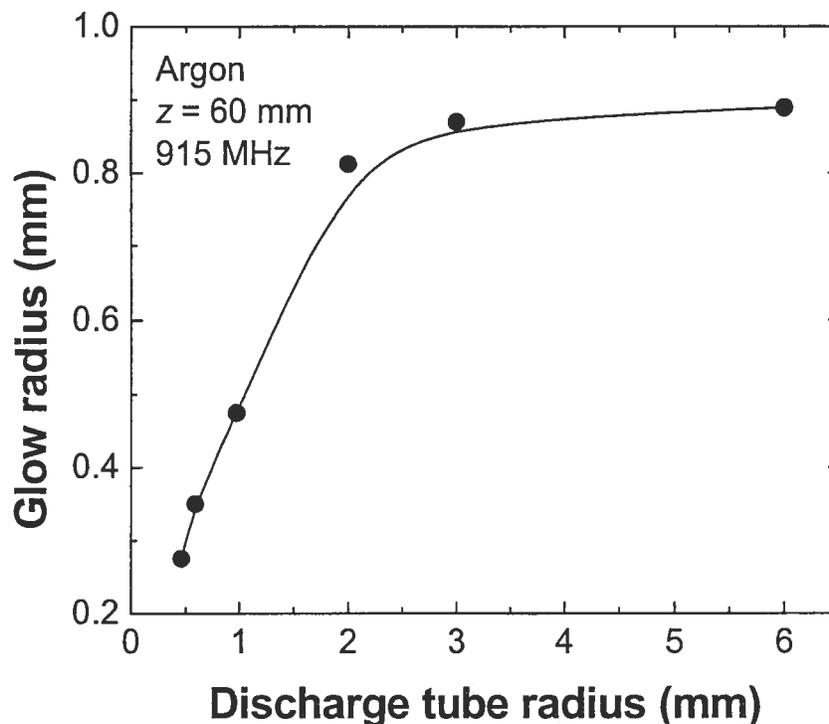


Figure 5-6 : Variation of the radius of the argon-discharge glow as a function of the tube inner radius in a surface-wave discharge at 915 MHz, at axial position $z = 60$ mm from the end of the column.²⁶

Figure 5-7 shows the radial profile of the total emitted light intensity in a nitrogen discharge at 2450 MHz in tubes with inner radius ranging from 3 to 6 mm. The radial position has been normalized to the tube radius, showing that these profiles are independent of the discharge tube radius for $6 \geq R \geq 3$ mm. This implies that an increase in the tube inner radius is accompanied, in this case, by a corresponding increase in the discharge glow radius, in contrast to gases with lower thermal conductivity (Figure 5-6). Although the N_2 discharge does not show any sign of contraction for $6 \geq R \geq$

3, admixture of SF_6 and O_2 , even in small amounts, results in discharge contraction as shown in Figure 5-8. In such a case, when operating in tubes with $R \geq 6$ mm, the discharge shows two or more filaments. Actually, electronegative gases such as SF_6 and O_2 are known to undergo stronger radial contraction than non-attaching gases.⁴⁷

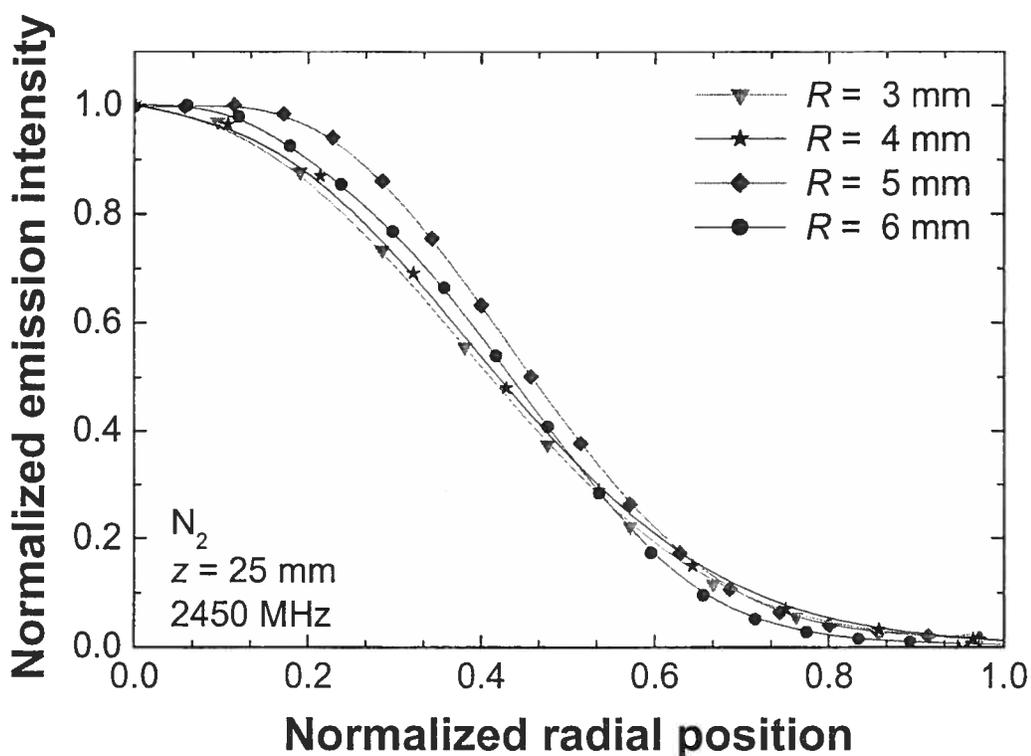


Figure 5-7 : Radial profile of the total emitted-light intensity as a function of the normalized radial position in N_2 discharges of different tube radii.²⁶

5.8.2 Influence of gas flow rate

In general, increasing the gas flow rate, at constant absorbed microwave power P , ultimately leads to discharge contraction, even in discharges that do not show sign of contraction at low flow rates, as in the case of N_2 illustrated in Figure 5-9: The radial profile of the plasma glow recedes as the N_2 flow rate is increased from 0.5 to 8 standard liters/minute (slm). Results at flow rates higher than 8 slm are not presented because the

nitrogen discharge is then no longer stationary, moving around the tube axis, which prevents us from recording adequately the radial profile of the plasma glow.

The degree of contraction increases with increasing gas flow rate due to the enhancement of the radial gradient of gas temperature. This is because the density of neutral particles flowing axially is the largest at the tube periphery since the gas temperature is always the lowest there (the gas pressure has to be constant radially): the gas flow thus further lowers the gas temperature close to the tube wall, increasing the degree of contraction. The higher the flow rate, the higher the degree of contraction and, therefore, the higher the gas temperature at the axis (see Sec. 5.8.3 later). This phenomenon had already been observed by Green *et al.*⁴⁸ in a microwave airflow discharge under experimental conditions similar to those in Figure 5-9. These authors initially thought that the discharge would cool off uniformly as the gas flow was increased.

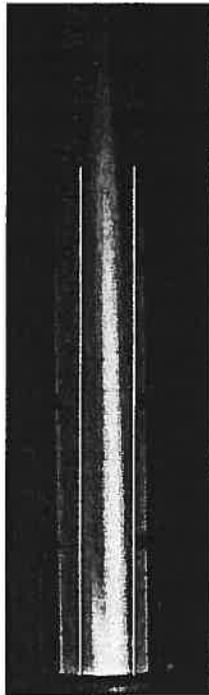


Figure 5-8 : CCD camera recording of emitted light intensity from the upper-half segment of the surface-wave discharge in a gas mixture of N_2 (20 slm)- O_2 (1.5%)- SF_6 (1%), at 2450 MHz. The white lines delineate the tube inner diameter $2R = 12$ mm. In addition to contraction, the discharge undergoes filamentation (splitting of the discharge into two filaments due to skin effect) where plasma density is the highest (close to launching gap).

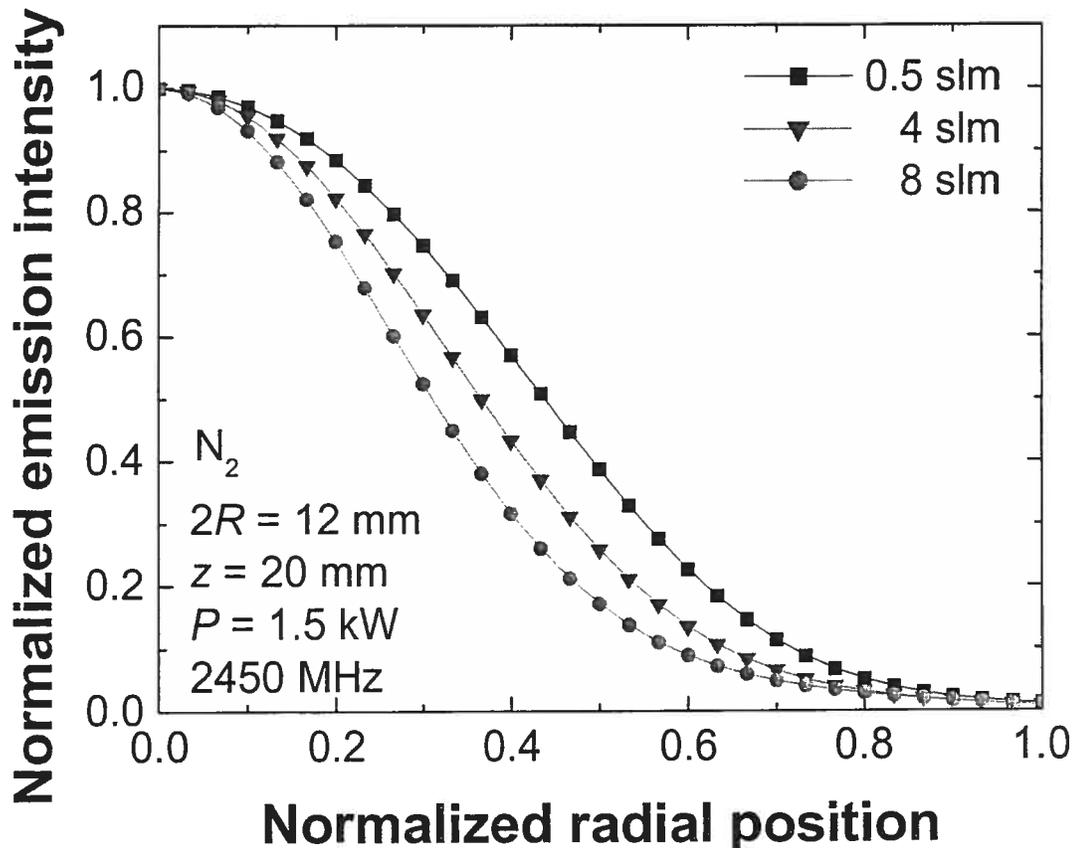


Figure 5-9 : Radial profile of total emitted-light intensity in N_2 discharges, at three different gas flow rates.

5.8.3 Radial profile of the gas temperature

The gas temperature was inferred from the N_2^+ rotational spectrum for N_2 discharges while the OH spectrum was used with Ne discharges.⁴⁹⁻⁵¹ The OH rotational bands were observed by adding water vapor to the gas stream in small enough quantity that the neon discharge was not affected.

Figures Figure 5-10(a) and 5-10(b) show the radial distribution of the OH rotational temperature in a neon discharge for two tube radii, at 2450 MHz. The gas temperature and its gradient increase with the discharge tube radius, because of the higher degree of contraction. Indeed, thermal conductivity in neon being low,²⁶ thermal diffusion losses to the wall are thus

smaller as R is made larger. In contrast, the radial distribution of gas temperature in a nitrogen discharge shows a nearly constant radial profile, whatever the tube radius value, as can be seen in Figure 5-11. In this case, the thermal conductivity of nitrogen (at the actual gas temperature) being high, the heat flux toward the tube wall is significant for the three R values considered.²⁶

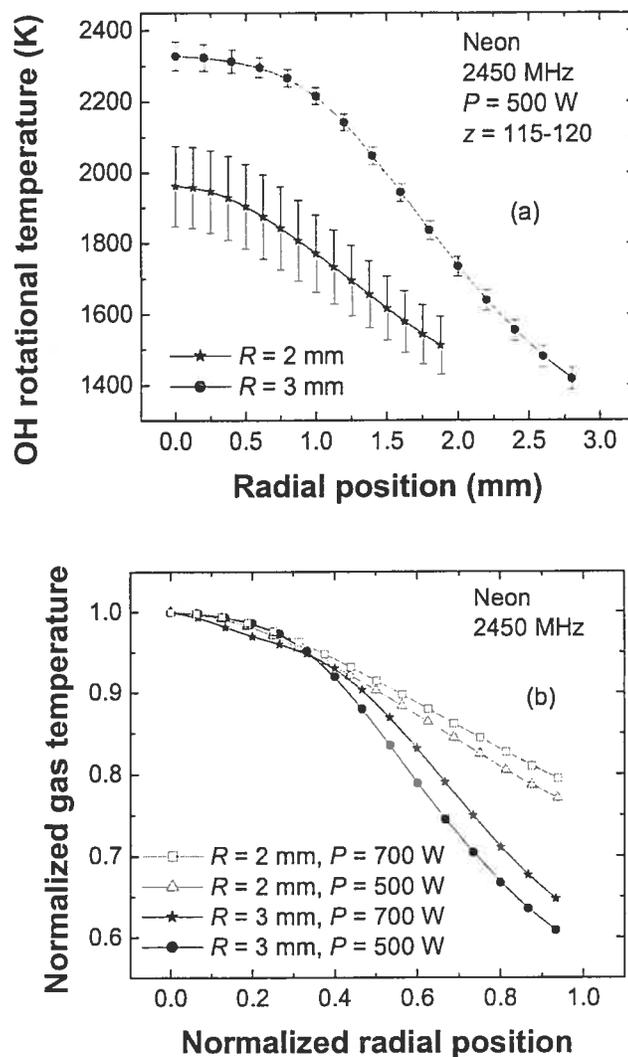


Figure 5-10 : (a) Radial distribution of the rotational temperature of the OH-radical in neon discharges of two different radii. (b) Same data as in (a), where the temperature values have been normalized to their maximum value.²⁶

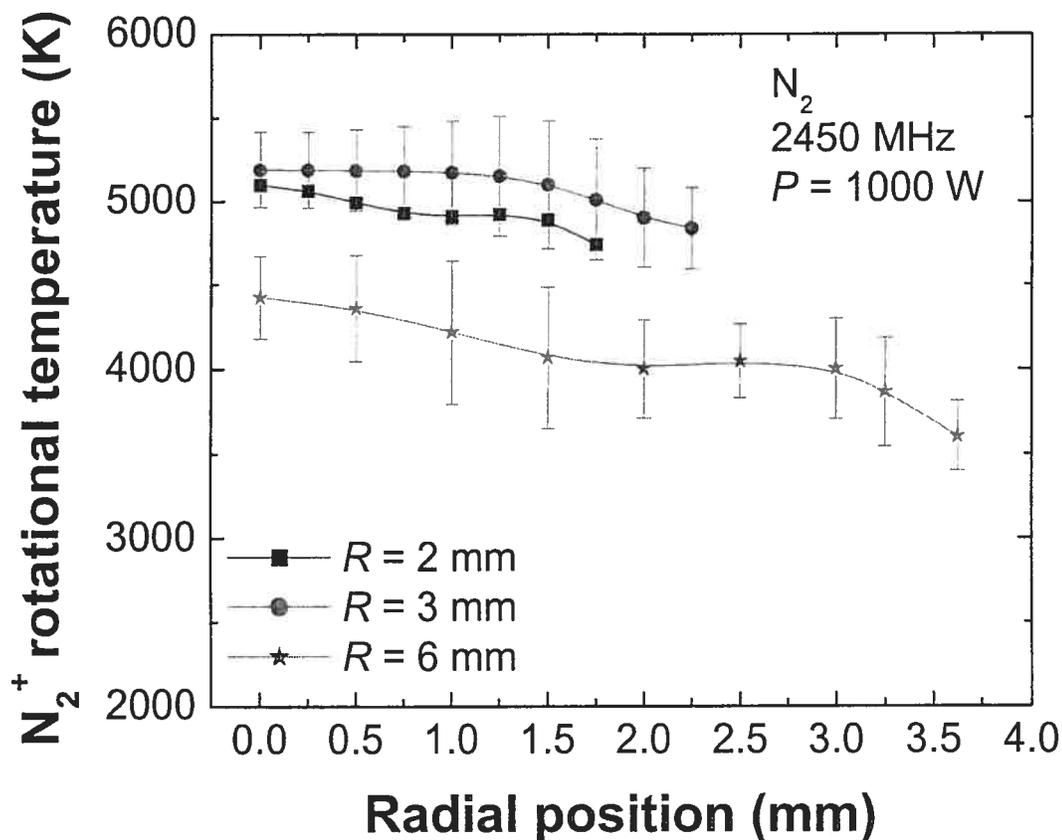


Figure 5-11 : Radial distribution of the N_2^+ rotational temperature in N_2 discharges, at three radius values.²⁶

5.9 SF_6 abatement results and discussion

Destruction and removal efficiency has been recorded as functions of microwave power, nitrogen flow rate and discharge tube inner radius, at several SF_6 concentrations with an added O_2 to SF_6 ratio of 1.2 to 1.5. The N_2 gas flow rate was varied between 10 and 60 slm. By-product identification has been achieved through FTIR analysis.

5.9.1 By-product identification

Figure 5-12 shows a typical IR-spectrum recorded before and after the soda lime scrubber, in a fused silica tube of inner radius $R = 2$ mm at an

absorbed microwave power $P = 2.8$ kW. Past the soda lime, besides the residual SF_6 gas, none of the hazardous by-products present before the scrubber is left. Before the soda lime (Figure 5-12), no NO_x are detected, indicating a selective plasma chemistry in this atmospheric nitrogen discharge. The largest peak at 1031.8 cm^{-1} comes from erosion of the silica tube by fluorine atoms, which yields SiF_4 . The other by-products observed in this same tube are F_2OS , $\text{F}_2\text{O}_2\text{S}$ and FNS . Table 5-I provides the assigned IR-wavenumbers and the corresponding vibration mode of these molecules (including FNO present in the AlN tube, Sec. 5.9.2.4).

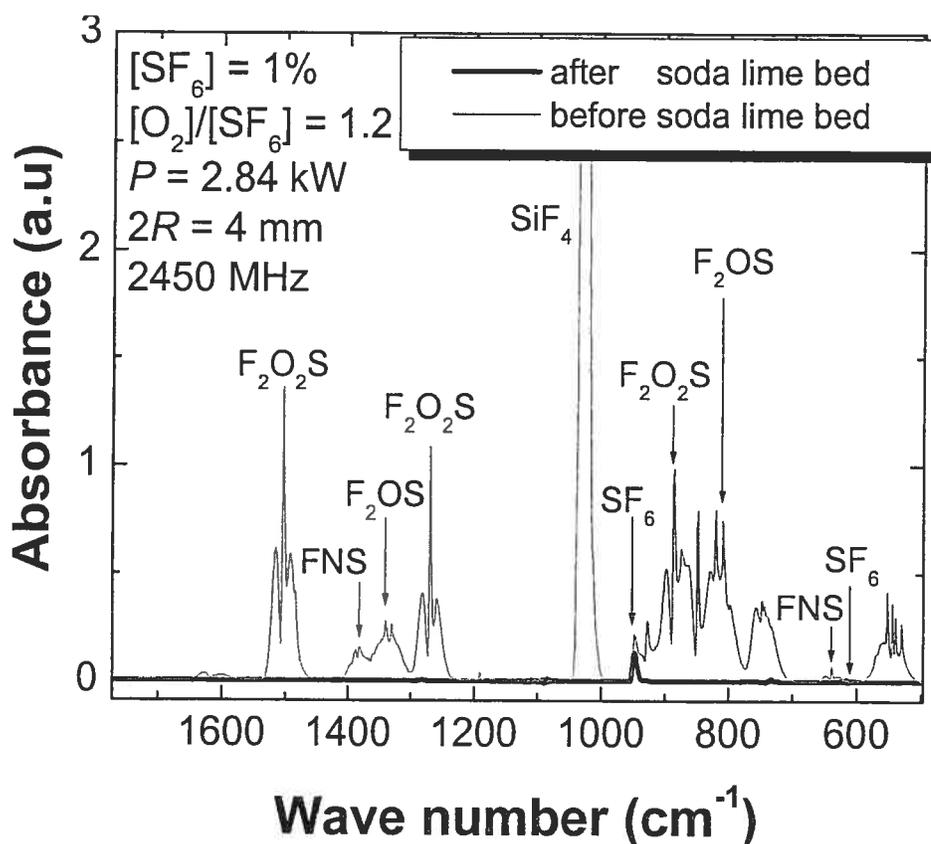


Figure 5-12 : Typical FTIR spectrum observed before and after the soda-lime scrubber in a gas mixture of N_2 - O_2 (1.2%)- SF_6 (1%).

Table 5-I: Observed by-products and their corresponding wavenumbers (3 to 6 cm-1 uncertainty). The spectrum is that of Fig. 9. The wavenumber assignment is based on data from the National Institute of Standards and Technology (NIST).

Molecular species	Vibration mode	IR-wavenumber (cm ⁻¹)	Identification	
			Yes	No
F₂O₂S	1 SO ₂ s-str	1269s	✓	
	2 SF ₂ s-str	848s	✓	
	3 SO ₂ scis	544.3m	✓	
	4 SO ₂ a-str	1502s	✓	
	5 SO ₂ rock	552.8m	✓	
	6 SF ₂ a-str	885s	✓	
	7 SO ₂ wag		✓	
F₂OS	1 SO str	1380.8s		interference
	2 SO str	1330.9s	✓	
	3 SF ₂ s-str	808.2vs	✓	
	4 OSF	530.4		✓
	5 SF ₂ a-str	747vs		interference
FNS	1 NS str	1372vs	✓	
	2 SF str	640vs	✓	
FNO[†]	1 NO str	1843.5vs	✓	
	2 NF str	765.8vs	✓	
	3 Bend	519.9vs	✓	

† By-product presents in AlN tubes only.

The fact that we observe medium intensity bands in the case of F₂O₂S while only strong intensity bands are recorded with the other molecules suggests that F₂O₂S is the dominant by-product. There has been, however, no attempt yet to quantify F₂OS, F₂O₂S and FNS concentrations due to the lack of commonly available calibration standards. Although the F₂ molecule is not

detectable by IR spectroscopy, its presence in the gas stream has been confirmed qualitatively using quadrupole mass spectrometry.¹⁷

The abatement results that follow have been divided in two groups depending on whether the SF₆ concentration is high or low, namely at SF₆ percentages above or below 1%.

5.9.2 Abatement results at high SF₆ concentrations (1-2.4%)

When operating abatement systems to process effluents from multiple etch tools (end-of-pipe), the N₂ purge flow rate entering the detoxification unit varies from 15 to 100 slm, depending on how many chambers are connected to the abatement system. Nonetheless, the maximum PFC mass flow that needs to be eliminated is always of the same order, 200 to 250 sccm and, therefore, when using N₂ flow rate exceeding typically 30 slm, the percentage of PFC in the gas mixture entering the detoxification unit is, in general, lower than 1%. Then, as shown further below in Sec. 5.9.3, the DRE depends only on the N₂ flow rate and microwave power level, not on the actual SF₆ concentration.

The DRE is defined as usual as

$$DRE(\%) = \left(\frac{[SF_6]_{in} - [SF_6]_{out}}{[SF_6]_{in}} \right) \times 100 \quad , \quad (5.1)$$

where $[SF_6]$ represents the concentration of SF₆ in the gas mixture, at the input (*in*) and output (*out*) past the scrubber, of the plasma reactor.

5.9.2.1 Influence of the discharge microwave power

Figure 5-13 shows DRE as a function of absorbed microwave power, at two SF₆ concentrations in the gas mixture under a N₂ flow rate of 20 slm. The

concentration of O_2 is set to 1.2 times that of SF_6 (see Sec. 5.9.2.5 for details). At 2.4 % SF_6 , the DRE increases linearly over the full range of the investigated microwave power, actually from 30% to 90% as power is increased from 1.5 to 2.9 kW. At 1 % SF_6 , the increase of DRE with power has the same slope as that of 2.4 % SF_6 up to 2.5 kW, after which it yields a much smaller slope. Note that this second slope is occurring at DRE values above 95%.

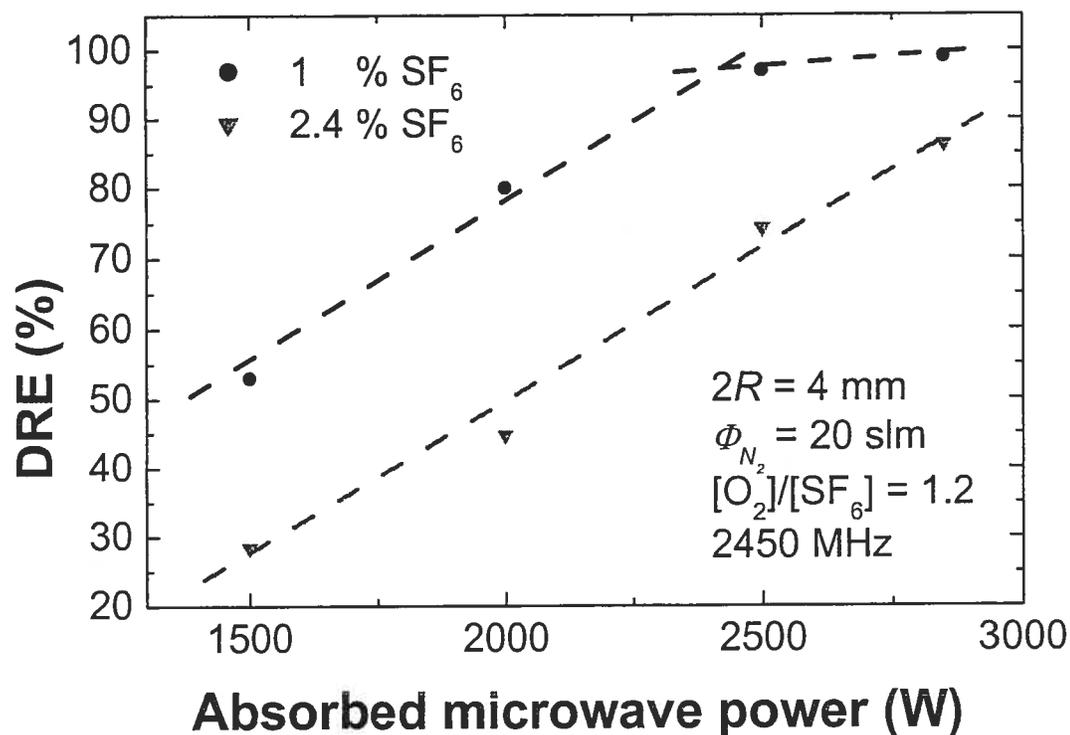


Figure 5-13 : Observed SF_6 DRE as a function of microwave power, for two percentages of SF_6 in the gas mixture, in a fused silica discharge tube.

The linear power dependence of the abatement rate at DRE lower than 95% in Figure 5-13 can be related to the linear dependence, on microwave power P , of electron density, hence electron-molecule collisions. This dependence can be expressed as

$$P = \theta \times N_e \quad , \quad (5.2)$$

where θ is the power required to maintain an electron-ion pair in the discharge and N_e is the total number of electrons in the discharge volume. For a given gas mixture, the electron temperature can be assumed nearly constant with increasing power, hence also θ .⁵² The fact that these two slopes in Figure 5-13 are parallel means that the energy cost per abated molecule is the same. To see this, consider, as an example, the data point at 2.9 kW for 2.4 % SF₆ and note that the same DRE is obtained at 2.2 kW for 1% SF₆, i.e., at 24 % less microwave power. Decreasing the SF₆ percentage from 2.4 to 1% actually corresponds to a 9 % decrease of the SF₆ (including O₂) mass in the mixture. Taking this into account and turning to our thermodynamic calculations, we then obtain, as summarized in Table 5-II, the same DRE with 23 % less microwave power!

Table 5-II : Thermodynamic calculations of the specific energy ΔH as a function of the SF₆ concentration percentage, under the same experimental conditions as in Fig. 5. 13.⁹

N ₂ flow rate (slm)	O ₂ (%)	SF ₆ (%)	Total mass flow (g/min)	$\Delta H(0.3-3kK)$ (J/kg)	P(W)
20	2.88	2.4	28.95	4.5×10^6	2.2×10^3
20	1.2	1	26.66	3.9×10^6	1.7×10^3

Although the number of electron-molecule collisions always increases with increasing P according to Eq. (5.2), the increase in the DRE value of the second slope in the 1% SF₆ case (Figure 5-13) is, in fact, limited by the reformation of the SF₆ molecule from its non-oxidized fragments. Recall that the DRE value measured is a balance between the number of SF₆ molecules destroyed, i.e., fragmented and subsequently oxidized (FO), and the number of SF₆ molecules still remaining, namely those unaffected by electron collisions (U) and those coming from reformation (R). When the term U becomes comparable or smaller than the term R (high DRE values), the contribution

⁹ Les données thermodynamiques disponibles couvrent la plage de température entre 300 et 3000 K. C'est pour cette raison que le calcul de l'enthalpie apparaissant dans le tableau s'étend entre 0.3 et 3 kK.

of the reformation term becomes non negligible in the balance, hence the change of slope observed. Then, the energy cost for abating SF_6 molecules is severely increased: if reformation to SF_6 were negligible, a 100 % DRE would be reached at 2.5 kW instead of 2.9 kW, i.e., with 14 % less power (Figure 5-13). Reformation is also responsible for the DRE behavior observed as a function of power by Fabian¹⁸ when abating C_2F_6 at atmospheric pressure in a gas mixture similar to ours: an increase of microwave power from 3 to 6 kW is needed to raise the DRE from 92 % to 99.7 %.

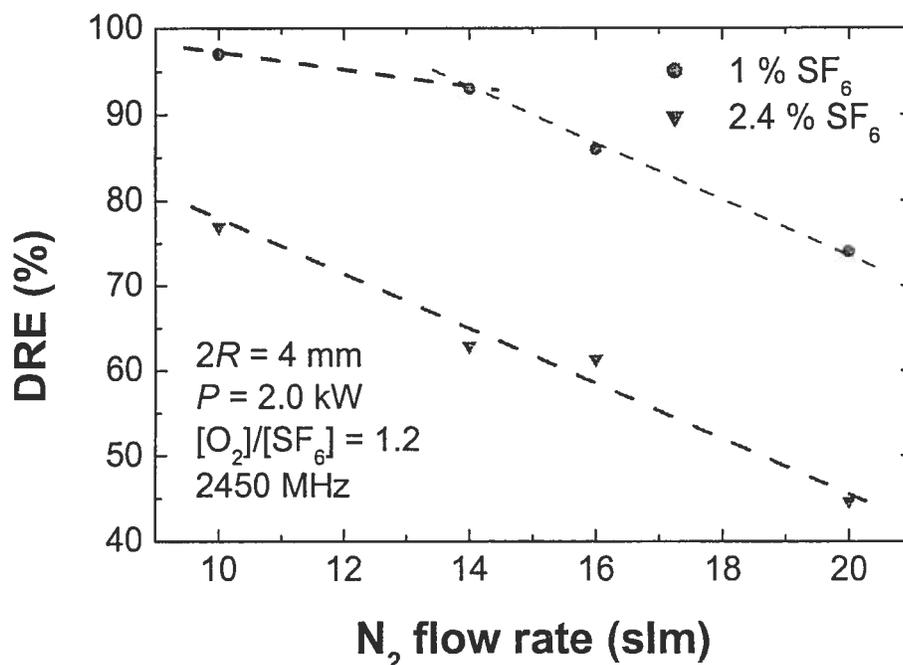


Figure 5-14 : Observed SF_6 DRE as a function of N_2 flow rate, under constant microwave power, at two percentages of SF_6 in the gas mixture in a fused silica discharge tube.

5.9.2.2 Influence of the nitrogen flow rate at constant SF_6 percentage in the mixture

Figure 5-14 shows the DRE for SF_6 as a function of the total flow rate, at two SF_6 percentages under constant absorbed microwave power. As in Figure 5-13, we observe two distinct slopes and the larger slopes are parallel. Parallel slopes mean, as already demonstrated, that the energy cost to abate an SF_6 molecule is the same in both cases.

Increasing the flow rate decreases the residence time of the fragmented SF_6 molecules in the discharge, hence the time available for these fragments to become oxidized: although the SF_6 molecule is dissociated by electron collisions on a nanosecond time scale, oxidation of its fragments (collisions between heavy particles) occurs on a microsecond-millisecond time scale, hence the influence of residence time on oxidation.

Since the degree of radial contraction of the discharge increases with flow rate (Figure 5-9), reformation then becomes more and more probable in the expanding cold, electron-free region surrounding the plasma filament.

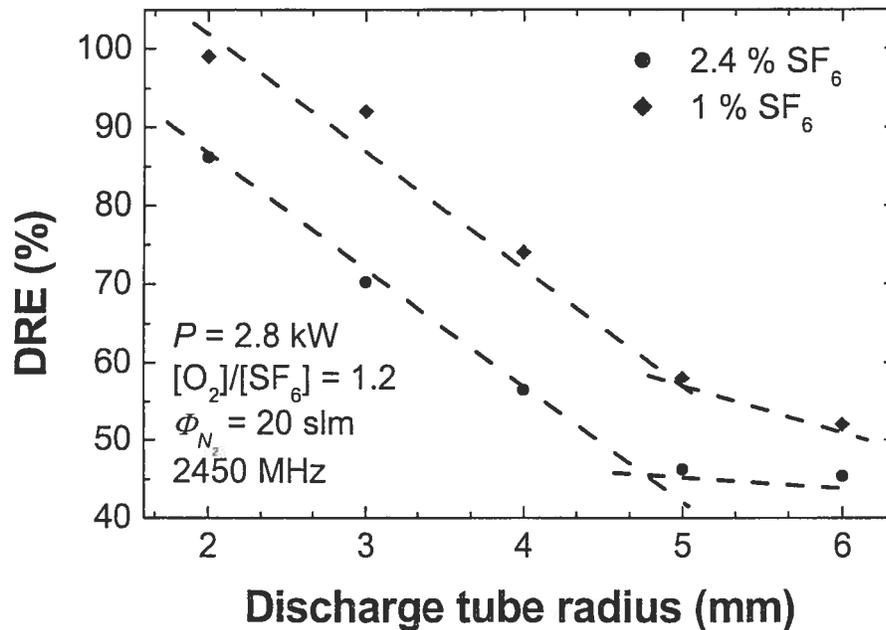


Figure 5-15: Observed SF_6 DRE as a function of tube inner radius, under constant microwave power and flow rate, for two percentages of SF_6 in the gas mixture in a fused silica discharge tube.

5.9.2.3 Influence of the discharge tube inner radius

Figure 5-15 shows the DRE for SF_6 under two different concentration percentages as a function of the discharge tube inner radius R , keeping power and flow rate constant. The DRE value first decreases rapidly with increasing R and then slowly at higher R values. Recall that, in Figure 5-6, the

discharge glow first increases with R and then saturates. The corresponding increase of the degree of contraction provides a colder, plasma-free space that increases between the discharge filament and the tube wall. As discussed in Sec. 5.8.1, reformation in the cold region is then thermodynamically more probable and electron collisions there less susceptible to break the molecule again. Actually, past a certain R value (5 mm in the present case), the DRE is very little dependent on the radial extent of the cold region, as if reformation mainly occurred in the cold region nearest to the plasma.

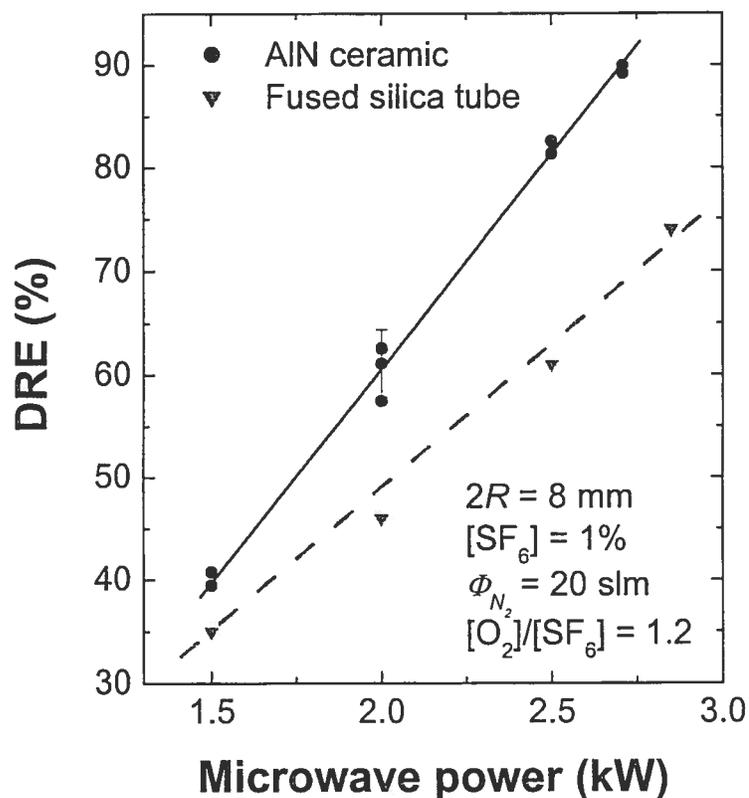


Figure 5-16 : Comparison of the SF_6 DRE observed in a fused silica tube and in an AlN-based tube as a function of microwave power.

5.9.2.4 Influence of the discharge tube material

Our first set of experiments was carried out in fused silica discharge tubes. As mentioned above (Sec. 5.9.1), such tubes are rapidly eroded by fluorine atoms, yielding SiF_4 . For example, under our operating conditions,

tubes of 2 mm thickness were etched in less than 10 min. Such a limitation is prohibitive for industrial applications. A solution is to use AlN-based ceramics tubes. AlN is not spontaneously etched by fluorinated corrosive species in the absence of ion bombardment, which is the case in an atmospheric pressure plasma. AlN also has a high thermal conductivity and a relatively low dielectric permittivity, most high purity commercial grades showing low loss-tangent values (of the order of 10^{-3}) as required for an efficient surface wave launching. Although AlN material is not eroded by fluorine atoms in contrast to fused silica, non transparency of its wall in the visible spectral range prevented us from using it for emission spectroscopy measurements.

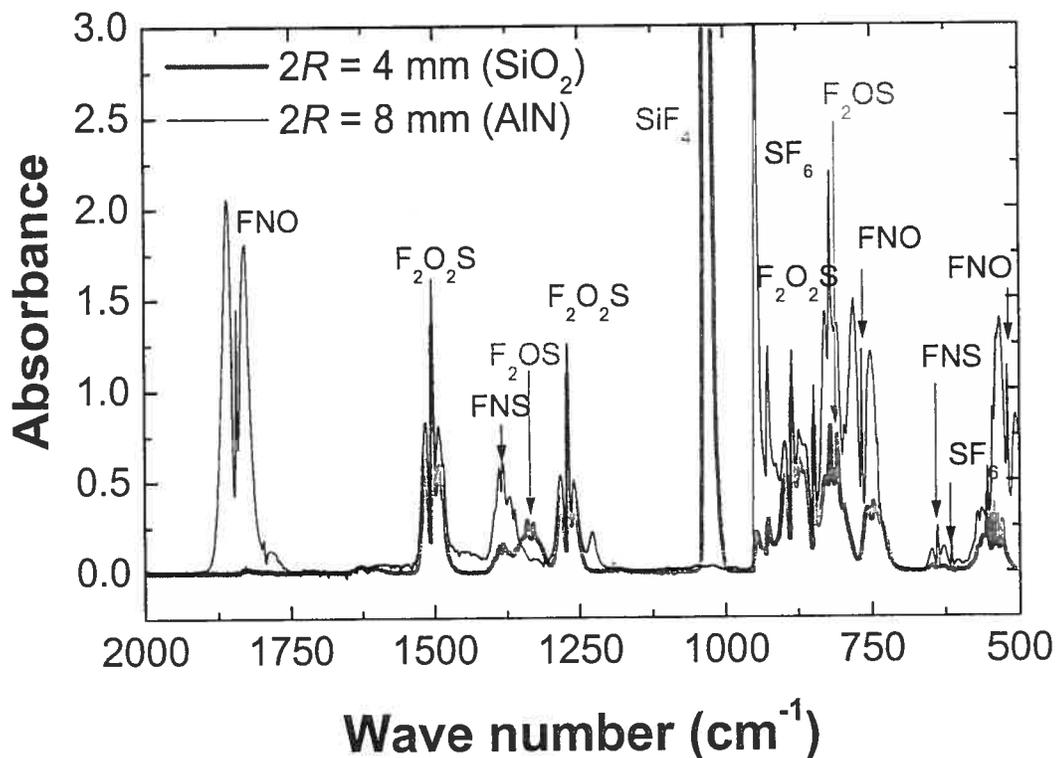


Figure 5-17 : Comparison of the FTIR spectra observed when abating SF_6 in fused silica and AlN tubes.

There remained to check whether DRE values similar to those for the fused silica tube could be achieved under the same operating conditions in an AlN tube. Figure 5-16 shows the DRE for SF_6 as a function of microwave

power, for both the fused silica and the AlN-based tubes: DRE is always higher with the AlN tube, the difference increasing as microwave power is raised, being 20% higher at 2.8 kW. To identify the origin of the higher efficiency of the AlN tube, we carried out IR measurements of the discharge effluents before and after the scrubber. Figure 5-17 compares the IR-spectrum in both tubes. We observe that the FNO band-absorption spectrum is present only in the AlN tube. The formation of the FNO molecule seems to be more efficient than that of SiF_4 as far as capturing fluorine atoms is concerned. Our results contrast with those reported by Mohindra *et al.*¹⁰ in a low-pressure microwave plasma, using fused silica and aluminum oxide (Al_2O_3) tubes: their DRE values are the same for both materials, even though there is erosion of SiO_2 by fluorine atoms.

From now on, the experimental results presented were obtained with AlN discharge tubes.

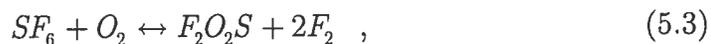
5.9.2.5 Influence of the O_2 to SF_6 ratio

Figure 5-18 shows the evolution of the SF_6 DRE as a function of the O_2 to SF_6 concentration ratio, under constant microwave power when keeping nitrogen and SF_6 flow rates constant. The DRE value is actually close to zero when no O_2 is present in the gas mixture. As O_2 is added, the DRE increases rapidly and then saturates ($\approx 98\%$) past an $[\text{O}_2]/[\text{SF}_6]$ ratio value equal to unity.

At lower microwave powers, saturation is reached in the same way, but at lower DRE values. This DRE plateau is actually set by the balance between oxidation and reformation of the SF_6 fragments to their initial molecule, not by the O_2 concentration. The value of this plateau increases with increasing microwave power as a result of the increase in electron density.

The observed dependence on O_2 indicates that the abatement process under consideration requires the oxidation of the SF_6 fragments. According to

Figure 5-12, there are two possible oxidation reactions, namely F_2O_2S and F_2OS , that can account, in this way, for the abatement of SF_6 . We actually observe in Figure 5-18 that full oxidation is reached past an $[O_2]/[SF_6]$ ratio equal to unity, which requires a 2:1 stoichiometric ratio of O to S, according to the reaction⁵³



while F_2OS would imply a 1:1 stoichiometric ratio of O to S.

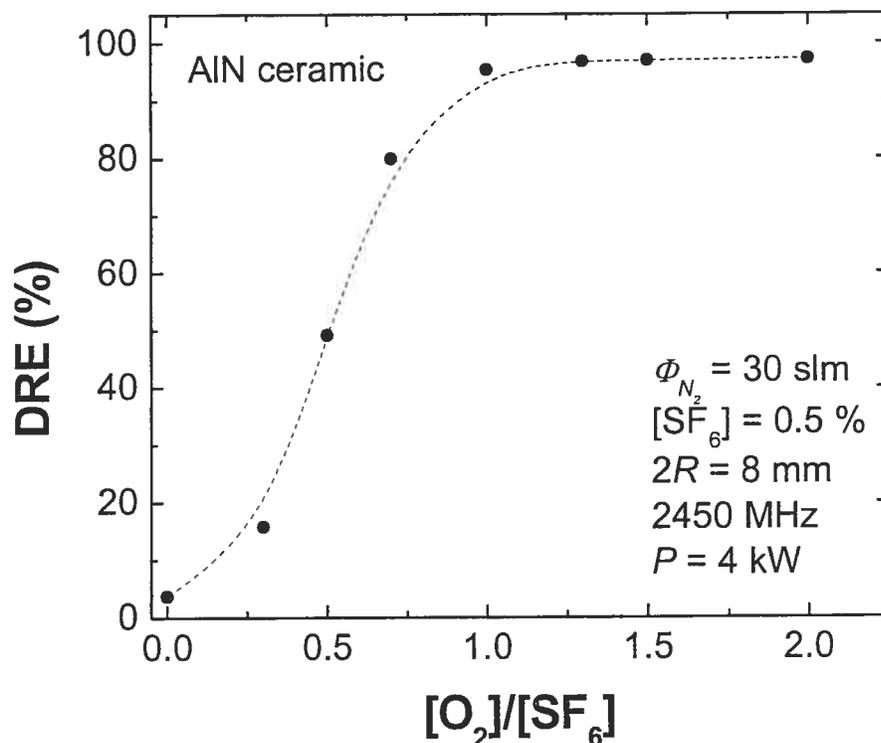


Figure 5-18 : Observed SF_6 DRE as a function of the O_2 to SF_6 concentration, under typical operating conditions, in an AlN discharge tube.

As a further support to our considerations on oxidation as the basis of SF_6 destruction, we present Figs. 5-19 and 5-20 stemming from the thermodynamic model.

Figure 5-19 shows the calculated DRE as a function of the $[O_2]/[SF_6]$ ratio for two temperature values, at a fixed SF_6 concentration in N_2 . The DRE increases as the $[O_2]/[SF_6]$ ratio is raised, in agreement with our experimental results (Figure 5-18). However, since thermal dissociation increases with increasing temperature, the oxidation process shows more strongly at 1500 K than at 1700 K.

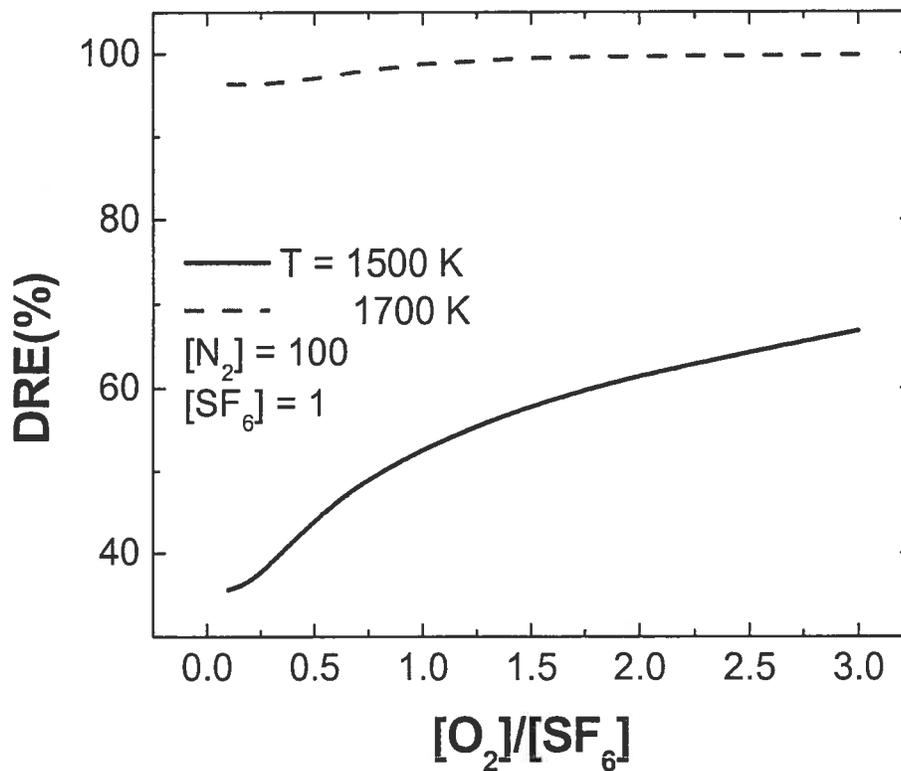


Figure 5-19 : Calculated SF_6 DRE as a function of the O_2 to SF_6 concentration, at two temperature values.

Figure 5-20 shows the calculated variation of the concentration of SF_6 and of its by-products as a function of the $[O_2]/[SF_6]$ ratio. The temperature is set at 1500 K, as in Fig. 16. Notice that F_2O_2S is the main by-product of (thermal!) oxidation of SF_6 . Nonetheless, F_2OS and FNO also take part in the abatement process, but at a much lower level (FNS is not included in the model because of a lack of the corresponding thermodynamic data). This calculation agrees with our observations (Figs. 5-12 and 5-18) that predict F_2OS , F_2O_2S and FNO as the by-products resulting from oxidation of SF_6 .

Moreover, the fact that F_2O_2S is the major by-product implies, according to Figure 5-4, that the oxidation process occurs in the 1300-2000 K temperature interval. This temperature range is that actually observed very close to the tube wall.²⁶

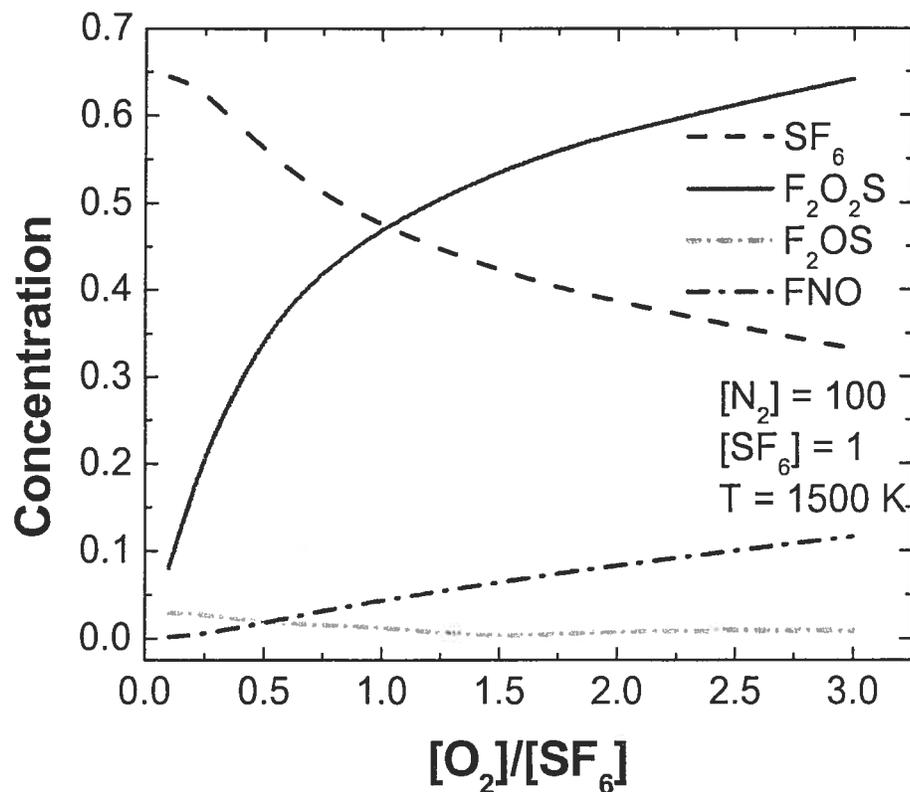


Figure 5-20 : Calculated SF_6 and abatement by-products concentrations as functions of the O_2 to SF_6 concentration at 1500 K. *Les quantités d'azote et d'hexafluorure de soufre apparaissant dans la légende de la figure indiquent des nombre de moles.*

5.9.3 Abatement results at low SF_6 concentrations (0.1-0.5%)

5.9.3.1 Influence of the SF_6 concentration percentage

Figure 5-21 shows that the DRE value is constant at small enough SF_6 concentrations before it starts decreasing linearly with increasing SF_6

concentration. Actually, the SF_6 percentage at which the DRE value starts decreasing increases with increasing microwave power (not shown).

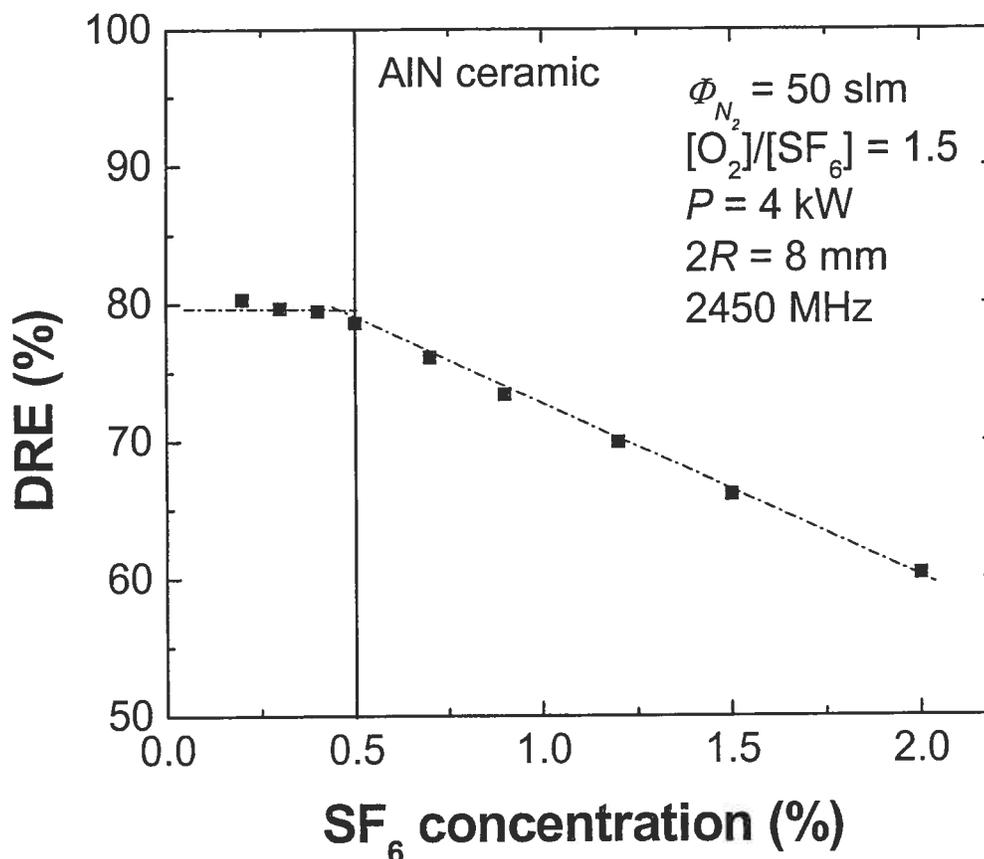


Figure 5-21: Observed SF_6 DRE as a function of SF_6 concentration, under constant microwave power and N_2 flow rate, in an AlN discharge tube.

Figure 5-22 shows that the DRE curves for the two SF_6 concentrations considered ($\leq 0.5\%$) are the same as a function of the N_2 flow rate, under constant microwave power. This behavior is consistent with Figure 5-21 where the DRE is seen to be independent of SF_6 concentration provided it is low enough ($\leq 0.5\%$). The fact that the DRE in Figure 5-22 decreases as a function of the N_2 flow rate implies, on the one hand, that reformation is negligible (there is no dependence on the SF_6 concentration) and, on the other hand, that DRE is limited by the time available for the oxidation of the SF_6 fragments (decreasing residence time with increasing flow rate). A similar behavior has been observed in the Litmas[®] Red system (microwave-sustained

atmospheric-pressure plasma at 2.45 GHz) when abating CF_4 : the DRE value, at a given flow rate, is independent of CF_4 concentration (0.2-3% over a flow rate range of 25 to 50 slm).⁷

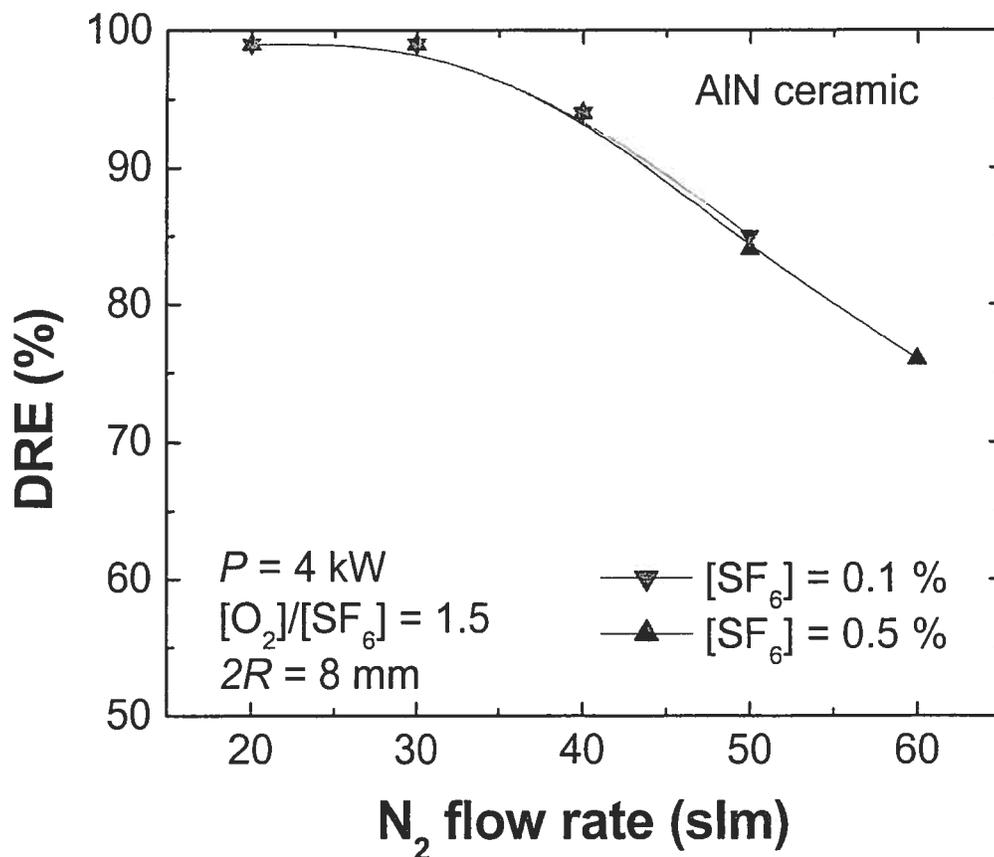


Figure 5-22 : Observed SF_6 DRE as a function of N_2 flow rate, under constant microwave power, at two percentages of SF_6 in an AlN discharge tube.

5.9.3.2 Influence of the microwave power

Figure 5-23 shows that, under low enough SF_6 concentrations, the DRE curves at different flow rates are parallel up to the point at which they reach 100% DRE: the absence of a second slope at values close to 100 % (see Figure 5-13) proves that reformation of the molecule is not significant at low enough PFC percentages. The higher the flow rate, the higher the power required to obtain the same DRE, mainly because the residence time decreases.

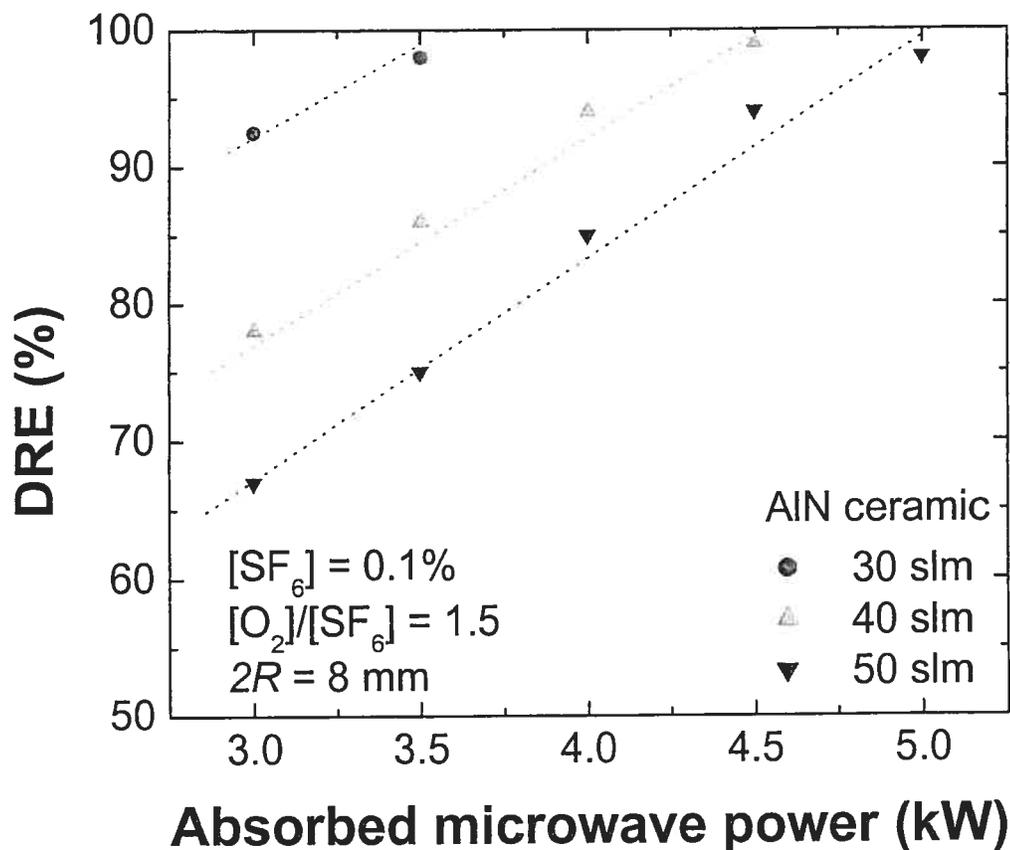


Figure 5-23 : Observed SF₆ DRE as a function of microwave power, for three N₂ flow rate values at low SF₆ concentration, in an AlN discharge tube.

5.9.3.3 Considerations on the abatement of other PFCs

SF₆ is known to be a thermal attacher with a large rate coefficient for dissociative attachment at low electron temperatures, while CF₄ and C₂F₆ are not affected by such thermal processes, and therefore might be expected to behave much differently. To check this, we have achieved abatement measurements of CF₄ and C₂F₆ in the same way as for SF₆. We limit the presentation of our results to CF₄, since similar behaviors were observed with C₂F₆.

Figures 5-24 and 5-25 show the observed CF₄ DRE as a function of microwave power and [O₂]/[CF₄] ratio, respectively. These figures are to be

compared with the corresponding ones for SF_6 , namely Figures 23 and 18. Note, in Figure 5-25, that the DRE increases and saturates with O_2 as in Figure 5-18, but this time the plateau is reached at 0.7 $[\text{O}_2]/[\text{CF}_4]$ ratio, not at unity as with $[\text{O}_2]/[\text{SF}_6]$. Recall that the latter case corresponded to a stoichiometric ratio of O to S of 2:1. In the present case, there are two main oxidation reactions, namely COF_2 and CO_2 , yielding a 1:1 and 2:1 stoichiometric ratio, respectively.

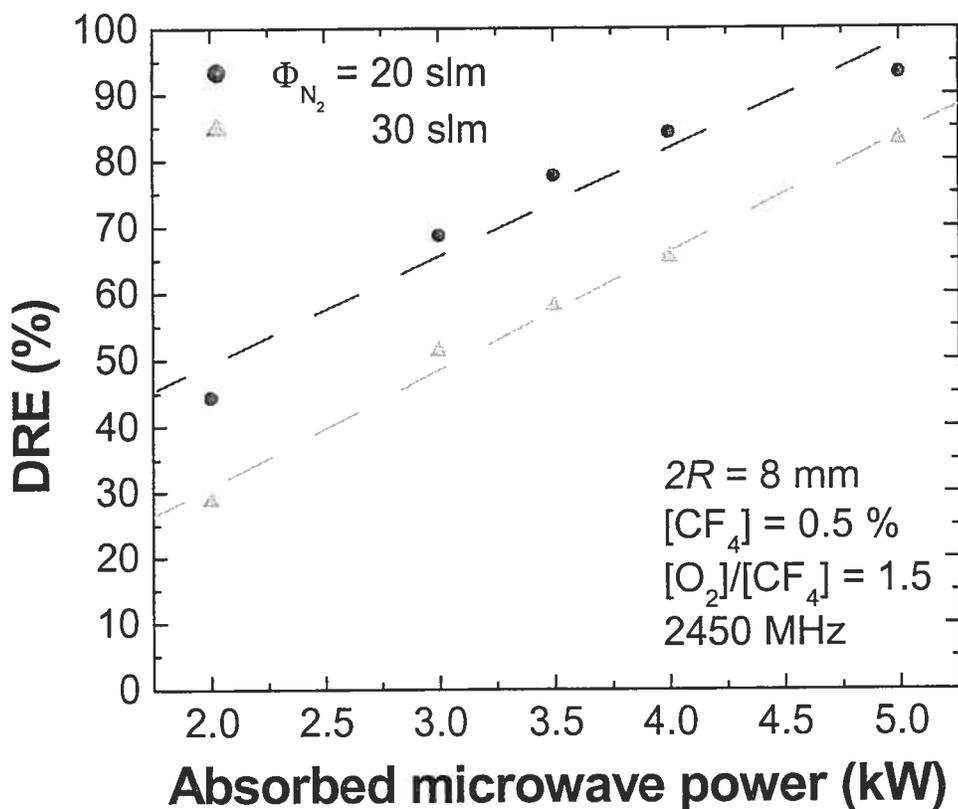


Figure 5-24 : Observed CF_4 DRE as a function of microwave power, for two N_2 flow rate values at low CF_4 concentration, in an AlN discharge tube.

From Figure 5-25, we also note that the saturation DRE value for CF_4 is lower than that for SF_6 , under otherwise identical operating conditions. This is because CF_4 is more difficult to destroy than SF_6 , meaning that it requires more microwave power to attain the same DRE value. This can be seen when comparing the data in Figure 5-24 and Figure 5-23 at 3 kW

microwave power and 30 slm nitrogen flow rate: The SF₆ DRE is then approximately 92% while that of CF₄ does not exceed 52%. Actually, this observed hierarchy⁴ corresponds to the thermodynamic stability of these gases, as can be checked by achieving calculations similar to those of Figure 5-4.

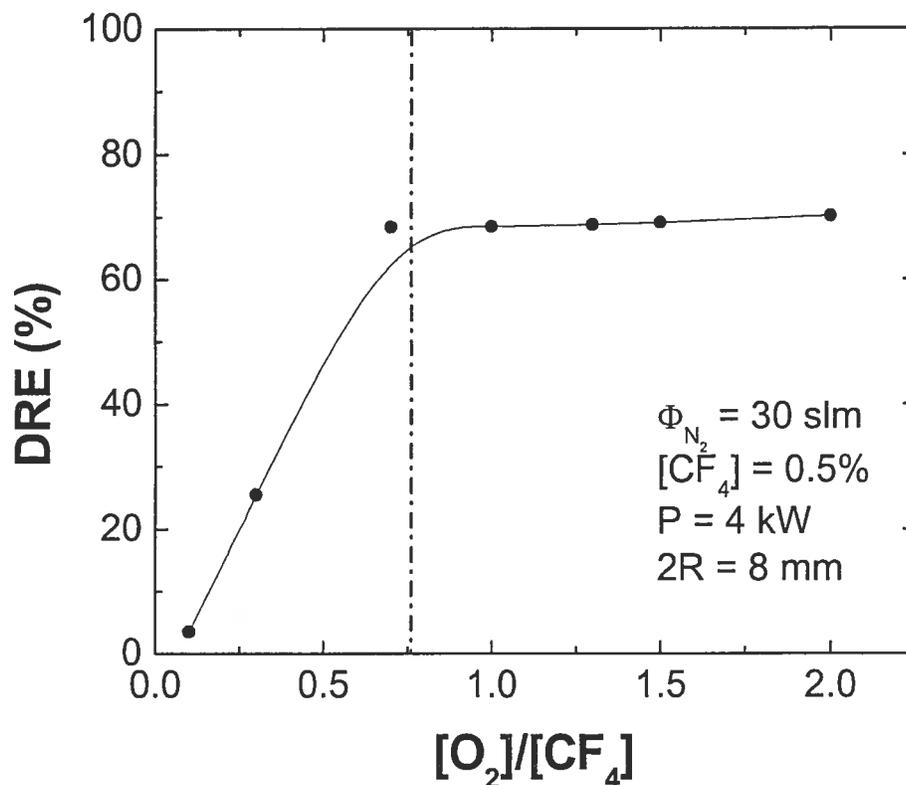


Figure 5-25 : Observed CF₄ DRE as a function of the O₂ to CF₄ concentration, for the same operating conditions as in Fig. 5-18.

5.10 Summary and Conclusion

We have investigated an atmospheric-pressure plasma intended for the abatement of PFCs when diluted in N₂ as a purge gas, adding O₂ to the mixture. Our results show that the SF₆ molecules are eliminated by oxidation of their fragments, SO₂F₂ being the main by-product. Fragmentation of the SF₆ molecules increases with the number of electron collisions, i.e., with microwave power. The oxidation rate of the SF₆ fragments decreases with

increasing N_2 flow rate because the interaction time of oxygen with the SF_6 fragments decreases.

Reformation of the SF_6 molecules, which is the mechanism limiting the abatement process, increases with the SF_6 concentration and with the decrease of the discharge gas temperature. Reformation is therefore most efficient in the colder gas region close to the tube wall. The radial extent of this colder region decreases with increasing microwave power and decreasing tube radius, which amounts to reducing the degree of radial contraction of the atmospheric-pressure discharge.

Our considerations on the reformation process are supported by the experimental results presented and are backed by calculations from the thermodynamic model, assuming this interaction to occur only between heavy particles (radicals and molecules). The role of electrons in the reformation process can actually be neglected since SF_6 reformation takes place essentially in the cold region outside the plasma filament. Our analysis of the dependence of the reformation process on gas temperature can be extended to DBDs by considering their time evolution instead, as is the case with microwave discharges, of their spatial distribution.

Although the results presented concern essentially SF_6 , similar abatement behaviors were observed with C_2F_6 (not shown) and CF_4 .

Our study demonstrates the feasibility and the efficiency of using atmospheric-pressure surface-wave plasmas to break and adequately dispose of highly chemically stable molecules such as SF_6 . The efficiency of this plasma reactor approaches 100 % at high enough microwave powers. The present process does not require the addition, to the gas mixture, of expensive noble gases or combustible gases with their inherent handling problems, and it operates in N_2 gas as required in post-pump systems. Considering the low cost and availability of efficient and sturdy microwave power generators, PFC abatement systems based on atmospheric-pressure plasma are likely to

provide a cost-effective solutions for eliminating, in an ecological way, gases detrimental to the environment.

5.11 Acknowledgments

The authors would like to thank A. El-Krid, C. Larquet, A. Mahfoudh and E. Castaños for helping with the measurements. The authors are indebted to their technical staff: J.-S. Mayer, R. Lemay, F. Roy and R. Martel for their professional and friendly support. This work was supported by the Centre de Recherche Claude-Delorme (CRCD) of the Groupe Air Liquide (France) and by Air Liquide Canada.

5.12 References

- ¹ *Climate Change 1995, The Science of Climate Change*, edited by J. T. Houghton, L. G. Meira Filho, B. A. Callander, and N. Harris (Cambridge University Press, New York, 1996).
- ² SF₆ is used in many industries, namely for aluminum and magnesium production, electricity distribution (high-voltage switching gears and underground cables) and semiconductor manufacturing and, as such, constitutes a major source of PFC emission. Although, SF₆ lifetime (3,200 y) in the atmosphere is shorter than that of CF₄ (50,000 y), its global warming potential is much greater.
- ³ <http://unfccc.int/resource>.
- ⁴ J. D. Williams, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **447**, 43 (1997).
- ⁵ S. Raoux, T. Tanaka, M. Bhan, H. Ponnekanti, M. Seamons, T. Deacon, L.-Q. Xia, F. Pham, D. Silvetti, D. Cheung, and K. Fairbairn, *J. Vac. Sci. Technol.* **B 17**, 477 (1999).
- ⁶ M. Pierce and J. Van Gompel, *Mat. Res. Soc. Symp.* **447**, 49 (1997).
- ⁷ R. Jewett, *Future Fab International*, Issue 12, March 2002, pp. 77-81.
- ⁸ C. L. Hartz, J. W. Bevan, M. W. Jackson, and B. A. Wofford, *Environ. Sci. Technol.* **32**, 682 (1998).
- ⁹ B. A. Wofford, M. W. Jackson, C. Hartz, and J. W. Bevan, *Environ. Sci. Technol.* **33**, 1892 (1999).
- ¹⁰ V. Mohindra, H. Chae, H. H. Sawin, and M. T. Mocella, *IEEE Trans. Semicond. Manuf.* **10**, 399 (1997).
- ¹¹ E. Tonnis, D. Graves, V. Vartanian, R. Jewett, L. Beu, and T. Lii, *J. Vac. Sci. Technol.* **A 18**, 393 (2000).
- ¹² Fiala, S. Mahnovski, M. W. Kiehlbauch, and D. B. Graves, *J. Appl. Phys.* **86**, 152 (1999).
- ¹³ M. W. Kiehlbauch and D. B. Graves, *J. Appl. Phys.* **86**, 2047 (2001).
- ¹⁴ X. P. Xu, S. Rauf, and M. J. Kushner, *J. Vac. Sci. Technol.* **A 18**, 213 (2000).

- ¹⁵ M. Y. Liao, K. Wong, J. P. McVittie, and K. Saraswat, *J. Vac. Sci. Technol. B* **17**, 2638 (1999).
- ¹⁶ M. Moisan, Y. Kabouzi, D. Kéroack, J. C. Rostaing, and D. Guérin, in *13th International Colloquium on Plasma Processes (CIP'01)*, Le Vide: Science, Technique et Applications (SFV, Paris, 2001) pp. 133–136.
- ¹⁷ J. C. Rostaing, D. Guerin, C. Larquet, C.H. Ly, M. Moisan and H. Dulphy, *SEMI Technical Symposium: Innovations in Semiconductor Manufacturing, Semicon West 2001*, pp. 165-179.
- ¹⁸ L. Fabian, *Future Fab International*, Issue 12, March 2002, pp. 61-64.
- ¹⁹ E. Pfender, *Electrical Arcs and Arc Gas Heaters*, in *Gaseous Electronics*, Vol. 1, Chap. 5 (New York: Academic Press, 1978).
- ²⁰ Fridman, A. Petrousov, J. Chapelle, J. M. Cormier, A. Czernichowski, H. Lesueur, and J. Stevefelt, *J. Phys. III*, **4**, 1449 (1994).
- ²¹ M. I. Boulos, P. Fauchais, and E. Pfender, in *Thermal Plasmas: Fundamentals and Applications* (Plenum, New York, 1994).
- ²² U. Kogelschatz, B. Eliasson, and W. Egli, *Pure & Appl. Chem.* **71**, 1819 (1999).
- ²³ B. Eliasson, and U. Kogelschatz, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **19**, 1063 (1991).
- ²⁴ B. M. Penetrante, M. C. Hsiao, B. T. Merritt, G. E. Vogtlin, P. H. Wallman, M. Neiger, O. Wolf, T. Hammer, and S. Broer, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 3719 (1996).
- ²⁵ J. S. Chang, P. A. Lawless, and T. Yamamoto, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **19**, 1152 (1991).
- ²⁶ Y. Kabouzi, M. D. Calzada, M. Moisan, K.C. Tran, and C. Trassy, *J. Appl. Phys.* **91**, 1008 (2002).
- ²⁷ M. D. Calzada, M. Moisan, A. Gamero, and A. Sola, *J. Appl. Phys.* **80**, 46 (1996).
- ²⁸ M. Baeva, H. Gier, A. Pott, J. Uhlenbusch, J. Höschele and J. Steinwandel, *Plasma Chem. Plasma Process.* **21**, 225 (2001).
- ²⁹ B. Eliasson, and U. Kogelschatz, *Pure & Appl. Chem.* **66**, 1275 (1994).

- ³⁰ B. M. Penetrante, M. C. Hsiao, B. T. Merritt, G. E. Vogtlin, and P. H. Wallman, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **23**, 679 (1995).
- ³¹ P. Labrune and J. C. Rostaing, in *EurOdeur AirOdeur 99, Actes de Conférences, Séminaire Technologies Émergentes, 17-18 June 1999, Paris*, under the auspices of AWMA.
- ³² R. McAdams, *J. Phys. D:Appl. Phys.*, **34**, 2810 (2001).
- ³³ M. G. Grothaus, R. K. Hutcherson, R. A. Korzekwa, R. Brown, M. W. Ingram, R. Roush, S. E. Beck, M. George, R. Pearce, and R. G. Ridgeway, *International Pulsed Power Conference 1*, 124 (1995).
- ³⁴ J. Tang, T. Zhang, A. Wang, L. Ren, H. Yang, L. Ma, and L. Lin, *Chem. Let.* 2001, 140.
- ³⁵ N. Djermanova, D. Grozev, K. Kirov, K. Makasheva, A. Shivarova, and Ts. Tsvetkov, *J. Appl. Phys.* **86**, 373 (1999).
- ³⁶ B. Pateyron, M. F. Elchinger, G. Delluc, and J. Auberton, in *ADEP-Banque de données de l'Université et du CNRS, édition Direction des Bibliothèques des Musées et de l'Information Scientifique et Technique* (1986).
- ³⁷ M. Moisan and Z. Zakrzewski, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **24**, 1025 (1991).
- ³⁸ M. Moisan, R. Etemadi, and J. C. Rostaing, "Dispositif d'excitation d'un gaz par plasma d'onde de surface et installation de traitement de gaz incorporant un tel dispositif", French patent 2 762 748 (1998), European patent, EP 0 874 537 A1.
- ³⁹ C. Kenty, *Phys. Rev.* **126**, 1235 (1962).
- ⁴⁰ J. T. Massey and S. M. Cannon, *J. Appl. Phys.* **36**, 361 (1965).
- ⁴¹ J. T. Massey, *J. Appl. Phys.* **36**, 373 (1965).
- ⁴² G. M. Petrov and C. M. Ferreira, *Phys. Rev. E* **59**, 3571 (1999).
- ⁴³ V. Yu. Baranov and K. N. Ul'yanov, *Zh. Tekh. Fiz.* **39**, 249 (1969) [*Sov. Phys. Tech. Phys.* **14**, 176 (1969)]; **39**, 259 (1969) [*ibid.* **14**, 183 (1969)].
- ⁴⁴ Yu. B. Golubovskii, A. K. Zinchenko, and Yu. M. Kagan, *Zh. Tekh. Fiz.* **47**, 1478 (1977) [*Sov. Phys. Tech. Phys.* **22**, 851 (1977)].

- ⁴⁵ Yu. B. Golubovskii and R. Sonneburg, *Zh. Tekh. Fiz.* **49**, 295 (1979) [*Sov. Phys. Tech. Phys.* **24**, 173 (1979)].
- ⁴⁶ G. L. Rogoff, *Phys. Fluids* **15**, 1931 (1972).
- ⁴⁷ D. B. Ogle and G. A. Woolsey, *J. Phys. D* **20**, 453 (1987).
- ⁴⁸ K. M. Green, M. C. Borrás, P. P. Woskov, G. J. Flores, K. Hadidi, and P. Thomas, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **29**, 399 (2001).
- ⁴⁹ G. H. Dieke and H. M. Crosswhite, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **2**, 97 (1962).
- ⁵⁰ M. H. Abdellah and J. M. Mermet, *Spectrochim. Acta, Part B* **37**, 391 (1981).
- ⁵¹ Van D. Coster and H. H. Brons, *Z. Phys.* **73**, 747 (1932).
- ⁵² M. Moisan and J. Pelletier, *Microwave Excited Plasmas* (Elsevier, New York, 1992).
- ⁵³ L. Vial, A. M. Casanovas, J. Diaz, I. Coll, and J. Casanovas, *J. Phys. D.* **34**, 2037 (2001).

Chapitre 6

Conclusions et perspectives

Les travaux de recherche poursuivis dans le cadre de cette thèse de doctorat avaient notamment pour but d'améliorer notre compréhension des mécanismes de contraction et de filamentation des décharges micro-ondes entretenues à la pression atmosphérique. Ainsi, nous avons, pour la première fois, clairement démontré le rôle de la conductivité thermique du gaz dans la contraction des décharges et mis en évidence l'influence de l'effet de peau électromagnétique sur la filamentation. Nous avons, par ailleurs, employé ces décharges comme milieu chimiquement actif, capable d'éliminer efficacement et de façon écologique les gaz pérfluorés comme le SF₆ et le CF₄, gaz à effet de serre émis au cours de certains procédés industriels. Les principaux phénomènes agissant sur cette nouvelle méthode de détoxification ont été identifiés et une première modélisation est présentée.

L'étude systématique de la contraction en fonction des conditions opératoires s'est effectuée à partir de diagnostics spectroscopiques pour ce qui est de la densité électronique et de la température du gaz. Ces diagnostics ont l'avantage d'être non intrusifs et peuvent être appliqués aux différents gaz étudiés dans une large plage de conditions de décharge. Pour obtenir la température du gaz (T_g), nous avons mesuré la température de rotation (T_r)

déduite des bandes ro-vibrationnelles du radical OH. Toutefois, celle-ci n'est pas liée directement à de la température du gaz. Pour nous assurer de l'égalité de T_{rot} et T_g , nous avons comparé ces résultats avec ceux obtenus par élargissement Doppler. À la différence de la méthode retenue pour la mesure de T_g , celle utilisée pour la mesure de la densité électronique (par élargissement Stark de la raie H_β) n'est que très peu sensible aux conditions d'équilibre.

Contrairement aux réserves exprimées dans certaines publications quant à la validité de la mesure de T_g par OH, nos résultats montrent que les valeurs obtenues par cette méthode correspondent bien à celles déduites de N_2^+ , pourvu que l'on procède à une déconvolution spatiale de T_g . De plus, la mesure de l'élargissement Doppler des raies atomiques d'émission corrobore les valeurs de T_{rot} découlant de OH et de N_2^+ .

Grâce aux propriétés des plasmas micro-ondes à ondes de surface (POS), nous avons pu, sur une large plage de valeurs, examiner l'influence des paramètres de décharge sur la contraction et la filamentation. De plus, la décroissance à partir de l'excitateur de la densité de puissance dans les POS nous a permis de suivre le développement axial de la contraction et de la filamentation.

Notre étude de la contraction et de la filamentation des décharges micro-ondes entretenues à la pression atmosphérique en régime de puissance continu montre que : le chauffage non uniforme de la décharge (en raison d'une conductivité thermique finie) et l'effet de peau (par le biais de la densité électronique et de la fréquence d'excitation) sont les principaux mécanismes responsables de la contraction et de la filamentation et, par conséquent, fixent la valeur du rayon du plasma.

L'examen des propriétés des décharges micro-ondes entretenues en régime impulsionnel indique qu'il est possible d'agir sur la contraction et la filamentation de ces décharges, voire même de les réduire, en modulant adéquatement la puissance incidente. Cette étude nous a permis de montrer,

de façon différente au régime continu, l'origine thermique de la contraction des décharges micro-ondes. Nous avons, en effet, observé que la décharge était moins contractée lorsque la période de pulsation de la puissance incidente était de l'ordre de grandeur du temps caractéristique du transport de chaleur par conduction thermique (1-3 ms). En régime transitoire, l'expansion radiale du plasma a lieu sous l'effet du gradient de pression cinétique engendré par chauffage du gaz. Le temps mesuré de cette expansion radiale correspond, approximativement, au temps estimé de relaxation du chauffage du gaz. Finalement, nous avons étendu les observations réalisées par d'autres chercheurs sur l'influence de la puissance incidente sur la vitesse du front d'ionisation en y introduisant le rôle de la fréquence de modulation.

Dans la deuxième partie de la thèse, nous avons examiné la destruction de gaz perfluorés dilués dans de l'azote (gaz plasmagène). L'élimination de la molécule polluante dans une décharge micro-ondes s'effectue en deux étapes : la première consiste en sa fragmentation (dissociation en fragments moléculaires et radicalaires) par collisions électroniques inélastiques. Le degré de fragmentation est d'autant plus élevé que la puissance micro-ondes est grande et donc la densité électronique. Ces processus électroniques ont lieu, généralement, sur des temps très courts, de l'ordre de la centaine de nanosecondes. L'oxydation subséquente des fragments moléculaires par ajout d'oxygène au gaz de décharge, constitue la deuxième étape du processus de destruction. Dans le cas du SF_6 , le principal sous-produit de l'oxydation est SO_2F_2 . L'interaction entre fragments et radicaux libres (l'oxydation, par exemple) s'effectue sur des temps de l'ordre de quelques microsecondes à quelques millisecondes. Par conséquent, pour augmenter le taux de destruction, le temps de séjour des molécules dans la décharge doit être au moins supérieur, sinon égal au temps nécessaire à l'oxydation complète des fragments de la molécule polluante. Le temps de séjour augmente lorsque la puissance micro-ondes augmente, en raison de l'accroissement de la longueur de la colonne de plasma; de plus, il diminue lorsque le débit de gaz augmente.

La reformation (recombinaison) de la molécule initiale à partir de ses fragments est le processus qui limite l'efficacité de destruction dans les décharges micro-ondes à la pression atmosphérique. Le taux de reformation croît lorsque la concentration initiale de la molécule polluante augmente et lorsque la température du gaz diminue. Le taux de destruction diminue quand le degré de contraction augmente en raison d'un taux de reformation élevé dans l'espace "froid" entre le filament de plasma et la paroi interne du tube à décharge, espace dans lequel la densité électronique est très faible. L'étendue radiale de cet espace diminue lorsque la puissance micro-ondes augmente.

Bien que ces décharges micro-ondes soient considérées comme hors équilibre thermodynamique, l'interaction entre molécules et radicaux libres menant à l'oxydation ou à la reformation peut, en première approximation, être modélisée par un calcul des équilibres thermodynamiques. Les résultats de cette modélisation reproduisent assez bien les tendances expérimentales observées. En particulier, ce modèle permet, d'une part, de prédire la nature des sous-produits de réactions et, d'autre part, de rendre compte de nos observations concernant l'évolution de la reformation en fonction de la température du gaz et celle du taux de destruction en fonction de la concentration de l'oxygène.

Notre étude démontre l'efficacité de destruction des gaz perfluorés par les décharges micro-ondes à onde de surface entretenues à la pression atmosphérique. Il est, en effet, possible d'atteindre des taux de destruction supérieurs à 95% dans une large plage de conditions opératoires (débits et concentrations des polluants) pour le SF_6 et le CF_4 , pourvu que la puissance micro-ondes soit suffisamment élevée et le rayon du tube à décharge petit.

Perspectives et recommandations

Les résultats de ce travail de doctorat montrent que certains des sujets traités mériteraient tout particulièrement d'être approfondis.

Étude de l'influence de la fréquence d'excitation : nos résultats montrent que le degré de contraction et de filamentation diminue lorsque nous abaissons la fréquence d'excitation du champ. Pour déterminer l'origine du rôle de la fréquence dans le développement de la contraction et de la filamentation, il serait intéressant d'examiner son influence sur les profils radiaux de la densité électronique et de la température du gaz. On pourrait ainsi déterminer dans quelle mesure la diminution de la contraction est liée à une diminution de la température du gaz suite à une baisse de la densité électronique ou à une baisse de la densité de puissance causée par une décroissance du coefficient d'atténuation de l'onde de surface.

L'utilisation des décharges entretenues à de plus faibles fréquences que 2450 MHz pourrait, peut-être, permettre d'améliorer le rendement énergétique de la destruction des gaz perfluorés.

Étude des profils radiaux de n_e : il serait important d'examiner l'influence des paramètres opératoires sur les profils radiaux de la densité électronique sur une même base que celles effectuées dans l'étude des profils radiaux de la température du gaz. L'évaluation de $n_e(r)$ permettrait de déterminer plus précisément les mécanismes de pertes des particules chargées dans ces décharges contractées. Il serait d'intérêt, en effet, d'évaluer l'influence de la diffusion ambipolaire, notamment dans les zones proches de la paroi où les gradients de densité électronique sont particulièrement élevés.

Approfondissement de l'étude des plasmas en régime impulsionnel : ceci devrait permettre, d'une part, de réduire le degré de contraction et de filamentation des décharges micro-ondes et, d'autre part, d'augmenter l'efficacité énergétique des procédés de destruction des gaz perfluorés.

Radial contraction of microwave-sustained plasma columns at atmospheric pressure

Y. Kabouzi

Groupe de Physique des Plasmas, Université de Montréal, Montréal H3C 3J7, Québec

M. D. Calzada

Departamento de Física, Universidad de Córdoba, 14071 Córdoba, Spain

M. Moisan^{a)}

Groupe de Physique des Plasmas, Université de Montréal, Montréal H3C 3J7, Québec

K. C. Tran

Département de Chimie, Université de Montréal, Montréal H3C 3J7, Québec

C. Trassy

EPM-Madylam, ENSHMG, 38402-St-Martin d'Hères, France

(Received 8 June 2001; accepted for publication 12 October 2001)

Plasma columns sustained at high enough gas pressures undergo radial contraction as manifested by their glow not entirely filling the radial cross-section of the discharge tube. This phenomenon has been reported with direct current, radio frequency, and microwave discharges. However, its modeling is still incomplete, in particular for rf and microwave discharges, a situation attributed to a lack of experimental data. To fill this gap, we took advantage of the extreme flexibility in terms of field frequency, tube diameter and gas nature of surface-wave sustained discharges to achieve a parametric study of this phenomenon. Special attention was paid to filamentation, specific to rf and microwave discharges, which is the breaking of a single channel of plasma into two or more smaller filaments as a result of the skin effect. We used emission spectroscopy as the main diagnostic means. Electron density was obtained from Stark broadening of the H_{β} line, while molecular-band spectra emitted by the OH radical and the N_2^+ molecule were employed to determine the discharge gas temperature, leading to its radial distribution upon performing Abel inversion. For a given tube radius, contraction is shown to increase with decreasing thermal conductivity of the discharge. As a result, He and N_2 discharges are the least contracted, while contraction increases with increasing atomic mass of noble gases. Of all these discharges, the N_2 discharge appears to be the closest to local thermodynamic equilibrium. © 2002 American Institute of Physics.

[DOI: 10.1063/1.1425078]

I. INTRODUCTION

Microwave plasmas operated at atmospheric pressure, especially surface-wave sustained plasmas, have been the object of increased attention over the last decade.^{1–11} Such an interest stems from their potential and actual use in various applications, including excitation sources for elemental analysis,^{12–19} lighting^{20–22} and, more recently, purification of noble gases obtained from air distillation²³ and remediation of gas effluents detrimental to the environment.^{24–26}

A. Advantages of using surface-wave discharges

Among the various existing types of microwave plasma sources, those sustained by the propagation of electromagnetic surface waves provide the most flexible operating conditions.²⁷ For instance, these discharges can be efficiently produced over the entire range of radio frequencies (rf: ≈ 5 MHz–300 MHz) and over most of the microwave frequency domain (from 300 MHz up to at least 40 GHz),²⁸ a unique

feature among rf and microwave discharges, designated collectively as high-frequency (hf) discharges.¹ Another useful property of surface-wave discharges in the present study is the fact that the linear power density varies along the plasma column. This enables us to observe various stages of the contraction and filamentation phenomena.

To display the essential features of radial contraction at atmospheric pressure, it is best to use small diameter tubes, typically 2 to 12 mm. The use of long plasma columns is also beneficial. Surface-wave discharges can actually yield much longer plasma columns than those achieved with current resonant cavities; in fact, their length increases with hf power. Typically, at 2.45 GHz, the discharge is 10 cm long at 2 kW in He, while it is longer than 40 cm at 500 W in argon. Using high amounts of microwave power per unit length with some of these discharges (e.g. 250 W/cm with N_2) is possible thanks to an efficient wave-launching scheme and an efficient cooling technique of the discharge tube.²⁹

B. The phenomenon of discharge contraction

At gas pressures typically below 1 kPa (≈ 10 Torr) a plasma column, be it a dc or an hf sustained discharge,^{30–32}

^{a)}Electronic mail: [REDACTED]

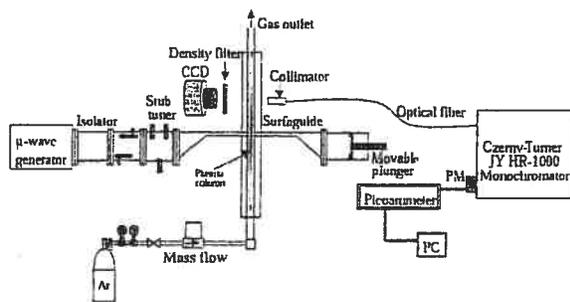


FIG. 1. Schematic diagram of the experimental arrangement showing the surface-wave discharge column, the CCD camera, and the spectrometer with its light collecting system.

traction phenomenon in hf discharges sustained at atmospheric pressure in noble gases and in N_2 . Sec. IV describes the evolution of contraction as a function of the tube radius, field frequency, and nature of the discharge gas, based on the radial profile of total emitted-light intensity. Particular attention is given to the characterization of the skin effect. Secs. V and VI report measurements of the axial distribution of the electron density and of the radial distribution of the gas temperature, respectively. Sec. VII discusses the influence of the thermal conductivity of the gas on the contraction of the discharge, bringing into relief the very high thermal conductivity of the N_2 discharge at its actual operating temperature. Sec. VIII summarizes the results and concludes.

II. EXPERIMENTAL ARRANGEMENT

Figure 1 shows the plasma source schematically and the means for collecting, recording, and analyzing the light it emits.

The discharge was sustained by an azimuthally ($m=0$ mode) symmetric electromagnetic surface wave excited by a wave launcher at three field frequencies: 200, 915, and 2450 MHz. At 200 MHz, we used a Ro-Box launcher, while at 915 and 2450 MHz, we employed a surfguide system, as shown in Fig. 1.²⁹ The 915 MHz surfguide is based on a standard WR-975 rectangular waveguide, while the 2450 MHz surfguide makes use of a standard WR-340 rectangular waveguide. The discharge tubes were made from fused silica with an inner diameter $2R$ ranging from 2 to 12 mm. Because of the high density of hf power absorbed in these discharges, cooling of the discharge tube is required to ensure its integrity. The discharge tube is enclosed coaxially within a slightly-larger-diameter fused silica tube, making up a jacket through which a dielectric liquid (e.g., dimethylpolysiloxane) circulates and ultimately transfers heat to a cooling system. This arrangement enables us to work for hours at absorbed power linear densities exceeding 250 W/cm without damaging the discharge tube. A cylindrical metallic conductor coaxially surrounds the tubes. Its diameter (72 mm at 200 and 915 MHz, 52 mm at 2450 MHz) is such that it acts as a waveguide at cutoff. This cylindrical waveguide is required to ensure the efficient operation of the surface-wave plasma source²⁹ while, at the same time, it forms a Faraday cage, protecting the operators and the equipment from hf radiation. Longitudinal but discontinuous openings (to avoid hf radia-

tion) have been made along it to allow for optical observations. Microwave power was varied from 50 to 1000 W at 200 and 915 MHz, and from 100 to 2000 W at 2450 MHz.

A charged-coupled device (CCD) camera is used to record the total light coming out from a segment (maximum length 15 cm) of the plasma column. Light emitted from the discharge is also collected perpendicularly to its axis by a 35-mm-long and 2-mm-inner-diameter collimator, located at a fixed distance from the wave launcher. Its inner wall is painted black to avoid stray light. It moves transversely to the discharge axis, collecting the light emitted along various chords of the plasma column, as required to obtain a radial profile through Abel inversion. The light from the collimator is guided through an optical fiber and is ultimately focused onto the entrance slit (10–50 μm) of a 1-m-focal-length monochromator (JY-ISA HR-1000) equipped with a 2400-grooves/mm holographic grating. The detection system comprises a R-212-UH photomultiplier, and the photocurrent is measured with a picoammeter connected to a microcomputer through a data acquisition board. The high spectral resolution of the monochromator enabled us to resolve the OH and N_2^+ molecular bands, providing the discharge gas temperature, and to obtain accurate Stark broadening measurements of the hydrogen H_β line yielding the electron density.

Collecting the light emitted along a given chord in the plasma column requires considering the diffraction and dispersion phenomena that it undergoes as it passes through the discharge tube wall, the coolant and the external tube wall before reaching the collimator. One could show that the apparent size of the plasma seen from the optical system is not modified. Another matter is that of the line of sight with respect to the tube axis: the transmission coefficient is estimated not to decrease by more than 1% from the axis up to 0.7 of the tube inner radius.

To probe the plasma column at several axial positions, instead of moving the collimator axially along it, we have the plasma column move in front of it by varying the incident power to the wave launcher. This procedure is related to the specific properties of surface-wave plasma columns, and is commonly used and fully verified at reduced pressures (Ref. 60, Chap. 5). It was also shown to be valid with an atmospheric-pressure argon discharge in a 2-mm-diameter tube at 915 MHz from 200 to 700 W.^{2,4,7} We have checked this for a helium discharge in a 12-mm-diameter tube at 2450 MHz from 900–1500 W.

III. QUALITATIVE DESCRIPTION OF THE CONTRACTION PHENOMENON

Before going into the details of the contraction phenomenon, we look at photographs of the discharge columns in various gases. In all cases, the discharge tube was positioned vertically, the gas flow was constant at 500 standard cubic centimeters per minute (sccm) and its input pressure slightly above atmospheric with the gas exiting to the ambient through the open end of the tube.

Figure 2 displays CCD camera recordings of surface-wave discharges in tubes of inner diameter $2R=6$ mm at 2450 MHz, in different gases. These photographs show the

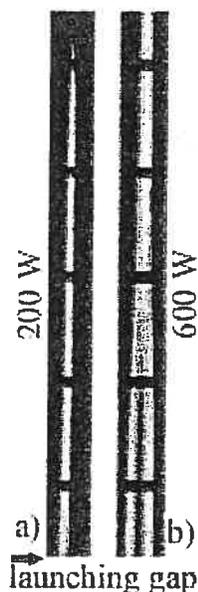


FIG. 4. CCD camera recordings of an argon surface-wave discharge at two values of the total absorbed microwave power. Tube radius is 6 mm and field frequency is 915 MHz. The single filament splits into two filaments at higher microwave power level. The longitudinal observation slit made in the cylindrical metallic enclosure is interrupted along a 5 mm length at 30 mm intervals, which accounts for the dark horizontal bands in the figure.

of the microwave electric field in the plasma, hence sets an upper limit on the radius of the filament. The penetration depth decreases with increasing field frequency and electron density.

(ii) The radial variation of the gas temperature. This gradient varies inversely as the thermal conductivity of the gas.

IV. EFFECT OF THE DISCHARGE TUBE INNER RADIUS, GAS NATURE, AND FIELD FREQUENCY ON THE CONTRACTION PHENOMENON

To gain insight into the contraction effect, we examined in detail the influence of the discharge tube radius, gas nature, and applied field frequency on the radial profile of the discharge glow, which is obtained through Abel inversion of the emission light intensity collected by the CCD camera. Since this inversion method assumes an axially symmetric discharge glow, it therefore excludes processing radial distributions of multifilamentary discharges. The numerical algorithm used for Abel inversion is that of Nestor and Olsen,⁶² which is easy and fast to compute. The experimental data are smoothed before and after the Abel inversion procedure in order to minimize the influence of plasma fluctuations and computational noise.

At any given radial position, the emission line intensity is approximately proportional to the power transferred locally from the electric field of intensity $E(r)$ to the electrons of density $n_e(r)$. To see this, we turn to Ferreira and Loureiro⁶³ who showed that the population density of the upper level of a given line ^{in argon} can be expressed approximately as

$$n_k(r) \approx N(r)n_e(r)E^\gamma(r),$$

where $N(r)$ is the density of the ground state atoms (assuming direct excitation from the ground state), and γ is a coef-

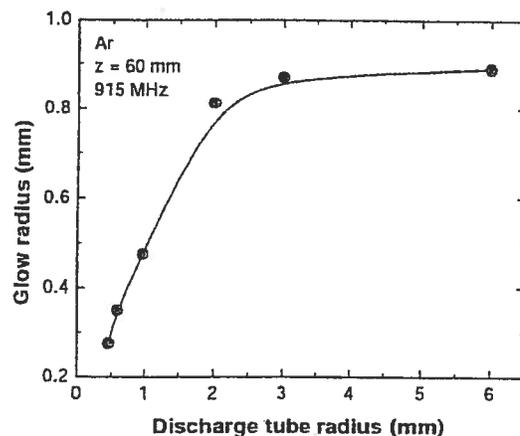


FIG. 5. Variation of the radius of the argon discharge glow as a function of the tube radius at 915 MHz and at $z=60$ mm from the column end.

cient depending on E/ω , where ω is the field angular frequency. In the case of a Maxwellian electron energy distribution function, and for $5 \times 10^{-10} < E/\omega < 10^{-8}$ V cm⁻¹ s, $\gamma=2.0$ for the 3P_1 and 1P_1 resonant levels, and 2.9 for the groups of higher-lying allowed levels. $\gamma=2$ corresponds to the power transfer from the E -field to the plasma.

A. Influence of the discharge tube inner radius

The radius of the glow of surface-wave-produced discharges initially increases with the tube radius and then reaches a plateau. This is illustrated in Fig. 5 for an argon plasma at 915 MHz. The data points for capillary tubes, i.e., tubes with $2R$ values equal to or smaller than 1.94 mm, were gathered from conventional photographs of the whole discharge cross-section,² while the CCD camera was used for $2R \geq 4$ mm. In both cases, the diameter of the filament glow was construed as the width at half-height of the intensity, scanned transversely to the discharge axis. From now on, we shall consider only tube diameters equal to or larger than 4 mm.

Figures 6(a) and 6(b) show the radial profiles of the total emitted-light intensity in Ne and Kr discharges for three values of the tube inner radius, at the excitation frequency of 915 MHz. For comparison purposes, the recorded intensities are normalized at unity at their highest value. These recordings were made at the same axial distance z from the end of the column (at $z \approx 0$, the electron density drops to zero). For a given gas, taking into account the uncertainty related to the Abel inversion procedure, the radial profiles corresponding to the three different radii can be considered as similar. The (average) radial position at half-width of these profiles, indicated by an arrow in Figs. 6(a) and 6(b), shows that the discharge in Ne is less contracted than that in Kr.

Figure 7 shows the radial profile of the total emitted-light intensity in a N₂ discharge at 2450 MHz in tubes of different radii. The radial position has been normalized to the tube radius, showing a unique profile, independent of the discharge tube radius ($6 \geq R \geq 3$ mm). This implies that an increase in the tube inner radius is accompanied by a corresponding increase in the discharge glow radius, in contrast to

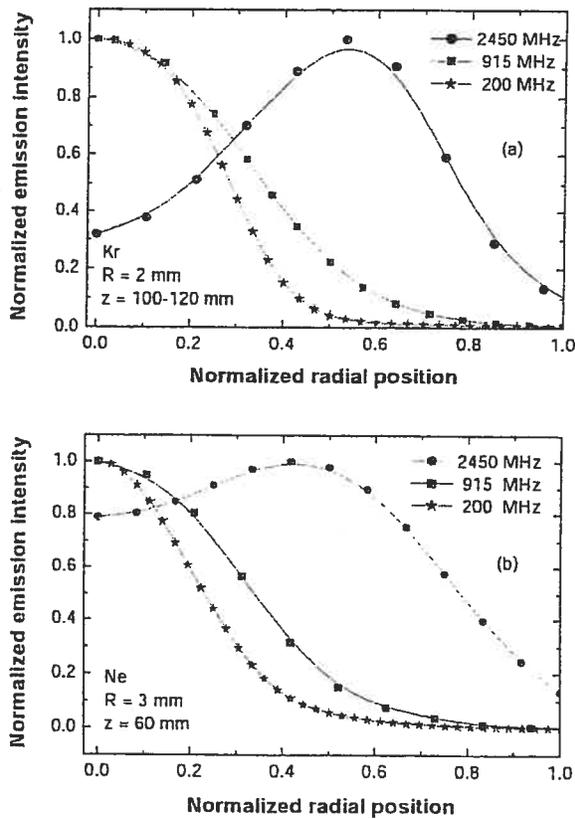


FIG. 9. Radial profile of the total emitted-light intensity at different field frequencies (a) in krypton discharges in a 2-mm-tube radius and (b) in neon discharges in a 3-mm-tube radius.

Filamentation depends in an essential way on the limited penetration depth of the electric field in the plasma or skin effect. To show this, we have computed the radial variation of the surface-wave electric field intensity, assuming a cold and radially uniform argon plasma. The electron density domain considered is supported by measurements,^{2,4} while the collision frequency value has been estimated from discharge modeling.² Although the electric field intensity does not decrease exponentially in surface-wave plasmas, we continued to consider the characteristic value of the penetration depth δ as the radial distance required for the field intensity to decrease to $1/e$ of its initial value (e is the natural logarithm base). Table I displays the results of such calculations for an argon discharge. For a given field frequency, the dependence of δ on the tube radius is small and becomes negligible at large enough electron densities. Experimentally, the maxi-

TABLE I. Calculated penetration depth δ in an argon surface-wave sustained plasma at several electron density values. Electron-neutral collision frequency for momentum transfer at atmospheric pressure $\nu = 2 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$. Tube wall thickness is 0.5 mm.

$n_e \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	$\delta \text{ (mm): } R=2 \text{ mm}$		$\delta \text{ (mm): } R=5 \text{ mm}$	
	2450 MHz	915 MHz	2450 MHz	915 MHz
1×10^{14}	1.19	$\delta > R$	0.83	1.50
3×10^{14}	0.5	1.09	0.46	0.81
6×10^{14}	0.34	0.65	0.32	0.55
1×10^{15}	0.25	0.47	0.24	0.42

TABLE II. Calculated penetration depth δ in a surface-wave sustained plasma at several electron density values and for two values of the electron-neutral collision frequency for momentum transfer at atmospheric pressure. Applied field frequency 2450 MHz, $R=2 \text{ mm}$, and tube wall thickness is 0.5 mm.

$n_e \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	$\delta \text{ (mm)}$	
	$\nu = 2 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$	$\nu = 7 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$
1×10^{14}	1.19	$\delta > R$
3×10^{14}	0.5	$\delta > R$
6×10^{14}	0.34	0.75
1×10^{15}	0.25	0.54

imum value of the glow radius observed at 2450 MHz is approximately 1 mm, while the calculated δ is of the same order but lower. Table II shows that, according to the model, higher values of the penetration depth are obtained when increasing the collision frequency for momentum transfer (the plasma column becomes more uniform radially). These calculations clearly set an upper limit to the maximum radius of the plasma filament with respect to the operating frequency.

V. AXIAL DISTRIBUTION OF ELECTRON DENSITY

Electron density along the He and Ne discharges was determined from the Stark broadening of the $\lambda = 486.13 \text{ nm}$ H_β line. Hydrogen atoms were provided by introducing water vapor in the gas discharge in such a small amount that changes in the discharge length and line emission intensity of these gases could not be detected. The Stark broadening of the H_β line, which depends only slightly on electron temperature, can be related to the electron density using Griem theory.⁶⁶ The experimentally observed Stark broadening (assumed Lorentzian) was determined by unfolding the recorded line profile from the Doppler and instrumental broadenings (Gaussian contributions), but neglecting pressure broadening (Lorentzian contribution). Although the emitted-light intensity is picked up by the collimator along the whole diameter line, the measured electron density value corresponds essentially to the radial position at which the H_β line intensity is maximum. A standard deviation of 3% is obtained for the electron density value upon repeating the H_β recording six times at a given axial position.

Figure 10 shows the measured electron density as a function of axial position z . The highest value of electron density is obtained in the Ne discharge in the smaller radius tube ($R=2 \text{ mm}$). It is noteworthy that the axial gradient of electron density in the neon discharge decreases as R increases, the electron density being almost constant for $R=3 \text{ mm}$. On the other hand, the axial gradient is the largest in the He discharge. The decrease of the axial gradient with increasing R has been noted earlier,² together with the fact that the maximum value of n_e is obtained in the smallest radius tube considered. The decrease of the axial gradient of electron density with increasing R is related to the decrease of the surface-wave attenuation coefficient when the ratio of the plasma filament radius to the tube radius decreases.

position was determined from the plot of $\log(I(r)\lambda/A)=f(\epsilon)$, where $I(r)$ is the line intensity value at the radial position r , λ is the transition wavelength, and ϵ and A are the rotational state energy and spontaneous transition frequency, respectively. The values of A and ϵ were taken from Dieke and Crosswhite.⁶⁸ The error bar of the gas temperature value comes from the uncertainty in determining the slope of the Boltzmann plot, which is dependent on the Abel inversion calculations. Standard deviation of T did not exceed 6% upon repeating the recordings six times.

In the case of the nitrogen discharge, we recorded the (0,0) band of the first negative system of N_2^+ as a function of the collimator position. The P branch (P24 to P34) was used because it is free from spectral interferences. Abel inversion was then applied to each line of these recordings. The value of the (rotational) temperature T , at a given radial position, was determined from the slope $(-Bhc/kT)$ of the plot of $\log[I(r)/K]=f[K(K+1)]$, where K is the quantum number of the lower state of the transition and $Bhc/k=2.983$.⁶⁹ B is the rotational constant of the molecule at rest, c is the velocity of light, h and k are the Planck and Boltzmann constants, respectively. Assignment of the quantum numbers K of the lower state of the transition against wavelength has been made after Coster and Brons.⁷⁰ The standard deviation of T was $\sim 10\%$.

B. The case of neon discharges

Figure 12(a) shows the radial distribution of the rotational temperature of the OH molecular radical, assumed to yield the gas temperature in a neon discharge at different microwave power levels, i.e., at different axial positions along the plasma column. In all cases, the temperature is maximum at the axis and grows with increasing z . The evolution of the radial profile of the gas temperature as a function of z is obtained by normalizing the radial distributions in Fig. 12(a) to their maximum value, as shown in Fig. 12(b). It tells us that the radial profile of gas temperature expands as one moves from the end of the column ($z \approx 0$) toward the launcher, which corresponds to an increasing power density. A similar behavior has been noted for the emission line intensity of the H_β line [Fig. 11(a)].

The radial distribution of the gas temperature extends, of course, up to the tube wall and, therefore, beyond the glow region in the case of contracted discharges. As a result, one expects that the more contracted the discharge with respect to the tube wall, the larger the gradient of gas temperature. This is supported by Figure 13(a), which shows that the radial distribution of the gas temperature exhibits a larger gradient in the larger radius tube. Figure 13(b), which plots the corresponding temperature profiles as a function of the normalized radial position, confirms this. Furthermore, the temperature values in the plasma filament are higher in the larger R tube, although the measured plasma density is smaller (Fig. 10). This results from the fact that, because the discharge is farther away from the wall with the larger R tube, thermal losses to the wall are thus smaller.

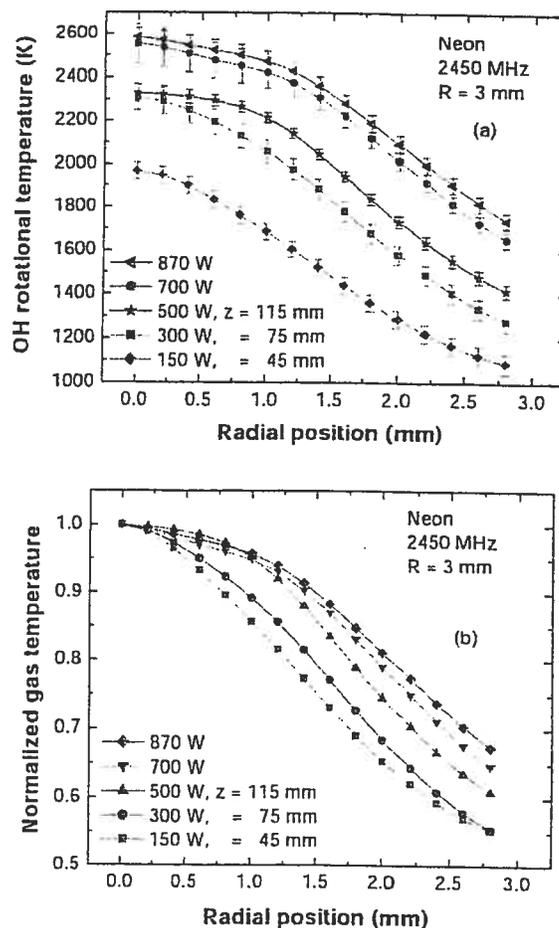


FIG. 12. (a) Radial distribution of the OH-radical rotational temperature, assumed to correspond to gas temperature, at different microwave power levels in a neon discharge. Tube radius is 3 mm and the field frequency is 2450 MHz. (b) Same data as (a), but the temperature values have been normalized to their maximum value.

C. The case of helium discharges

In contrast to neon discharges, the radial distribution of the gas temperature in helium discharges does not vary much as the discharge tube radius is increased from 3 to 4 mm, as observed at two different axial positions [Figs. 14(a) and 14(b)]. In the case of $z = 8$ mm [Fig. 14(a)], the gas temperature decreases from 2600 K at the axis to 1600 K close to the tube wall. Although the linear power density in the neon discharge is much smaller than that in the helium discharge ($L_{Ne} = 30$ W/cm, $L_{He} = 200$ W/cm), the measured gas temperatures are from 20 to 30% less only in the neon discharge. We attribute this to the fact that the neon discharge is contracted, in contrast to the helium discharge.

D. The case of nitrogen discharges

Figure 15(a) shows the radial distribution of the N_2^+ rotational temperature, assumed to correspond to gas temperature, in nitrogen discharges at different tube radii, at 2450 MHz. The gas temperature at the axis is about 5200 K for $R = 2$ and 3 mm, and 4500 K for $R = 6$ mm. The gas temperature for the above discharge tube radii is almost constant in the glow region, decreasing slightly toward the discharge tube wall. Abel inversion of the recorded N_2^+ rotational spec-

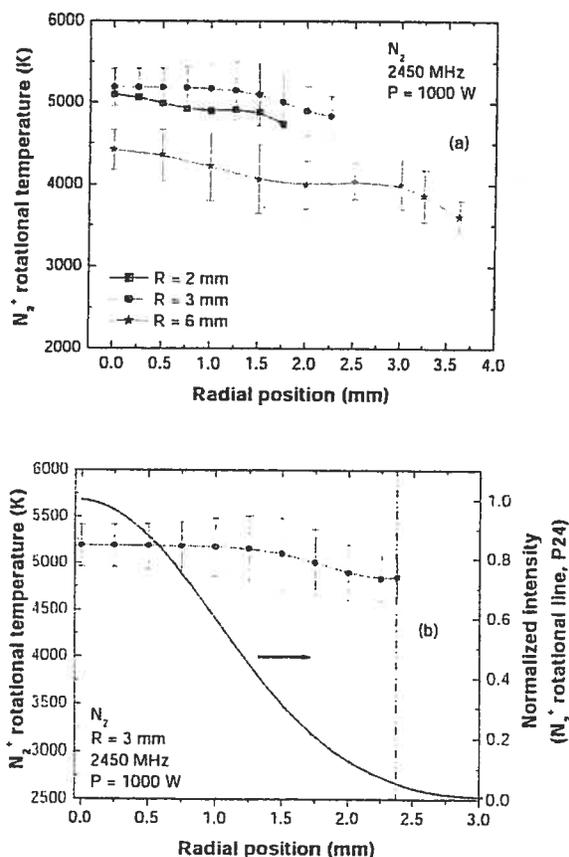


FIG. 15. (a) Radial variation of the N_2^+ rotational temperature for different tube radii in a nitrogen discharge at 2450 MHz. (b) Radial distribution of the N_2^+ rotational temperature compared to the radial profile of the N_2 P24 emission line in nitrogen discharge for $R = 3$ mm at 2450 MHz.

point, consider the opposite case, that of the N_2 discharge. Its glow fills the whole tube diameter because the electron density is not high enough to have the skin effect limiting its extent. Also, the nitrogen discharge fills the whole tube radius because its thermal conductivity is high enough to avoid nonuniform heating.

Since thermal conductivity is the key parameter in analyzing the contraction phenomenon, we consider Table III, which shows calculated values of the thermal conductivity κ assuming thermodynamic equilibrium.⁷² Two sets of temperatures are considered: room temperature and the measured gas temperature in the discharges investigated. We see that the order of increasing κ values at room temperature is different than that observed at the actual discharge gas temperature: Ne and N_2 have approximately the same thermal conductivity at room temperature, but κ is six times higher in

TABLE III. Calculated gas thermal conductivity κ , under thermodynamic equilibrium at room temperature and at the measured gas temperature of the discharge.

Temperature (K)	$\kappa [10^{-2} \text{ (W/mK)}]$				
	He	N_2	Ne	Ar	Kr
300	20.6	2.62	2.62	1.17	1
T_s	82–103	88.7–95	11.5–14.1	6.45	2.5

the nitrogen discharge. The fact that the value of κ in the nitrogen discharge actually produced becomes closer to the actual value in the helium discharge comes from the contribution, to total thermal conductivity, of the N atoms obtained from N_2 dissociation. Based on our measurements and on Table III, we conclude that the higher the thermal conductivity at the operating gas temperature, the less contracted the discharge, as observed experimentally.

VIII. CONCLUSION

The phenomena of contraction and filamentation in hf discharges sustained at atmospheric pressure have been investigated experimentally in noble gases and in N_2 gas. In particular, the influence of the discharge tube diameter, the hf field frequency, and the nature of the gas have been extensively documented thanks to the extreme flexibility in operating conditions of the surface-wave discharges.

The study has enabled us to show that nonuniform gas heating (through limited gas thermal conductivity) and skin effect (through field frequency and electron density) are the two main mechanisms driving the contraction and filamentation of the plasma, and limiting its diameter.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are extremely grateful to Professor Z. Zakrzewski for enlightening comments and suggestions. Thanks are also due to Professor J. Margot and Professor J.-P. Dauchot, and to Dr. J. C. Rostaing for comments and support throughout this work. Finally, the authors are indebted to their technical staff: J.-S. Mayer, R. Lemay, F. Roy, and R. Martel, for their professional and friendly support. This work was financed by the Fonds pour la Formation de Chercheurs et l'Aide à la Recherche (FCAR) from Québec and by the Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie (CRSNG) of Canada.

¹M. Moisan, J. Hubert, J. Margot, and Z. Zakrzewski, in *Advanced Technologies Based on Wave and Beam Generated Plasmas*, edited by H. Schlüter and A. Shivarova (Kluwer, Dordrecht, 1999), p. 23.

²M. Moisan, J. Hubert, and R. Pantel, *Contrib. Plasma Phys.* **30**, 293 (1990).

³M. Moisan, Z. Zakrzewski, R. Etemadi, and J. C. Rostaing, *J. Appl. Phys.* **83**, 5691 (1998).

⁴M. D. Calzada, M. Moisan, A. Gamero, and A. Sola, *J. Appl. Phys.* **80**, 46 (1996).

⁵M. D. Calzada, M. Sáez, and M. C. García, *J. Appl. Phys.* **88**, 34 (2000).

⁶H. Nowakowska, Z. Zakrzewski, and M. Moisan, *J. Phys. D* **22**, 789 (1990).

⁷H. Nowakowska, Z. Zakrzewski, M. Moisan, and M. Lubański, *J. Phys. D* **31**, 1422 (1998).

⁸J. Margot, *Phys. Plasmas* **8**, 2525 (2001).

⁹I. Pérès, L. L. Alves, J. Margot, T. Sadi, C. M. Ferreira, K. C. Tran, and J. Hubert, *Plasma Chem. Plasma Process.* **19**, 467 (1999).

¹⁰G. M. Petrov et al., *Plasma Chem. Plasma Process.* **20**, 183 (2000).

¹¹Yu. A. Lebedev, *J. Mosc. Phys. Soc.* **7**, 267 (1997).

¹²J. Hubert and R. Sing, *J. Phys. IV* **8**, Pr7-357 (1998).

¹³J. Hubert, M. Moisan, and A. Ricard, *Spectrochim. Acta, Part B* **33**, 1 (1978).

¹⁴M. Selby, R. Rezaaiyaan, and G. M. Hieftje, *Appl. Spectrosc.* **41**, 749 (1987).

¹⁵M. Selby, R. Rezaaiyaan, and G. M. Hieftje, *Appl. Spectrosc.* **41**, 761 (1987).

¹⁶M. Selby and G. M. Hieftje, *Spectrochim. Acta, Part B* **42**, 285 (1987).

Abatement of perfluorinated compounds using microwave plasmas at atmospheric pressure

Y. Kabouzi

Groupe de Physique des Plasmas, Université de Montréal, Montréal, H3C 3J7, Québec, Canada

M. Moisan^{a)}

Groupe de Physique des Plasmas, Université de Montréal, Montréal H3C 3J7, Québec, Canada

J. C. Rostaing

Air Liquide Recherche et Développement, Boîte Postale 126 Les Loges-en-Josas, 78354 Jouy-en-Josas, France

C. Trassy

EPM-Madylam, ENSHMG, 38402-St-Martin d'Hères, France

D. Guérin

Air Liquide Recherche et Développement, Boîte Postale 126 Les Loges-en-Josas, 78354 Jouy-en-Josas, France

D. Kéroack

Groupe de Physique des Plasmas, Université de Montréal, Montréal H3C 3J7, Québec, Canada

Z. Zakrzewski^{b)}

Groupe de Physique des Plasmas, Université de Montréal, Montréal H3C 3J7, Québec, Canada

(Received 13 September 2002; accepted 24 March 2003)

Microwave plasmas sustained at atmospheric pressure, for instance by electromagnetic surface waves, can be efficiently used to abate greenhouse-effect gases such as perfluorinated compounds. As a working example, we study the destruction and removal efficiency (DRE) of SF₆ at concentrations ranging from 0.1% to 2.4% of the total gas flow where N₂, utilized as a purge gas, is the carrier gas. O₂ is added to the mixture at a fixed ratio of 1.2–1.5 times the concentration of SF₆ to ensure full oxidation of the SF₆ fragments, providing thereby scrubbable by-products. Fourier-transform infrared spectroscopy has been utilized for identification of the by-products and quantification of the residual concentration of SF₆. Optical emission spectroscopy was employed to determine the gas temperature of the nitrogen plasma. In terms of operating parameters, the DRE is found to increase with increasing microwave power and decrease with increasing gas flow rate and discharge tube radius. Increasing the microwave power, in the case of a surface-wave discharge, or decreasing the gas flow rate increases the residence time of the molecules to be processed, hence, the observed DRE increase. In contrast, increasing the tube radius or the gas-flow rate increases the degree of radial contraction of the discharge and, therefore, the plasma-free space close to the tube wall: this comparatively colder region favors the reformation of the fragmented SF₆ molecules, and enlarging it lowers the destruction rate. DRE values higher than 95% have been achieved at a microwave power of 6 kW with 2.4% SF₆ in N₂ flow rates up to 30 standard l/min. © 2003 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1574595]

I. INTRODUCTION

The control and reduction of emissions of gases detrimental to the environment, which include greenhouse-effect gases, constitute one of today's dominant environmental concerns. Perfluorinated compounds (PFCs), which are molecules saturated with fluorine bonds and, therefore, highly stable, have been identified in the early 1990s as potent global warming gases.¹ In contrast to other greenhouse gases like CO₂ and CH₄, PFCs such as C₂F₆, SF₆, and CF₄ because of their chemical stability, are only slowly removed

from the atmosphere: for instance, CF₄ has an estimated lifetime close to 50 000 years (120 years for CO₂).² Moreover, due to the PFC strong infrared absorption cross section, their global warming potential is 3–4 orders of magnitude higher than that of CO₂. On the long term, their contribution to the greenhouse effect and the related climate changes could be significant.³ There already exists voluntary action plans from some major industries to strongly reduce atmospheric PFC emissions. PFCs are being increasingly utilized, for example, in semiconductor fabrication calling for plasma processes such as the dry etching of wafers for the lithographic definition of microcircuit patterns or the *in situ* plasma cleaning of reactor chambers in chemical vapor deposition systems.

^{a)}Electronic mail: [REDACTED]

^{b)}Permanent address: Polish Academy of Sciences, IMP-PAN, 80-952 Gdansk, Poland.

ally in an excited state. In non-LTE plasmas, the chemistry leading to the destruction and transformation of the molecules to be abated can occur essentially in two main ways: (i) in high electron-density microwave discharges sustained in a cw mode, the electron average energy is in the 1–3 eV range. Electrons thus collide mainly elastically (hence, the heating of the gas) with both the molecules to be eliminated and the background gas. However, it is the inelastic collisions that provide the species (free radicals, molecular fragments and ions, some of them in an excited state) that initiate and supply the chemical reactions; (ii) in DBDs and corona discharges, which are low electron-density pulsed discharges, the electrons are generally more energetic (3–7 eV) than in microwave plasmas, but are present essentially during the pulse on-time, which is only a fraction of the processing cycle. However, these energetic electrons, which make most of their collisions with the background gas molecules, predominantly achieve inelastic collisions, dissociating molecules, and providing excited-state atoms, radicals, and molecules. Some of these species have relatively long lifetime and, therefore, eventually react with the polluting molecules, even though the electrons are no longer present.²⁹ In other words, in the case of cw microwave discharges, electrons can participate (but not necessarily do so) in all phases of the ongoing chemistry, whereas in DBDs the electrons mainly initiate the process that then develops, in absence of electrons, through mutual interaction of the heavy particles, as is essentially the case in the flowing afterglow of a discharge.

The intrinsic differences between plasma chemistry in DBDs and in microwave discharges raise the question of the most appropriate type of discharge for gas abatement. Answering this question requires setting in advance the required DRE and knowing the energy consumption per abated molecule, the nature of the by-products and their disposal means, and the cost of ownership of the system. All these given the type and concentration of the pollutants to be handled and, whenever the case, their carrier gas.

A. Nature of the by-products

An absolute prerequisite for any plasma abatement scheme is to provide, in the end, inoffensive by-products.³⁰ For example, eliminating C₂F₆ through a process yielding CF₄ as one of the residual molecules is not acceptable, nor is the emission to the atmosphere of by-products that are immediately dangerous to life and health. The amount of unabated molecules ultimately released into the atmosphere is also a basic concern. Its admissible level, expressed in terms of the pollutant absolute concentration or the percentage of it stemming from a given industrial system, is generally set by specific national or international regulations or voluntary environmental protection roadmaps from private industries.

The intrinsic differences between the chemistry in DBDs and in cw microwave plasmas generally lead to different final by-products. As a rule, microwave discharges yield small and simple molecules⁸ that can easily be scrubbed. This feature results from the large number of electrons colliding with heavy particles and the continuous action of these collisions throughout the abatement cycle, which, first, con-

tribute to break the pollutant molecule into atoms and small molecular fragments and, second, limit the size of any by-product. Besides this effect, frequent electron collisions also reduce the probability for selective reformation (we prefer reserving the term recombination for charged particles) of the original molecule from its fragments. In contrast, in the case of DBDs, there are electron collisions only during the first stage of the process and it is the ensuing excited molecules of the background gas that reduce and/or oxidize the molecule to be abated, hence, the possibility of building up larger molecules than with microwave discharges.³¹

B. Energy cost per abated molecule

When it comes to energy consumption per abated molecule, DBDs and corona discharges can be much more efficient than microwave discharges.³² This is, in fact, the case when the pollutants are in low concentrations (typically lower than 1000 ppm). Then, even when the pollutants are diluted in fast flowing gases, DBDs or corona discharges provide high DRE values³³ at low energy consumption per abated molecule. This small energy expenditure stems from the negligible increase of the gas enthalpy by the discharge since most electrons transfer their energy to atoms and molecules through inelastic collisions. However, when the pollutant concentration exceeds typically 2000 ppm in volume, the DRE of DBDs and corona discharges decrease rapidly as the pollutant concentration is increased.³⁴ In the particular case of semiconductor processing waste-streams, the PFC concentrations are typically 1000–2000 ppm in volume or even higher when the N₂ dilution rate is lowered to a minimum to decrease the facility gas costs. At such pollutant levels or higher, cw microwave plasmas can provide higher DRE values, of the order of 95%–99%, as necessary to comply with the PFC emissions reduction roadmaps. As will be discussed in Sec. V, the DRE upper limit of any plasma detoxification system ultimately comes from the reformation rate of molecular fragments to their initial molecules. This rate decreases when the temperature of the discharge gas is increased (Sec. III),¹⁴ hence, the higher abatement efficiency of microwave discharges at high pollutant levels.

Clearly, to solve a given environmental problem, discharge systems are available that can reduce the effluent value to the level set by national or international regulations. The energy cost stems from this choice.

III. FACTORS AFFECTING GAS ABATEMENT EFFICIENCY

Before turning specifically to PFC abatement based on surface-wave discharges sustained with microwaves, we consider, in general, the influence of operating conditions and discharge parameters upon gas abatement with electrical discharges.

A. Concentration of the gas to be abated

When keeping gas pressure and microwave power constant, but increasing the concentration of the molecules to be abated, the DRE value (expressed in percentage) can stay constant or decrease. A decrease of the DRE results mainly

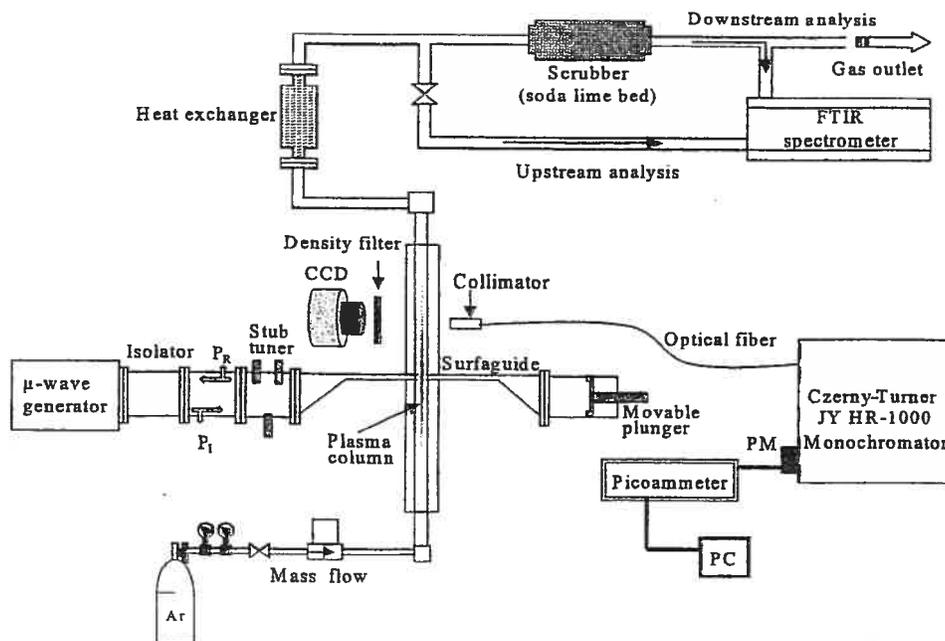


FIG. 2. Schematic of the experimental arrangement showing the components of the plasma source and the diagnostic means.

IV. EXPERIMENTAL ARRANGEMENT

Figure 2 shows schematically the plasma source and its diagnostic means, which include a monochromator for optical emission spectroscopy and a charged coupled device (CCD) camera to photograph the discharge. A Fourier-transform infrared (FTIR) interferometer is used to determine and quantify the molecular species coming out from the discharge, before or after the soda lime scrubber.

The discharge is sustained by an azimuthally symmetric electromagnetic surface wave excited by a surfaguide³⁷ wave launcher at 2450 MHz. This surfaguide connects to standard WR-340 rectangular waveguide components. The fused silica discharge tubes have an inner diameter $2R$ ranging from 4 to 12 mm. Because of the large microwave power absorbed in plasma, the discharge tube is enclosed coaxially within a slightly larger diameter fused silica tube to achieve a cooling jacket through which a low-loss dielectric liquid (e.g., dimethylpolysiloxane) circulates and ultimately transfers heat to a refrigerating system. This arrangement enables us to operate the discharge continuously at absorbed linear power densities exceeding 250 W/cm in small diameter tubes without damaging them. A cylindrical metallic conductor surrounds the tubes. Its diameter (52 mm) is such that it operates as a waveguide at cutoff. This ensures an efficient operation of the surface-wave plasma source³⁸ while, at the same time, it acts, as a Faraday cage, protecting the operators and the equipment from microwave radiation. Microwave power was actually varied from 1500 to 6000 W. The gases were metered using mass flow controllers.

Identification of the by-products, before and after the soda lime scrubber, is effected through FTIR analysis. The FTIR interferometer is equipped with a 10 cm path-length fused silica cell with KCl windows. The spectral resolution of the FTIR is 2 cm^{-1} , and each spectrum is averaged over 32 scans to improve the signal-to-noise ratio. The determina-

tion of the SF_6 abatement rate requires calibrating the FTIR interferometer at different SF_6 concentration levels to obtain the corresponding detector response, which is then used to establish the residual concentration of SF_6 past the discharge.

The CCD camera is used to record the emitted light intensity of a given segment (maximum length 15 cm at a time) of the plasma column.

Light emitted from the discharge is collected perpendicularly to its axis by a 35 mm long and 2 mm inner diameter collimator, located at a fixed distance from the wave launcher. Its inner wall is painted black to avoid stray light. It moves transversally to the discharge axis to collect the light emitted along various chords of the plasma column, as required to obtain a radial profile through Abel inversion. The light from the collimator is guided through an optical fiber and ultimately focused onto the entrance slit (10–50 μm) of a 1 m focal length monochromator (JY-ISA HR-1000) equipped with a 2400 grooves/mm holographic grating. The detection system comprises a photomultiplier and the photocurrent is measured with a picoammeter connected to a personal computer via a data acquisition board. The high spectral resolution of the monochromator enables us to obtain the N_2^+ rotational band that provides the discharge gas temperature.

V. THE PHENOMENON OF CONTRACTION IN MICROWAVE DISCHARGES AT ATMOSPHERIC PRESSURE

Tubular electrical discharges sustained at high enough gas pressure can undergo radial contraction, meaning that the radial extension of their plasma glow can be smaller than the radius of the discharge tube.^{39–46} In contrast to dc discharges where the contracted discharge always takes the form of a single straight filament, rf and microwave discharges can also yield two or more plasma filaments depending on dis-

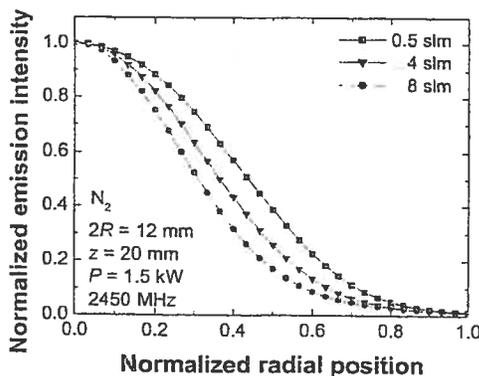


FIG. 6. Radial profile of total emitted-light intensity in N_2 discharges, at three different gas flow rates.

B. Influence of gas flow rate

In general, increasing the gas flow rate, at constant absorbed microwave power P , ultimately leads to discharge contraction, even in discharges that do not show sign of contraction at low flow rates, as in the case of N_2 illustrated in Fig. 6: the radial profile of the plasma glow recedes as the N_2 flow rate is increased from 0.5 to 8 slm. Results at flow rates higher than 8 slm are not presented because the nitrogen discharge is then no longer stationary, moving around the tube axis, which prevents us from recording adequately the radial profile of the plasma glow.

The degree of contraction increases with increasing gas flow rate due to the enhancement of the radial gradient of gas temperature. This is because the density of neutral particles flowing axially is the largest at the tube periphery since the gas temperature is always the lowest there (the gas pressure has to be constant radially): the gas flow thus further lowers the gas temperature close to the tube wall, increasing the degree of contraction. The higher the flow rate, the higher the degree of contraction and, therefore, the higher the gas temperature at the axis (see Sec. VC later). This phenomenon had already been observed by Green *et al.*⁴⁸ in a microwave airflow discharge under experimental conditions similar to those in Fig. 6. These authors initially thought that the discharge would cool off uniformly as the gas flow was increased.

C. Radial profile of the gas temperature

The gas temperature was inferred from the N_2^+ rotational spectrum for N_2 discharges while the OH spectrum was used with Ne discharges.⁴⁹⁻⁵¹ The OH rotational bands were observed by adding water vapor to the gas stream in small enough quantity that the neon discharge was not affected.

Figures 7(a) and 7(b) show the radial distribution of the OH rotational temperature in a neon discharge for two tube radii, at 2450 MHz. The gas temperature and its gradient increase with the discharge tube radius, because of the higher degree of contraction. Indeed, thermal conductivity in neon being low,²⁶ thermal diffusion losses to the wall are thus smaller as R is made larger. In contrast, the radial distribution of gas temperature in a nitrogen discharge shows a nearly constant radial profile, whatever the tube radius value, as can

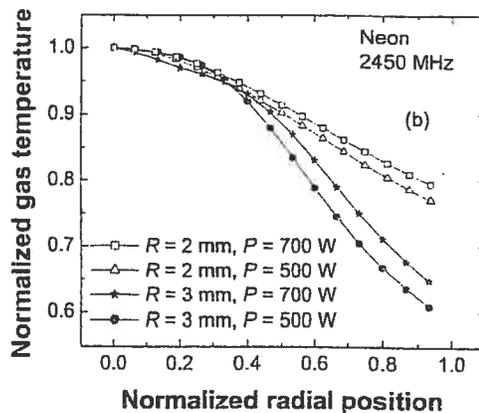
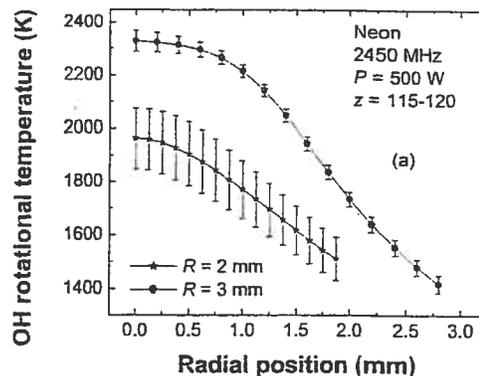


FIG. 7. (a) Radial distribution of the rotational temperature of the OH-radical in neon discharges of two different radii. (b) Same data as in (a), where the temperature values have been normalized to their maximum value (see Ref. 26).

be seen in Fig. 8. In this case, the thermal conductivity of nitrogen (at the actual gas temperature) being high, the heat flux toward the tube wall is significant for the three R values considered.²⁶

VI. SF₆ ABATEMENT RESULTS AND DISCUSSION

Destruction and removal efficiency has been recorded as functions of microwave power, nitrogen flow rate, and discharge tube inner radius, at several SF₆ concentrations with

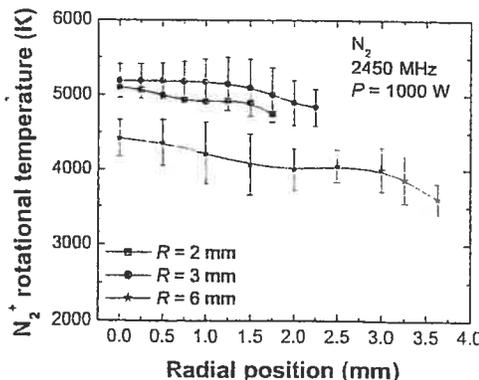


FIG. 8. Radial distribution of the N_2^+ rotational temperature in N_2 discharges, at three radius values (see Ref. 26).

TABLE II. Thermodynamic calculations of the specific energy ΔH as a function of the SF₆ concentration percentage, under the same experimental conditions as in Fig. 10.

N ₂ flow rate (slm)	O ₂ (%)	SF ₆ (%)	Total mass flow (g/min)	$\Delta H(0.3-3 \text{ kK})$ (J/kg)	$P(W)$
20	2.88	2.4	28.95	4.5×10^6	2.2×10^3
20	1.2	1	26.66	3.9×10^6	1.7×10^3

the investigated microwave power, actually from 30% to 90% as power is increased from 1.5 to 2.9 kW. At 1% SF₆, the increase of DRE with power has the same slope as that of 2.4% SF₆ up to 2.5 kW, after which it yields a much smaller slope. Note that this second slope is occurring at DRE values above 95%.

The linear power dependence of the abatement rate at DRE lower than 95% in Fig. 10 can be related to the linear dependence, on microwave power P , of electron density, hence, electron-molecule collisions. This dependence can be expressed as

$$P = \theta \times N_e, \quad (2)$$

where θ is the power required to maintain an electron-ion pair in the discharge and N_e is the total number of electrons in the discharge volume. For a given gas mixture, the electron temperature can be assumed nearly constant with increasing power, hence, also θ .⁵² The fact that these two slopes in Fig. 10 are parallel means that the energy cost per abated molecule is the same. To see this, consider, as an example, the data point at 2.9 kW for 2.4% SF₆ and note that the same DRE is obtained at 2.2 kW for 1% SF₆, i.e., at 24% less microwave power. Decreasing the SF₆ percentage from 2.4% to 1% actually corresponds to a 9% decrease of the SF₆ (including O₂) mass in the mixture. Taking this into account and turning to our thermodynamic calculations, we then obtain, as summarized in Table II, the same DRE with 23% less microwave power!

Although the number of electron-molecule collisions always increases with increasing P according to Eq. (2), the increase in the DRE value of the second slope in the 1% SF₆ case (Fig. 10) is, in fact, limited by the reformation of the SF₆ molecule from its nonoxidized fragments. Recall that the DRE value measured is a balance between the number of SF₆ molecules destroyed, i.e., fragmented and subsequently oxidized (FO), and the number of SF₆ molecules still remaining, namely those unaffected by electron collisions (U) and those coming from reformation (R). When the term U becomes comparable or smaller than the term R (high DRE values), the contribution of the reformation term becomes non negligible in the balance, hence the change of slope observed. Then, the energy cost for abating SF₆ molecules is severely increased: if reformation to SF₆ were negligible, a 100% DRE would be reached at 2.5 kW instead of 2.9 kW, i.e., with 14% less power (Fig. 10). Reformation is also responsible for the DRE behavior observed as a function of power by Fabian¹⁸ when abating C₂F₆ at atmospheric pressure in a gas mixture similar to ours: an increase of microwave power from 3 to 6 kW is needed to raise the DRE from 92% to 99.7%.

2. Influence of the nitrogen flow rate at constant SF₆ percentage in the mixture

Figure 11 shows the DRE for SF₆ as a function of the total flow rate, at two SF₆ percentages under constant absorbed microwave power. As in Fig. 10, we observe two distinct slopes and the larger slopes are parallel. Parallel slopes mean, as already demonstrated, that the energy cost to abate a SF₆ molecule is the same in both cases.

Increasing the flow rate decreases the residence time of the fragmented SF₆ molecules in the discharge, hence, the time available for these fragments to become oxidized: although the SF₆ molecule is dissociated by electron collisions on a nanosecond time scale, oxidation of its fragments (collisions between heavy particles) occurs on a microsecond-millisecond time scale, hence, the influence of residence time on oxidation.

Since the degree of radial contraction of the discharge increases with flow rate (Fig. 6), reformation then becomes more and more probable in the expanding cold, electron-free region surrounding the plasma filament.

3. Influence of the discharge tube inner radius

Figure 12 shows the DRE for SF₆ under two different concentration percentages as a function of the discharge tube inner radius R , keeping power and flow rate constant. The DRE value first decreases rapidly with increasing R and then slowly at higher R values. Recall that, in Fig. 3, the discharge glow first increases with R and then saturates. The corresponding increase of the degree of contraction provides a colder, plasma-free space that increases between the discharge filament and the tube wall. As discussed in Sec. V A, reformation in the cold region is then thermodynamically more probable and electron collisions there less susceptible

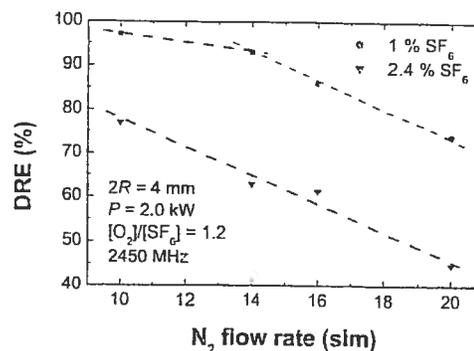


FIG. 11. Observed SF₆ DRE as a function of N₂ flow rate, under constant microwave power, at two percentages of SF₆ in the gas mixture in a fused silica discharge tube.

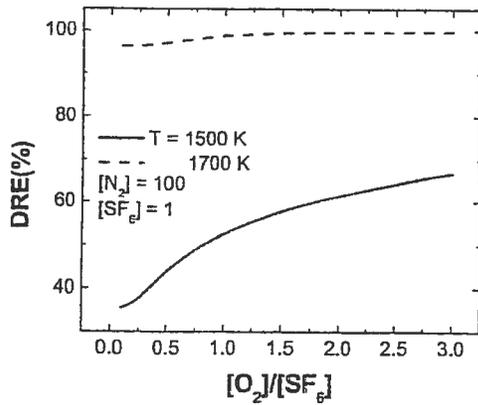


FIG. 16. Calculated SF₆ DRE as a function of the O₂ to SF₆ concentration, at two temperature values.

At lower microwave powers, saturation is reached in the same way, but at lower DRE values. This DRE plateau is actually set by the balance between oxidation and reformation of the SF₆ fragments to their initial molecule, not by the O₂ concentration. The value of this plateau increases with increasing microwave power as a result of the increase in electron density.

The observed dependence on O₂ indicates that the abatement process under consideration requires the oxidation of the SF₆ fragments. According to Fig. 9, there are two possible oxidation reactions, namely F₂O₂S and F₂OS, that can account, in this way, for the abatement of SF₆. We actually observe in Fig. 15 that full oxidation is reached past an [O₂]/[SF₆] ratio equal to unity, which requires a 2:1 stoichiometric ratio of O to S, according to the reaction⁵³



while F₂OS would imply a 1:1 stoichiometric ratio of O to S.

As a further support to our considerations on oxidation as the basis of SF₆ destruction, we present Figs. 16 and 17 stemming from the thermodynamic model.

Figure 16 shows the calculated DRE as a function of the [O₂]/[SF₆] ratio for two temperature values, at a fixed SF₆ concentration in N₂. The DRE increases as the [O₂]/[SF₆] ratio is raised, in agreement with our experimental results

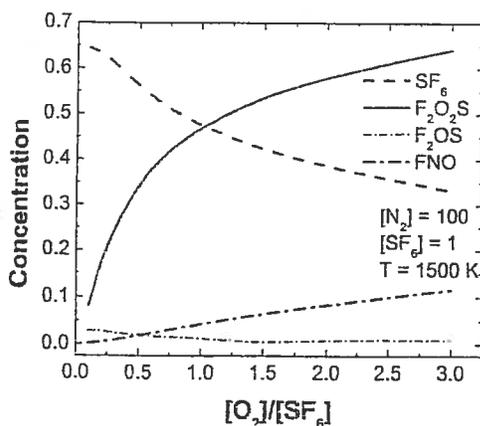


FIG. 17. Calculated SF₆ and abatement by-products concentrations as functions of the O₂ to SF₆ concentration at 1500 K.

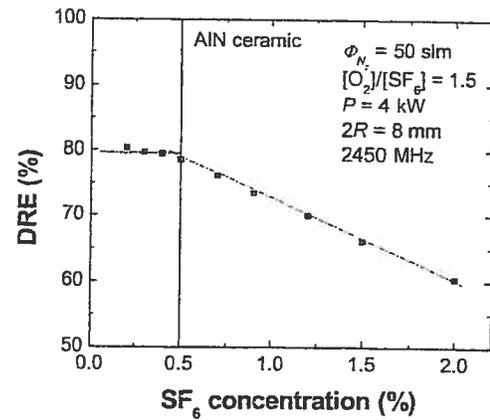


FIG. 18. Observed SF₆ DRE as a function of SF₆ concentration, under constant microwave power and N₂ flow rate, in an AIN discharge tube.

(Fig. 15). However, since thermal dissociation increases with increasing temperature, the oxidation process shows more strongly at 1500 K than at 1700 K.

Figure 17 shows the calculated variation of the concentration of SF₆ and of its by-products as a function of the [O₂]/[SF₆] ratio. The temperature is set at 1500 K, as in Fig. 16. Notice that F₂O₂S is the main by-product of (thermal!) oxidation of SF₆. Nonetheless, F₂OS and FNO also take part in the abatement process, but at a much lower level (FNS is not included in the model because of a lack of the corresponding thermodynamic data). This calculation agrees with our observations (Figs. 9 and 15) that predict F₂OS, F₂O₂S, and FNO as the by-products resulting from oxidation of SF₆. Moreover, the fact that F₂O₂S is the major by-product implies, according to Fig. 1, that the oxidation process occurs in the 1300–2000 K temperature interval. This temperature range is that actually observed very close to the tube wall.²⁶

C. Abatement results at low SF₆ concentrations (0.1%–0.5%)

1. Influence of the SF₆ concentration percentage

Figure 18 shows that the DRE value is constant at small enough SF₆ concentrations before it starts decreasing linearly with increasing SF₆ concentration. Actually, the SF₆ percentage at which the DRE value starts decreasing with increasing microwave power (not shown).

Figure 19 shows that the DRE curves for the two SF₆ concentrations considered (≤0.5%) are the same as a function of the N₂ flow rate, under constant microwave power. This behavior is consistent with Fig. 18 where the DRE is seen to be independent of SF₆ concentration provided it is low enough (≤0.5%). The fact that the DRE in Fig. 19 decreases as a function of the N₂ flow rate implies, on the one hand, that reformation is negligible (there is no dependence on the SF₆ concentration) and, on the other hand, that DRE is limited by the time available for the oxidation of the SF₆ fragments (decreasing residence time with increasing flow rate). A similar behavior has been observed in the Litmas@ Red system (microwave-sustained atmospheric-pressure plasma at 2.45 GHz) when abating CF₄: the DRE value, at a

the SF₆ molecules are eliminated by oxidation of their fragments, SO₂F₂ being the main by-product. Fragmentation of the SF₆ molecules increases with the number of electron collisions, i.e., with microwave power. The oxidation rate of the SF₆ fragments decreases with increasing N₂ flow rate because the interaction time of oxygen with the SF₆ fragments decreases.

Reformation of the SF₆ molecules, which is the mechanism limiting the abatement process, increases with the SF₆ concentration and with the decrease of the discharge gas temperature. Reformation is therefore most efficient in the colder gas region close to the tube wall. The radial extent of this colder region decreases with increasing microwave power and decreasing tube radius, which amounts to reducing the degree of radial contraction of the atmospheric-pressure discharge.

Our considerations on the reformation process are supported by the experimental results presented and are backed by calculations from the thermodynamic model, assuming this interaction to occur only between heavy particles (radicals and molecules). The role of electrons in the reformation process can actually be neglected since SF₆ reformation takes place essentially in the cold region outside the plasma filament. Our analysis of the dependence of the reformation process on gas temperature can be extended to DBDs by considering their time evolution instead, as is the case with microwave discharges, of their spatial distribution.

Although the results presented concern essentially SF₆, similar abatement behaviors were observed with C₂F₆ (not shown) and CF₄.

Our study demonstrates the feasibility and the efficiency of using atmospheric-pressure surface-wave plasmas to break and adequately dispose of highly chemically stable molecules such as SF₆. The efficiency of this plasma reactor approaches 100% at high enough microwave powers. The present process does not require the addition, to the gas mixture, of expensive noble gases or combustible gases with their inherent handling problems, and it operates in N₂ gas as required in postpump systems. Considering the low cost and availability of efficient and sturdy microwave power generators, PFC abatement systems based on atmospheric-pressure plasma are likely to provide a cost-effective solutions for eliminating, in an ecological way, gases detrimental to the environment.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank A. El-Krid, C. Larquet, A. Mahfoudh, and E. Castañós for helping with the measurements. The authors are indebted to their technical staff: J.-S. Mayer, R. Lemay, F. Roy, and R. Martel for their professional and friendly support. This work was supported by the Centre de Recherche Claude-Delorme (CRCD) of the Groupe Air Liquide (France) and by Air Liquide Canada.

¹ *Climate Change 1995. The Science of Climate Change*, edited by J. T. Houghton, L. G. Meira Filho, B. A. Callander, and N. Harris (Cambridge University Press, New York, 1996).

² SF₆ is used in many industries, namely for aluminum and magnesium production, electricity distribution (high-voltage switching gears and un-

derground cables) and semiconductor manufacturing and, as such, constitutes a major source of PFC emission. Although SF₆ lifetime (3200 y) in the atmosphere is shorter than that of CF₄ (50 000 y), its global warming potential is much greater.

³ <http://unfccc.int/resource>.

⁴ J. D. Williams, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **447**, 43 (1997).

⁵ S. Raoux et al., *J. Vac. Sci. Technol. B* **17**, 477 (1999).

⁶ A. M. Pierce and J. Van Gompel, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **447**, 49 (1997).

⁷ R. Jewett, *Future Fab International*, Issue 12, March 2002, pp. 77–81.

⁸ C. L. Hartz, J. W. Bevan, M. W. Jackson, and B. A. Wofford, *Environ. Sci. Technol.* **32**, 682 (1998).

⁹ B. A. Wofford, M. W. Jackson, C. Hartz, and J. W. Bevan, *Environ. Sci. Technol.* **33**, 1892 (1999).

¹⁰ V. Mohindra, H. Chae, H. H. Sawin, and M. T. Mocella, *IEEE Trans. Semicond. Manuf.* **10**, 399 (1997).

¹¹ E. Tonnis, D. Graves, V. Vartanian, R. Jewett, L. Beu, and T. Lii, *J. Vac. Sci. Technol. A* **18**, 393 (2000).

¹² A. Fiala, S. Mahnovski, M. W. Kiehbauch, and D. B. Graves, *J. Appl. Phys.* **86**, 152 (1999).

¹³ M. W. Kiehbauch and D. B. Graves, *J. Appl. Phys.* **86**, 2047 (2001).

¹⁴ X. P. Xu, S. Rauf, and M. J. Kushner, *J. Vac. Sci. Technol. A* **18**, 213 (2000).

¹⁵ M. Y. Liao, K. Wong, J. P. McVittie, and K. Saraswat, *J. Vac. Sci. Technol. B* **17**, 2638 (1999).

¹⁶ M. Moisan, Y. Kabouzi, D. Kéroack, J. C. Rostaing, and D. Guérin, in *13th International Colloquium on Plasma Processes (CIP'01)*, *Le Vide: Science, Technique et Applications* (SFV, Paris, 2001) pp. 133–136.

¹⁷ J. C. Rostaing, D. Guérin, C. Larquet, C. H. Ly, M. Moisan, and H. Dulphy, *SEMI Technical Symposium: Innovations in Semiconductor Manufacturing*, Semicon West 2001, pp. 165–179.

¹⁸ L. Fabian, *Future Fab International*, Issue 12, March 2002, pp. 61–64.

¹⁹ E. Pfender, *Gaseous Electronics* (Academic, New York, 1978), Vol. 1, Chap. 5.

²⁰ A. A. Fridman, A. Petrousov, J. Chapelle, J. M. Cormier, A. Czernichowski, H. Lesueur, and J. Stevefelt, *J. Phys. III* **4**, 1449 (1994).

²¹ M. I. Boulos, P. Fauchais, and E. Pfender, *Thermal Plasmas: Fundamentals and Applications* (Plenum, New York, 1994).

²² U. Kogelschatz, B. Eliasson, and W. Egli, *Pure Appl. Chem.* **71**, 1819 (1999).

²³ B. Eliasson and U. Kogelschatz, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **19**, 1063 (1991).

²⁴ B. M. Penetrante et al., *Appl. Phys. Lett.* **68**, 3719 (1996).

²⁵ J. S. Chang, P. A. Lawless, and T. Yamamoto, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **19**, 1152 (1991).

²⁶ Y. Kabouzi, M. D. Calzada, M. Moisan, K. C. Tran, and C. Trassy, *J. Appl. Phys.* **91**, 1008 (2002).

²⁷ M. D. Calzada, M. Moisan, A. Gamero, and A. Sola, *J. Appl. Phys.* **80**, 46 (1996).

²⁸ M. Baeva, H. Gier, A. Pott, J. Uhlenbusch, J. Höschele, and J. Steinwandel, *Plasma Chem. Plasma Process.* **21**, 225 (2001).

²⁹ B. Eliasson and U. Kogelschatz, *Pure Appl. Chem.* **66**, 1275 (1994).

³⁰ B. M. Penetrante, M. C. Hsiao, B. T. Merritt, G. E. Vogtlin, and P. H. Wallman, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **23**, 679 (1995).

³¹ P. Labrune and J. C. Rostaing, in *EurOdeur AirOdeur 99, Actes de Conférences, Séminaire Technologies Émergentes*, 17–18 June 1999, Paris, under the auspices of AWMA.

³² R. McAdams, *J. Phys. D* **34**, 2810 (2001).

³³ M. G. Grothaus et al., *Proceedings of the Tenth IEEE International Pulsed Power Conference*, 1995, Vol. 1, p. 24.

³⁴ J. Tang, T. Zhang, A. Wang, L. Ren, H. Yang, L. Ma, and L. Lin, *Chem. Lett.* **30**, 140 (2001).

³⁵ N. Djermanova, D. Grozev, K. Kirov, K. Makasheva, A. Shivarova, and T. Tsvetkov, *J. Appl. Phys.* **86**, 373 (1999).

³⁶ B. Pateyron, M. F. Elchinger, G. Delluc, and J. Auberton, *ADEP-Banque de données de l'Université et du CNRS*, édition Direction des Bibliothèques des Musées et de l'Information Scientifique et Technique, 1986.

³⁷ M. Moisan and Z. Zakrzewski, *J. Phys. D* **24**, 1025 (1991).

³⁸ M. Moisan, R. Etemadi, and J. C. Rostaing, *Dispositif d'excitation d'un gaz par plasma d'onde de surface et installation de traitement de gaz incorporant un tel dispositif*, French patent 2 762 748 (1998), European patent, EP 0 874 537 A1.

³⁹ C. Kenty, *Phys. Rev.* **126**, 1235 (1962).