

Diagnostics des plasmas par absorption optique; de Mitchell et Zemansky à la CRDS

Nader Sadeghi

Laboratoire des Technologies de la Microélectronique (LTM, UMR 5129) et Laboratoire Interdisciplinaire de Physique (LIPhy, UMR 5588) Université de Grenoble et CNRS, Grenoble, France.
courriel : nader.sadeghi@ujf-grenoble.fr.

Par la simplicité de sa mise en œuvre et le faible coût d'investissement nécessaire, le diagnostic d'émission optique (OES) est une technique universellement répandue pour tenter de caractériser les plasmas. Elle ne permet toutefois que d'accéder aux informations relatives aux états excités des atomes et des molécules, qui ne représentent en fait qu'une partie infime des espèces présentes dans le plasma. En permettant d'interroger les états fondamentaux ou métastables, souvent suffisamment peuplés pour produire un signal exploitable, la technique d'absorption optique (OAS) peut remédier en partie à cette insuffisance. Les seules contraintes techniques complémentaires pour son utilisation sont: disposer d'une source adaptée et d'un hublot supplémentaire en vis-à-vis de l'hublot qu'on utilise pour l'émission. L'OAS peut, en principe, fournir la densité absolue des espèces mais étant une observation en ligne de mire, son inconvénient majeur est qu'elle ne permet d'accéder qu'à la valeur moyennée sur le trajet optique de la densité d'espèce.

Antérieurement à l'avènement des lasers accordables, la source de lumière était généralement une lampe contenant précisément l'élément qu'on souhaite de détecter et qui lors d'une excitation électrique émet les raies de résonance de cet élément. Plusieurs exemples de concentration d'atomes ayant été mesurée par cette méthode sont cités dans le livre de Mitchell et Zemansky [1] datant de 1934. Ces auteurs ont également développé un formalisme pour déduire une densité approchée dans le cas d'un milieu optiquement épais donnant lieu à des fortes absorptions. Cette technique a encore été utilisée récemment, en particulier pour la détection des éléments métalliques, avec une lampe à cathode creuse pour la source [2]. Mais l'existence d'une structure hyperfine dans l'atome, conduisant à la démultiplication de la raie, et la possibilité de l'autoabsorption dans la lampe source peuvent conduire à une fausse estimation de la densité [3]. L'utilisation de lasers accordables en longueur d'onde avec une largeur spectrale bien inférieure à la largeur de la raie a permis de déduire non seulement la densité des espèces absorbantes, en particulier les atomes métastables de gaz rares, mais également la température du milieu qui se déduit à partir de la largeur spectrale de la raie [4-6]. Les diodes lasers acquies dans le cadre du *Réseau Plasmas Froids* sont adaptées pour sonder les atomes métastables de l'hydrogène, l'argon et l'hélium ainsi que des atomes Al, Ti et Ga [7] dans leurs états fondamentaux.

Les diodes lasers ne sont toutefois pas adaptées pour sonder des molécules et des radicaux, dont les longueurs d'onde d'absorption se trouvent principalement dans l'ultraviolet. Par ailleurs, compte tenu de l'éclatement de la transition en raies rotationnelles, l'absorption résonnante n'est pas non plus adaptée aux molécules. Dans ce cas, c'est l'absorption large bande (BBAS pour *Broad band absorption spectroscopy*) qui prend la relève. Après avoir traversé le milieu absorbant, la lumière émise par la source est dispersée par un spectromètre et récoltée par une barrette de photodiode ou une caméra CCD. Les premières sources de lumière utilisées étaient principalement des lampes à arc à haute pression (Xe ou Hg) [8]. La résolution spectrale de l'ensemble du système de détection est un élément important pour la limite de détection de la technique [9] mais la stabilité spectrale de la lampe source est primordiale. La stabilité des LED (Light Emitting Diode) utilisées comme source, a permis d'abaisser d'un ordre de grandeur cette limite et d'atteindre un coefficient d'absorption de $5 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$

pour un temps d'acquisition, donc de résolution temporelle, de 10 ms [10]. En utilisant une lampe à Deutérium comme source, la technique a été étendue dans le domaine de l'ultraviolet du vide, où beaucoup de molécules possèdent des transitions relativement fortes [11].

Une façon d'améliorer la détectivité de l'absorption optique est d'augmenter la longueur d'absorption. L'utilisation d'une cellule multi-passe peut permettre un gain d'un facteur pouvant atteindre 100 [12]. Mais les techniques *Intracavity Laser Absorption Spectroscopy (ICLAS)* [13, 14] et *Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS)* [14, 15], qui augmentent artificielle la longueur d'absorption en plaçant le milieu d'étude à l'intérieur d'une cavité optique, peuvent offrir un abaissement de la limite de détection de 5 ou même 6 ordres de grandeurs. Une limite de sensibilité pour la mesure du coefficient d'absorption par la CRDS de $5 \times 10^{-13} \text{ cm}^{-1}$ a été publiée récemment [16]. Il est même possible de combiner les avantages de CRDS (augmentation artificielle de la longueur d'absorption) et de BBAS (détection multi-spectrale) en utilisant la lumière issue d'un laser femtoseconde comme source de lumière. Ainsi, l'ensemble du spectre d'absorption de la transition 1^- de l'azote vers 391 nm a pu être enregistré en une seule pose et la densité des ions N_2^+ déduite dans un plasma d'azote [17]. Ces différentes techniques d'absorption optique seront présentées et illustrées par des exemples.

Références :

- [1] A.C.G. Mitchell and M.W. Zemansky, 1934, *Resonance Radiation and Excited Atoms*, Cambridge University Press, London (UK).
- [2] N. Britun, M. Gaillard, L. Schwaederlé, Y.M. Kim and J.G. Han, 2006, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 15, 790.
- [3] H. Naghshara, S. Sobhanian, S. Khorram and N. Sadeghi, 2011, *J. Phys. D*, 44, 025202.
- [4] G. Cunge *et al*, 2009, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 27, 471.
- [5] R.P. Cardoso, T. Belmonte, G. Henrion and N. Sadeghi, 2006, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 39, 4178.
- [6] B. Niermann, M. Böke, N. Sadeghi and J. Winter, 2010, *Eur. Phys. J. D*, 60, 489.
- [7] E. Despiau-Pujo, P. Chabert, R. Ramos, G. Cunge et N. Sadeghi, 2009, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 27, 356.
- [8] J-P. Booth, G. Cunge, F. Neuilly and N. Sadeghi, 1998, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 7, 423.
- [9] M. Kogelschatz, G. Cunge and N. Sadeghi, 2004, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 37, 1954.
- [10] G. Cunge, D. Vempaire, M. Touzeau and N. Sadeghi, 2007, *Appl. Phys. Lett.*, 91, 231503.
- [11] G. Cunge, *et al*, 2011, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 44, 122001.
- [12] F. Hempel, P.B. Davies, D. Loffhagen, L. Mechold and J. Röpcke, 2003, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 12, S98.
- [13] A. Campargue, F. Stoeckel and M. Chenevier, 1990, *Spectrochem. Acta Rev.*, 13, 69.
- [14] A. Campargue, D. Romanini and N. Sadeghi, 1998, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 31, 1168.
- [15] K.W. Busch and M.A. Busch, 1998, *Cavity-Ringdown Spectroscopy, An Ultratrace-Absorption Measurement Technique* vol 720 (Washington: American Chemical Society Symposium Series).
- [16] S. Kassi and A. Campargue, 2012, *J. Chem. Phys.*, 137, 234201.
- [17] T. Gherman, E. Eslami, D. Romanini, S. Kassi, J-C. Vial and N. Sadeghi, 2004, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 37, 2408.