

ORSAY  
n° d'ordre :

UNIVERSITE PARIS SUD  
CENTRE D'ORSAY

## THESE

présentée pour obtenir  
le grade de Docteur en Sciences

par

M. Khaled SAHLI

**SUJET : Lueur négative d'oxygène :  
espèces réactives et émissivité**

soutenue le 25 septembre 1991 devant la Commission d'examen

M.	A. Beswick	Président
M <sup>mes</sup>	L. Boeuf-Pitchford	
	A.M. Pointu	
MM.	B. Held	Rapporteur
	E. Marode	Rapporteur



à Anne Marie

Comme une étoile blanche  
Dans un ciel désert.  
Tu m'as guidé trois ans durant.  
Dans cette passion ce petit mystère  
Toujours présente mais discrète  
Pleine d'espoir pleine d'ardeur  
De ce travail ardu certes.  
Tu as fait naître une belle lueur

à mes Parents

Je me rappellerai toujours l'arrivée de mon père avec des friandises ou des petits pains au cumin, quand je préparais mes examens en Tunisie. Et ma mère, la première levée, pour nous préparer le petit déjeuner, car on ne pouvait bien travailler le ventre vide, disait-elle. Une manière à elle de faire ces études qu'on lui a refusées.....

Le plaisir que j'ai à remercier les amis et les collègues qui m'ont aidé, de près ou de loin, à l'élaboration de ce travail, n'est en aucune manière exprimable. Je serais tenté de dire que, comme les grandes douleurs, les remerciements sont muets dans ce sens que ces derniers, sans être exprimés, sont vivants et prennent forme dans l'amitié, le sourire et la sympathie que je voue à mes amis, heureusement nombreux :

F. Sahli, "Belle sans ses lunettes", N. Kouassi, D. Pagnon, O. Guymont, F. Furio, E. Le Duc, M.M. Gombert, M. Touzeau, et G. Gousset.

Je voudrais aussi exprimer ma sincère gratitude aux membres du jury pour l'attention qu'ils ont portée à mon mémoire et les critiques constructives qu'ils ont formulées : MM. A. Beswick, B. Held, E. Marode et Mme L. Pitford.

J'exprime ma profonde reconnaissance à cette dernière pour les calculs Monte-Carlo qui m'ont été précieux et pour l'intérêt qu'elle porte à ce travail.

Je tiens à remercier vivement le Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas de m'avoir accueilli et d'avoir facilité l'élaboration de ce travail.

Une sincère pensée à M. Henz Sabadil pour les nombreuses discussions, toujours fructueuses et charmantes, que nous avons eues lors de sa visite au laboratoire.

Un Grand merci à l'équipe Marec-Leprince pour m'avoir toujours dépanné.

Une grande affection à Mmes M. Buffard, L. Stephen et S. Couanon, qui sont toujours souriantes et serviables malgré nos "il me le faut pour aujourd'hui".

Enfin, j'ai, soi-disant, fait des "racines" au L.P.G.P. et mon départ de ce laboratoire me chagrine quelque peu, mais savoir que je pars avant Mme Vergand me console beaucoup.

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ  
إِذَا جَاءَ نَصْرُ اللَّهِ وَالْفَتْحُ ۖ  
وَرَأَيْتَ النَّاسَ يَدْخُلُونَ فِي دِينِ اللَّهِ  
أَفْوَاجًا ۚ فَسَبِّحْ بِحَمْدِ رَبِّكَ وَاسْتَغْفِرْ لَهُ إِنَّهُ كَانَ تَوَّابًا ﴿٣﴾



## TABLE DES MATIERES

Introduction

1ère partie : la lueur négative	5
I. Description de la décharge	5
I.1. Dispositif expérimental	5
I.2. Caractéristiques courant-tension	5
I.3. Emission cathodique - Effet Malter	8
I.4. La décharge luminescente	12
I.4.1. Région cathodique	12
I.4.2. Lueur négative (LN)	16
II. Modélisation de la lueur négative	16
II.1. Population électronique en sortie de zone cathodique	16
II.2. Modèle de Persson	18
II.3. Modèle de N. Peyraud	23
II.4. Modèle de Wilhelm	23
II.5. Modèle de Khasilev et de Pointu-Maynard	24
II.6. Calculs de Monte-Carlo	26
II.7. Caractéristiques expérimentales de la lueur négative d'oxygène	26
2ème partie : Mesures des espèces actives par spectroscopie d'absorption	32
I. Intérêt de O et O <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> Δ) et méthodes de mesures	32
I.1. Oxygène singulet	32
I.2. Oxygène atomique	34
II. Choix de la méthode de mesure : spectroscopie d'absorption V.U.V.	35
II.1. Dispositif expérimental	36
II.1.1. Post-décharge en écoulement	36
II.1.2. La source de lumière U.V.	36
II.1.3. Système de détection	36

## TABLE DES MATIÈRES

II.2. Méthode de mesure de [O] et [O <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> Δ)] à deux longueurs d'onde	37
II.2.1. Méthodologie	37
II.2.2. Précautions expérimentales	40
II.2.2.1. Caractéristiques V <sub>D</sub> -I <sub>D</sub>	40
II.2.2.2. Choix de l'origine des mesures des intensités lumineuses	40
II.2.2.3. Correction de température	43
II.2.2.4. Test de validité des sections efficaces	44
II.3. Méthode directe de mesure de [O]	44
II.3.1. Principe	44
II.3.2. Coefficient d'absorption atomique	46
II.3.2.1. Largeur naturelle : $\Delta\lambda_N$	46
II.3.2.2. Largeur Doppler : $\Delta\lambda_D$	47
II.3.3. Fonction d'appareil	48
II.3.4. Expression de l'absorption A	48
II.3.5. Profil des raies incidentes	50
II.3.6. Détermination de la densité atomique	50
III. Mesure des concentrations des atomes et des molécules métastables	53
III.1. Mesure de la concentration en O <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> Δ)	53
III.2. Mesure de la concentration en O	55
III.2.1. Méthode indirecte	55
III.2.2. Méthode directe	59
III.3. Discussion des résultats	59
III.3.1. Bilan de O <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> Δ)	63
III.3.2. Bilan de l'oxygène atomique dans la décharge	65
III.3.3. Equation de transport de l'oxygène atomique	66
III.3.4. Comparaison théorie-expérience	68
III.3.4.1. Influence du débit	68
III.3.4.2. Influence de V <sub>D</sub> et I <sub>D</sub>	70
3ème partie : Emissivité de la lueur négative	75
I. Dispositif et spectre	75
I.1. Dispositif expérimental	75
I.1.1. La décharge	75
I.1.2. Système d'analyse	75

I.2. Aspect général du spectre d'émission	76
II. Evolution axiale de l'émissivité de la lueur négative	76
II.1. Résultats .	76
II.1.1. Raies atomiques	79
II.1.1.1 Raie 777 nm	79
II.1.1.1.1. Près de la cathode	79
II.1.1.1.2. Loin de la cathode	79
II.1.1.2. Raie 844 nm	85
II.1.1.3. Limite entre les deux régions	85
II.1.2. Raie ionique 465 nm	89
II.2. Confrontation au modèle Pointu-Maynard	89
II.2.1. Lois paramétriques	89
II.2.2. Correction de température	93
II.3. Processus de peuplement des niveaux excités	97
II.3.1. Raies atomiques	97
II.3.2. Raie ionique	100
III. Evolution radiale de l'émissivité de la lueur négative	106
III.1. Méthodologie	106
III.2. Discussion sur la précision des mesures	107
III.2.1. La symétrie de révolution	107
III.2.2. La double réfraction	108
III.3. Résultats et interprétations	108
IV. Mesures de la température	114
IV.1. Mesure à partir de l'émission de la lueur négative (LN)	114
IV.2. Mesure à partir d'une décharge radio-fréquence (RF)	116
IV.3. Résultats et discussion	116
Conclusion	119
Appendice	121
Références	124







## INTRODUCTION

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au laboratoire de physique des gaz et des plasmas (L.P.G.P). Il concerne l'étude d'une lueur négative (LN) d'une décharge d'oxygène.

Ce travail suit donc deux lignes directrices. La première est liée au gaz : l'oxygène est un des pôles de recherche du laboratoire et les applications des décharges d'oxygène sont en effet nombreuses. La deuxième est liée au type de la décharge : caractérisée par l'absence de champ électrique et par une forte hétérogénéité axiale, celle-ci se distingue à la fois de la colonne positive (CP) d'une décharge continue et des plasmas créés par microondes, autres décharges étudiées au laboratoire.

Ce mémoire comporte trois parties qui suivent l'ordre chronologique du travail.

La première partie décrit la décharge. Sa structure d'excitation composée d'une cathode refroidie d'aluminium et d'une anode latérale située en fin d'espace cathodique, en fait une pseudo lueur négative dans ce sens qu'elle n'est pas suivie de la colonne positive habituelle. D'autre part la cathode, en présence de l'oxygène, est constamment recouverte d'une couche d'alumine ce qui implique un fort pouvoir émissif qui permet d'atteindre des densités de courant  $I_p/S$  de l'ordre de  $20 \text{ mA/cm}^2$ .

La caractéristique courant tension présente une courbure inverse par rapport à celle d'une décharge luminescente normale ce qui montre que notre décharge est anormale avec des fortes valeurs de la tension,  $V_p$ , de l'ordre du kV. Le plasma est donc créé par le "faisceau d'électrons", quasi monoénergétique, issu de la chute cathodique.

Les différents modèles, proposés dans la littérature, de ce type de plasma sont présentés. Entre celui de l'ionisation par un faisceau de direction constante, qui crée un plasma presque homogène, et un modèle prenant en compte un effet de diffusion maximale du faisceau, un modèle

intermédiaire (Pointu-Maynard), plus réaliste et adapté à notre décharge, fournit des lois asymptotiques analytiques qui seront ensuite comparées à l'expérience. Des résultats d'un calcul Monte-Carlo (effectué par L. Pitchford), en bon accord avec ce modèle, sont présentés.

Parmi les caractéristiques expérimentales de la décharge, mesurées précédemment par Ph. Zeller, nous présentons le champ électrique dans la chute cathodique, qui décroît quasi-linéairement le long de l'axe de la décharge, et la densité et la température électroniques ( $n_e, T_e$ ) dans la LN, dont les mesures confirment bien l'hétérogénéité du plasma et les valeurs typiques attendues :  $10^{11} \text{ cm}^{-3}$ , et quelques 0.1 eV.

Une deuxième partie du mémoire présente la mesure des densités de deux des espèces "actives" de l'oxygène. En effet l'aptitude des décharges d'oxygène à produire des espèces actives, intervenant dans les applications de ces décharges, mérite d'être testée. Ces espèces mesurées sont l'oxygène atomique à l'état fondamental, O, et l'oxygène singulet métastable,  $O_2(^1\Delta)$ . La technique expérimentale utilisée est la spectroscopie d'absorption VUV dans la post-décharge en écoulement. Deux méthodes de mesure sont utilisées. La première, dite indirecte, est une méthode de mesure à deux longueurs d'onde ( $\lambda_1 = 128 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{21} = 134 \text{ nm}$  et  $\lambda_{22} = 146.5 \text{ nm}$ ), que nous avons mise en oeuvre, permettant la détermination simultanée de O et  $O_2(^1\Delta)$  en prenant en compte l'absorption par l'oxygène moléculaire à l'état fondamental et par l'oxygène singulet. L'autre méthode est une méthode directe mise au point et utilisée au L.P.G.P. Elle permet de mesurer l'oxygène atomique à partir de l'absorption de sa raie de résonance à 130 nm.

En ce qui concerne les mesures de O, les deux méthodes donnent le même ordre de grandeur que celui publié pour la colonne positive soit de 5 à 10 %. Par contre les résultats de  $O_2(^1\Delta)$  donnent un ordre de grandeur 10 fois plus petit que celui de la CP soit 1 %.

Ces mesures, effectuées pour différentes conditions de fonctionnement de la décharge, ont permis d'établir des lois de variation

des concentrations de ces espèces en fonction des paramètres de la décharge. Par ailleurs, des bilans création-perte sont proposés pour chacune des espèces, cohérents avec les ordres de grandeur mesurés et avec quelques unes des lois de variation observées. Ces bilans mettent en évidence l'effet prépondérant des électrons de la queue de distribution. La comparaison des deux méthodes montre que l'ordre de grandeur du rapport  $[O]/[O_2]$  est le même, mais que les lois paramétriques déduites des deux méthodes sont différentes, ce qui n'est pas très bien compris. Néanmoins une explication est avancée, basée sur une probabilité significative que la recombinaison de O sur les parois du tube, lors de son transport dans la post-décharge, ne redonne pas la molécule à son état fondamental.

La troisième partie traite de l'émissivité de la LN dans le domaine du visible. Les spectres d'émission de la LN et de la CP sont enregistrés et montrent la spécificité de la LN par la présence de nombreuses raies ioniques ( $O^+$ ) qui sont absentes dans le spectre de la CP. Pour étudier la variation axiale et radiale du plasma, trois raies ont été choisies : deux raies atomiques (777 nm et 844 nm) et une raie ionique (465 nm). L'évolution axiale de l'intensité de chacune des trois raies présente deux régions différentes : l'une dans la chute cathodique et l'autre dans la LN. Au delà de l'entrée de cette dernière, les intensités des trois raies évoluent d'une manière semblable et présentent une décroissance exponentielle en fonction de  $z$ , distance à la cathode, de la forme  $B \exp(-k_2 z)$ , où  $B$  est un coefficient significatif du processus d'excitation de la raie.

L'étude de cette décroissance montre que le coefficient  $k_2$  apparaît, à pression donnée et quel que soit  $I_D$ , proportionnel à  $1/V_D^{0.75}$  ce qui est une loi de variation typique des sections efficaces (s.e) de collision des électrons d'énergie  $eV_D$ .

Le coefficient  $k_2$  est donc identifié à l'inverse du libre parcours moyen des électrons du faisceau ainsi que dans le modèle Pointu-Maynard. La comparaison de ce modèle (en bon accord avec les calculs Monte-Carlo) à l'expérience, implique la nécessité d'une correction de température.

Cette correction est déduite de l'identification de la loi de variation expérimentale de  $k_2$  avec sa loi analytique théorique. Pour chaque condition de décharge, cette identification a conduit à attribuer à celle-ci une température moyenne,  $T$ . La valeur de  $T$  ainsi déterminée croît avec  $I_D$  et  $V_D$  et peut atteindre plus de 1000 K pour une pression de 1 mbar. Un résultat semblable avait déjà été mis en évidence par Bastien et al. dans une lueur négative d'azote entravée.

Ces trois raies étudiées peuvent être obtenues par deux processus d'excitation différents : l'excitation dissociative et l'excitation directe. Pour pouvoir déterminer le processus le plus probable, nous avons utilisé le rapport  $B/k_2$  qui permet de s'affranchir de la difficulté liée à l'incertitude sur  $T$ . En comparant ces rapports deux à deux pour les trois raies et en nous appuyant sur des valeurs connues ou estimées des s.e, nous avons conclu que les trois raies observées sont dues à l'excitation dissociative.

La cohérence d'ensemble des résultats précédents est conditionnée par l'estimation indirecte de  $T$ , estimation qu'il est très souhaitable de confirmer par la mesure. Nous avons cherché à déterminer la température rotationnelle,  $T_R$ , supposée proche de  $T$ , en utilisant la raie "atmosphérique" (760 nm). Cette raie étant absente dans la LN, une décharge RF à onde de surface a été excitée à son extrémité permettant de déterminer dans cette région quelques valeurs de  $T_R(z)$ . Le prolongement asymptotique dans la LN de la courbe  $T_R = f(z)$  est en bon accord avec la valeur précédemment estimée pour les mêmes conditions expérimentales de décharge.

Enfin, le profil radial de l'émissivité du plasma a été déterminé par inversion d'Abel. Excepté au voisinage de la cathode, ces profils sont assez plats, ce qui est attribué aux sens contraires des gradients radiaux de la densité de neutres et de la densité des électrons du faisceau. Ils sont différents du profil radial, mesuré directement selon  $r$  dans l'axe de la décharge, et qui est proche du profil de la section d'émissivité maximum près de la cathode.





## PREMIERE PARTIE : LA LUEUR NEGATIVE

### I. DESCRIPTION DE LA DECHARGE

#### I.1. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

La figure 1 donne le schéma du montage. La décharge est produite dans de l'oxygène contenu dans un tube cylindrique de 2,7 cm de diamètre intérieur. Ce tube est en quartz, matière pouvant supporter les grandes élévations de température et permettre des mesures optiques dans un large intervalle spectral. Une cathode plane (Al), montée sur un support refroidi à l'eau, est polarisée à une tension négative  $V_D$  ( $\sim 0,5$  à 2 kV). Le but de ce travail étant l'étude de la lueur négative, nous utilisons une anode de surface suffisamment grande pour éviter la présence d'une lueur anodique. L'anode est ainsi placée près de la cathode, à une distance allant jusqu'à 3 cm (position (1)). Ainsi, une décharge de type lueur négative anormale est créée. La position (2) de l'anode nous permet éventuellement de créer une colonne positive si besoin est. Dans la gamme des pressions utilisées ( $0,15 < p < 1$  mbar) le courant de décharge,  $I_D$ , varie de 10 à 200 mA.

#### I.2. CARACTERISTIQUES COURANT-TENSION

La variation de la tension en fonction du courant caractérise le type de décharge étudiée.

Von Engel (1965) a étudié la caractéristique  $V_D = f(I_D)$  d'une décharge luminescente faiblement anormale pour différents gaz (fig. 2).

Nos mesures ont été faites dans l'oxygène et en l'absence de colonne positive. La caractéristique  $V_D - I_D$  (fig. 3 a) montre le caractère fortement anormal de notre décharge. Ceci s'explique par le







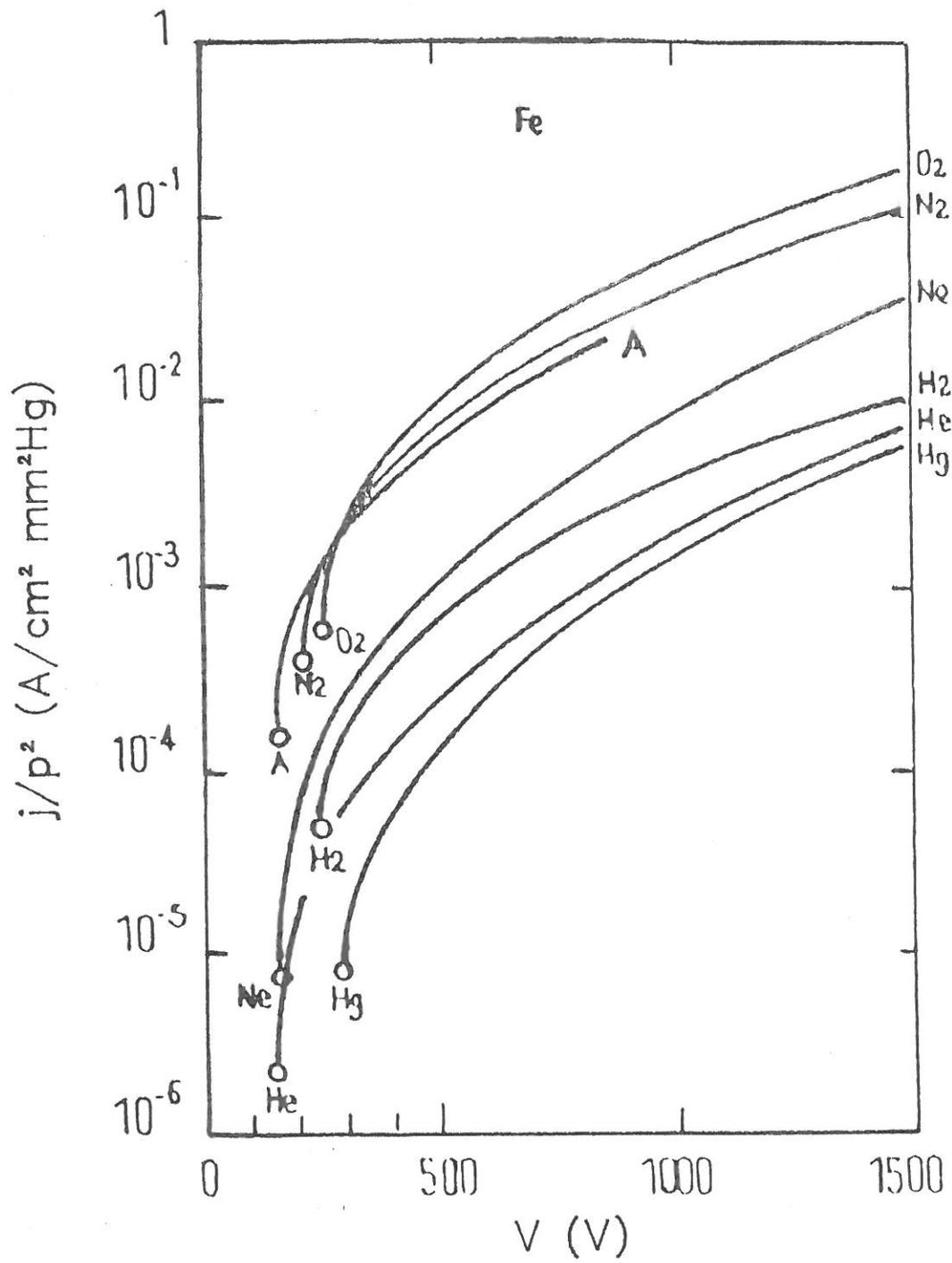


Fig. 2 : Influence de la chute cathodique anormale sur la densité de courant de décharge pour différents gaz



fait qu'à des grands courants, quand toute la surface de la cathode apparaît couverte par la décharge, une augmentation du courant ne peut être obtenue que par celle de la densité de courant, ce qui implique une augmentation de la chute cathodique.

Une comparaison entre les figures 2 et 3 montre que dans notre décharge, la courbure est inversée, ce qui pourrait s'expliquer par un mécanisme d'émission cathodique différent. Il apparaît aussi (fig. 3 b) qu'à  $V$  donné,  $I$  est proportionnel à  $(p)^{1,25}$  et non à  $p^2$ .

### I.3. EMISSION CATHODIQUE - EFFET MALTER

Les caractéristiques de la décharge sont liées à celles des électrons issus de la gaine cathodique, lesquels dépendent à la fois des processus d'émission par la cathode et d'avalanche dans la chute de potentiel cathodique.

Sous l'effet du champ électrique, les électrons libres sont accélérés et vont ioniser les molécules du gaz, créant ainsi des paires ions-électrons. Ces électrons créés par collisions, accélérés à leur tour, vont en créer d'autres. C'est le phénomène d'avalanche, ou de multiplication électronique dans le gaz, et caractérisé par un coefficient  $\alpha$  appelé premier coefficient Townsend. Quant à l'émission secondaire, elle résulte de l'impact d'ions, de neutres rapides ou de photons sur la cathode. Le nombre d'électrons arrachés par l'ensemble de ces projectiles, rapporté au nombre de ceux-ci, constitue le coefficient d'émission secondaire  $\gamma$  appelé deuxième coefficient de Townsend. Ce coefficient dépend de plusieurs paramètres et en premier lieu de la nature et de la proportion des différents projectiles et de leur énergie. Un premier schéma de processus d'émission secondaire est le suivant : un ion tombe sur la cathode et modifie le potentiel confinant les électrons dans le métal. Par effet tunnel, l'ion capte un électron à travers la barrière de potentiel qui s'en trouve abaissée. Cet ion est ainsi neutralisé en libérant de l'énergie qui sera utilisée pour



extraire un second électron du métal (fig. 4). Pour extraire cet électron, il faut que l'ion ait une énergie au moins égale au double du travail de sortie  $\phi$  du métal. Soit  $U$  l'énergie de l'ion, le second électron extrait est émis avec une énergie cinétique  $E_c$  telle que :

$$E_c = U - 2\phi.$$

En ce qui concerne les photons venant de la lueur négative et "tombant" sur la cathode, seuls ceux qui ont des fréquences de radiation supérieures à une fréquence critique correspondant au travail d'extraction  $\phi$  pourront en extraire des électrons. Von Engel (1960) a donné la relation suivante :

$$\lambda_c \phi = 1240 \quad (\lambda_c \text{ en nm})$$

où  $\phi$  est en volts.

Pour l'Aluminium  $\phi = 4,26$  V, et la longueur d'onde de la radiation doit être inférieure à 291 nm. Le rendement de l'émission électronique produite par les neutres demeure négligeable tant que leur énergie cinétique ne dépasse pas quelques centaines d'eV.

Le métal de la cathode et son état de surface sont aussi deux paramètres qui peuvent influencer l'émission secondaire. Par exemple des défauts de structure ou une couche de gaz adsorbé peuvent modifier l'émissivité de la cathode. J.J. Rocca et al. (1983), ont travaillé sur des cathodes de dix matières différentes et avec différents états de surface. Le tableau (I) résume leurs résultats.

Ils ont ainsi montré le caractère singulier de l'émission pour une cathode d'Aluminium recouverte d'une fine couche d'alumine : le coefficient  $\gamma$  correspondant est environ 10 fois plus grand que dans le cas de l'Aluminium pur. Or ce type de cathode est celui de notre expérience puisque l'Aluminium, au contact de l'oxygène, forme en permanence une couche native d'alumine.

Le renforcement de l'émission secondaire de l'Al recouvert par



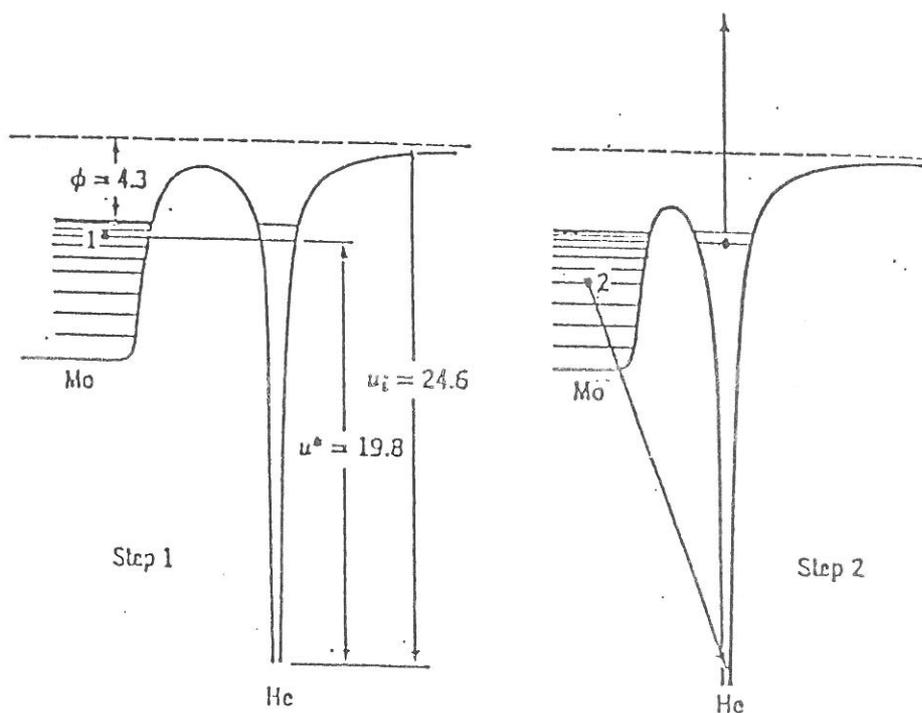


Fig. 4 : Diagramme de potentiel montrant l'effet de l'arrivée d'un ion  $\text{He}^+$  sur du molybdène (d'après S.C. Brown)

Cathode ( $\phi=3.1$ cm)	Composition	Courant Max (A)	Pulverisation
Aluminium	Couverte d'Oxyde	1.2	faible
Magnésium	" "	1.2	faible
Graphite		0.1	faible
Cuivre		0.05	très fort
Cuivre-Béryllium	98 - 2 %	0.05	très fort
Molybdène		0.05	fort
Molybdène- $\text{Al}_2\text{O}_3$	50 - 50 %	1.0	acceptable
Molybdène-MgO	" "	0.6	acceptable

Tableau. 1 : Caractéristiques des matériaux des cathodes des décharges à faisceau d'électrons ( d'après J.J. Rocca )



une couche  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , qui est isolante dans les conditions normales, constitue "l'effet Malter" : les ions, attirés par la cathode (à -HT) forment une charge d'espace fortement positive au contact de l'alumine et un fort champ électrique  $F$  est créé dans cette couche. L'étude détaillée de l'effet de charge (Malter 1936) montre que des électrons s'accumulent dans la couche. En condition de décharge, ces électrons sont disponibles pour les mécanismes classiques de l'émission secondaire.

Ainsi, l'effet Malter regroupe l'effet de champ et l'émission par impact de projectiles. En ce qui concerne la courbure inverse de la caractéristique  $V_D - I_D$  par rapport à celles de la figure (2), J.J. Rocca a montré qu'elle était bien due à ce mécanisme particulier d'émission cathodique.

#### I.4. LA DECHARGE LUMINESCENTE

Une décharge luminescente possède plusieurs zones de longueur et d'intensité lumineuse différentes. Une description de ces différentes zones a été faite par Von Engel et représentée sur la figure (5). Nous nous limiterons ici à la zone cathodique et la lueur négative (LN), sujet de notre étude.

##### I.4.1. Région cathodique

Dans cette région on a  $n_i > n_e$ , ce qui donne une forte charge d'espace positive. Celle-ci détermine un champ électrique  $F$  qui est maximum près de la cathode. Cette forte charge et ce fort champ entraînent la chute de potentiel cathodique  $V_c$  qui représente l'essentiel de la tension de fonctionnement de la décharge  $V_D$ . La connaissance du champ électrique dans la zone cathodique est nécessaire pour comprendre les phénomènes d'excitation et d'ionisation, et la répartition électronique dans la décharge.



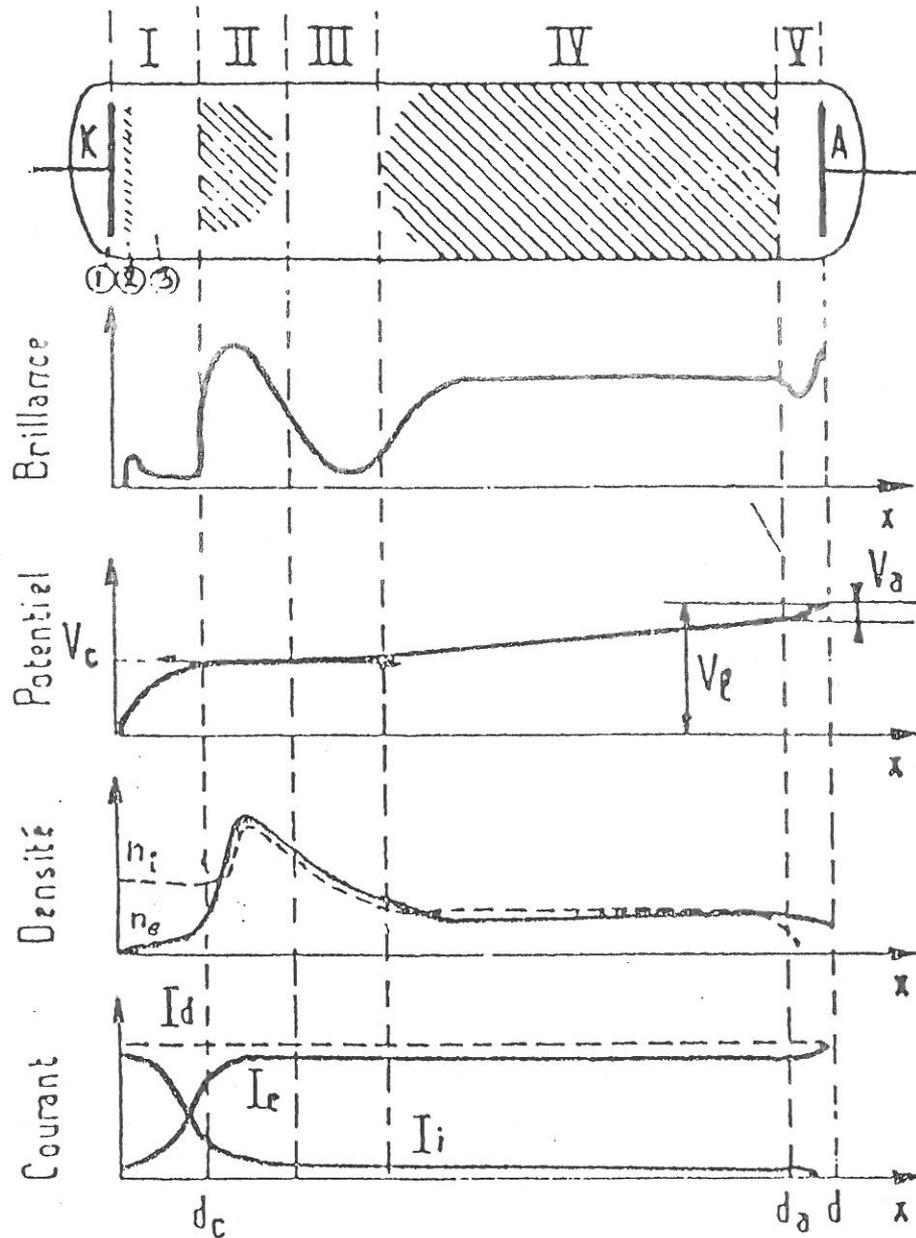


Fig: 5

Aspect et propriétés principales d'une décharge lumineuse normale basse pression.

- |                             |                              |
|-----------------------------|------------------------------|
| 1 espace d'Aston            | II lueur négative            |
| 2 gaine cathodique          | III espace sombre de Faraday |
| 3 espace de Crookes-Hittorf | IV colonne positive          |
| I espace cathodique         | V zone anodique              |



J.K. Doughty et al. (1984) ont montré expérimentalement que le champ électrique décroît quasi-linéairement dans la gaine cathodique en fonction de la distance  $z$  par rapport à la cathode, jusqu'à une valeur proche de zéro à la lisière de la LN.

Un modèle numérique unidimensionnel (Boeuf et Ségur 1987) d'ordre 2, a donné aussi un champ  $F$  très fort à la cathode qui décroît linéairement (fig. 6 a).

Dans une décharge semblable à la nôtre, Ph. Zeller (1988), a mesuré le champ  $F$  dans la zone cathodique d'une décharge anormale dont les paramètres sont  $1 \leq V_D \leq 5$  kV,  $0,15 \leq p \leq 3$  mbar dans l'He. La figure (6 b) montre la décroissance quasi-linéaire du champ. Le champ peut être alors décrit par une loi du type :

$$F(z) = F_0 \left(1 - \frac{z}{d}\right) \quad \text{pour } 0 \leq z \leq d$$

où  $z$  est la distance axiale par rapport à la cathode,

$F_0$  le champ électrique à la cathode et

$d$  la largeur de l'espace cathodique, définie comme la distance de la cathode au début de la LN.

Les conditions aux limites suivantes déterminent la valeur de  $F_0$  :

$$V = V_c \quad \text{pour } z = d_c$$

$$V = 0 \quad \text{pour } z = 0.$$

On en déduit en tout point de la gaine cathodique :

$$V(z) = \frac{V_c}{d^2} z (2d - z)$$

d'où

$$F_0 = - \frac{2V_c}{d}$$



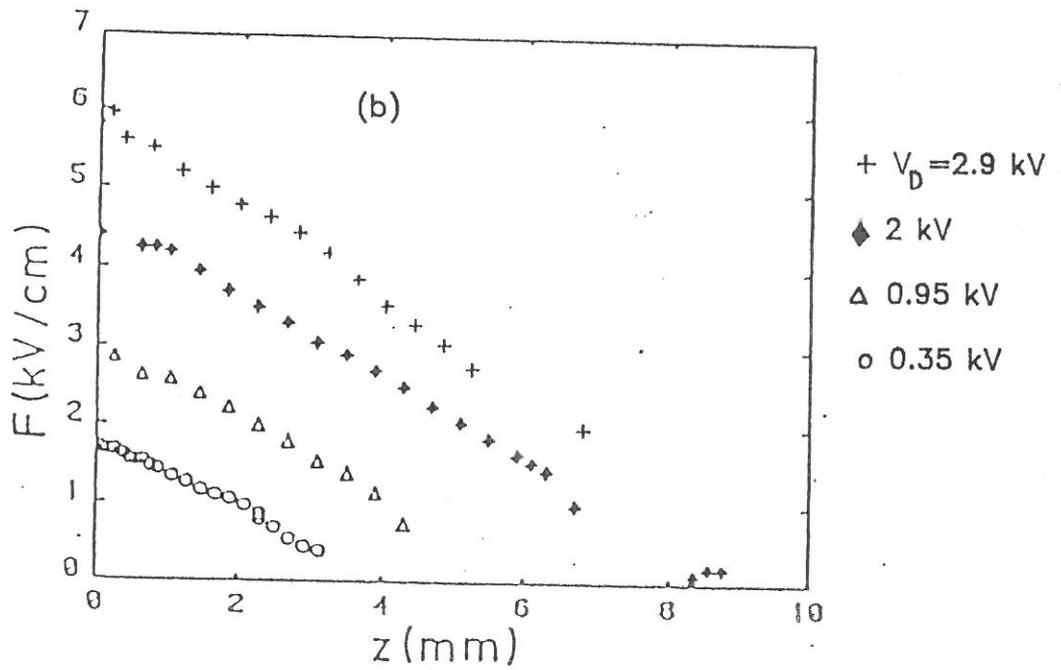
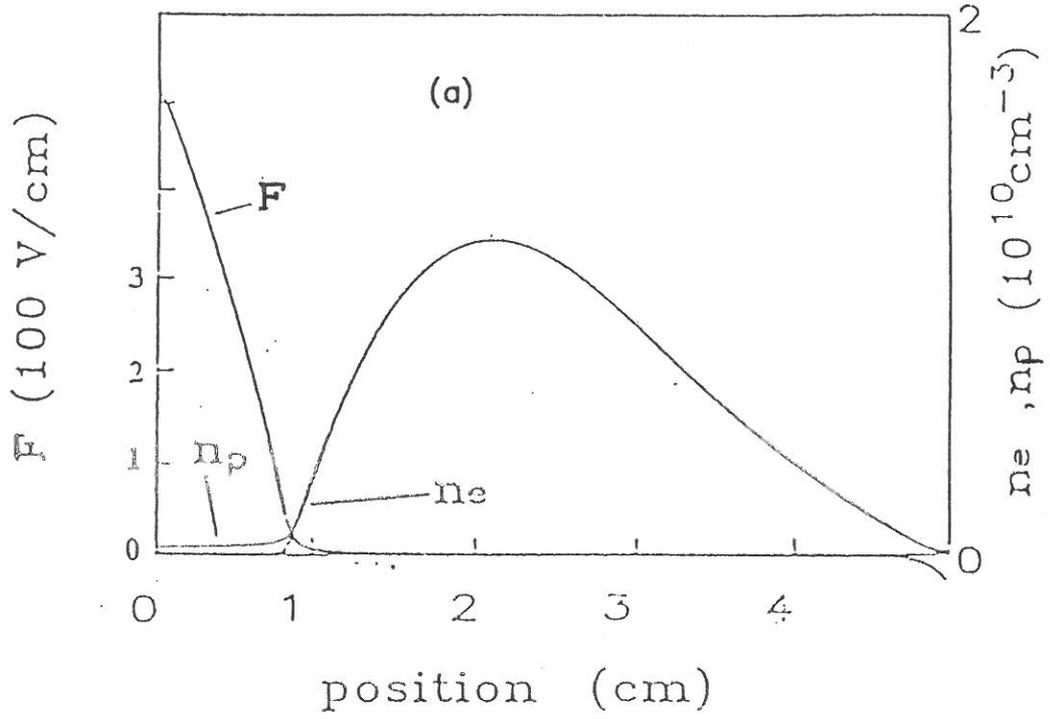


Fig. 6 : Variations spatiales du champ électrique et des densités  $n_e$  et  $n_p$   
 (a)  $p = 1.3 \text{ mbar}$ ,  $V_D = 250 \text{ V}$  (d'après Boeuf et Segur)  
 (b)  $p = 1.3 \text{ mbar}$  (d'après Ph. Zeller)



### I.4.2. La lueur négative (LN)

A la lisière de la LN, la densité de charge est nulle : le champ électrique dans la LN est donc très faible. Les électrons primaires pénétrant dans la LN perdent donc progressivement leur énergie, acquise dans la chute cathodique, dans des collisions provoquant l'ionisation et l'excitation des neutres. Comme le nombre d'électrons s'accroît, l'excitation aussi, et la décharge devient de plus en plus lumineuse : c'est la source de cette lueur négative.

Comme J.F. Lehmann (1927) et A.K. Brewer (1937) on admet que la longueur  $\ell$  de la LN est en première approximation de l'ordre de grandeur de la distance d'arrêt d'un faisceau d'électrons d'énergie  $eV_c$ . Cette approche, également adoptée par Persson (1965), sera détaillée plus loin.

La figure (7) présente les variations de  $\ell$  en fonction de la tension  $V_c$  pour différents gaz (Willett 1974). Elle montre qu'à  $p$  donnée,  $\ell$  augmente avec  $V_c$ , et qu'à  $V_c$  donné,  $\ell$  augmente quand  $p$  diminue.

## II. MODELISATION ET CARACTERISTIQUES DE LA LUEUR NEGATIVE

### II.1. Population électronique en sortie de zone cathodique

En sortie de la chute cathodique, la population électronique peut être subdivisée en trois groupes différents en nombre et en énergie :

(i) Les électrons "primaires" sont les électrons issus de la cathode, accélérés par le champ et qui ont traversé la chute cathodique sans effectuer de collisions. Les autres proviennent des électrons issus de l'avalanche et accélérés dans le champ cathodique et des électrons ayant dégradé leur énergie dans les chocs. On distingue parmi eux :



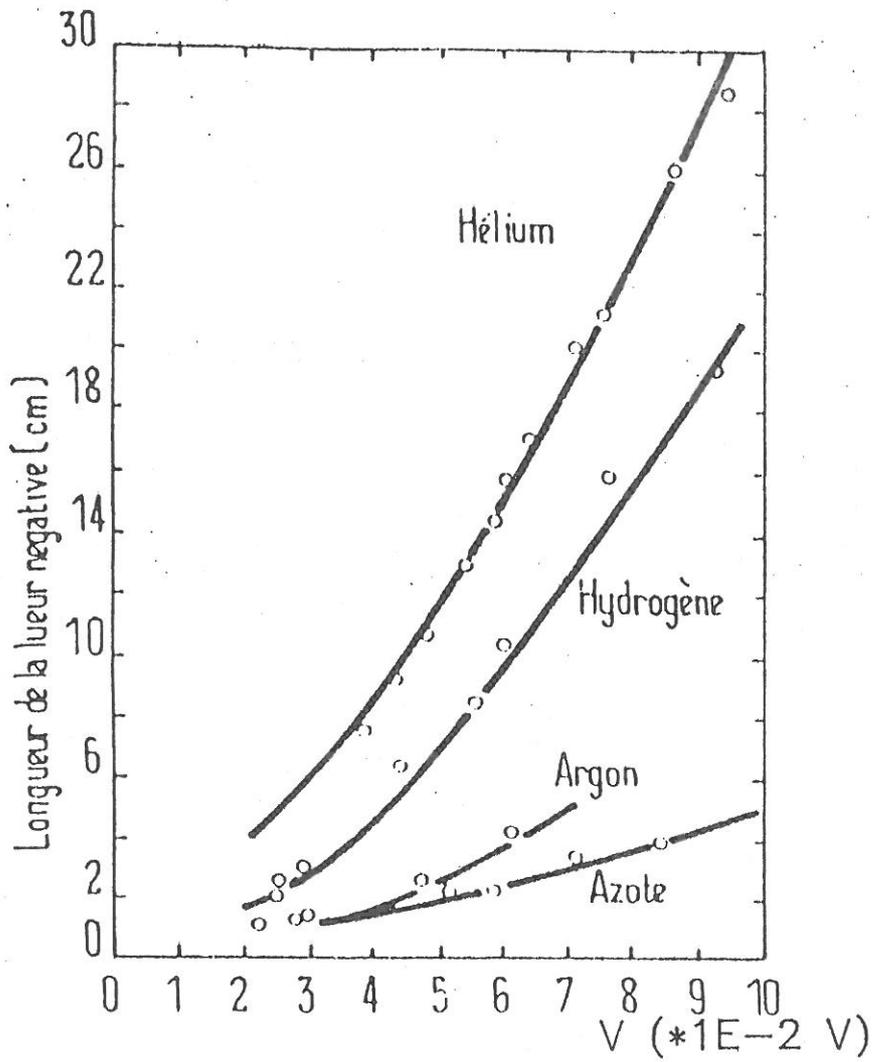


Fig. 7 : Longueur de la LN en fonction de la chute cathodique, courbes calculées et points expérimentaux (d'après C.S Willett)



(ii) Les "secondaires" ayant une énergie comprise entre celle des primaires et le seuil d'ionisation.

(iii) Les "ultimes" peu énergétiques dont l'énergie est inférieure à ce seuil.

Carman et Maitland (1987), dans un modèle unidimensionnel, ont calculé la fonction de distribution électronique à la lisière de la chute cathodique pour des potentiels de chute cathodique variant de 150 à 1700 V. La figure (8 a, b) présente leurs résultats. Ils montrent que la proportion de flux d'électrons primaires à travers la chute cathodique augmente quand  $V_c$  augmente. La population dans chacun des trois groupes varie avec la tension de chute cathodique (fig. 8 b).

Ces résultats sont en accord avec les calculs de Tran et al. (1977) basés sur une simulation Monte-carlo dans l'He et avec les mesures faites par Gill et Webb (1977) également dans l'He. Une caractéristique importante ressort de ces résultats : pour des  $V_c > 400$  V, les électrons à la lisière de la LN possèdent des caractéristiques de faisceau d'électrons. Pour des  $V_c > 1400$  V, seuls les électrons primaires sont en nombre appréciable. Le flux d'électrons entrant dans la LN est presque mono-énergétique avec une énergie égale à celle de la chute cathodique.

Par ailleurs, l'observation de la décharge avec une cathode de direction variable et l'étude de la polarisation de la lumière émise, montrent que le mouvement des électrons dans la zone cathodique est dominé par un comportement de faisceau.

Ainsi, la décharge peut être appelée : "décharge à faisceau d'électrons".

## II.2. Modèle de Persson

On peut s'attendre à ce que l'ionisation d'un gaz par un faisceau d'électrons ne soit pas très différente de celle produite par



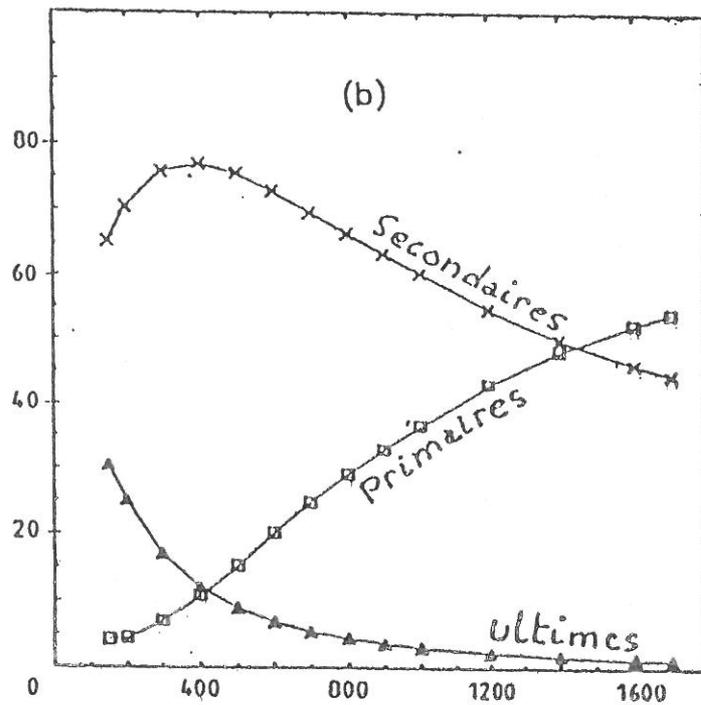
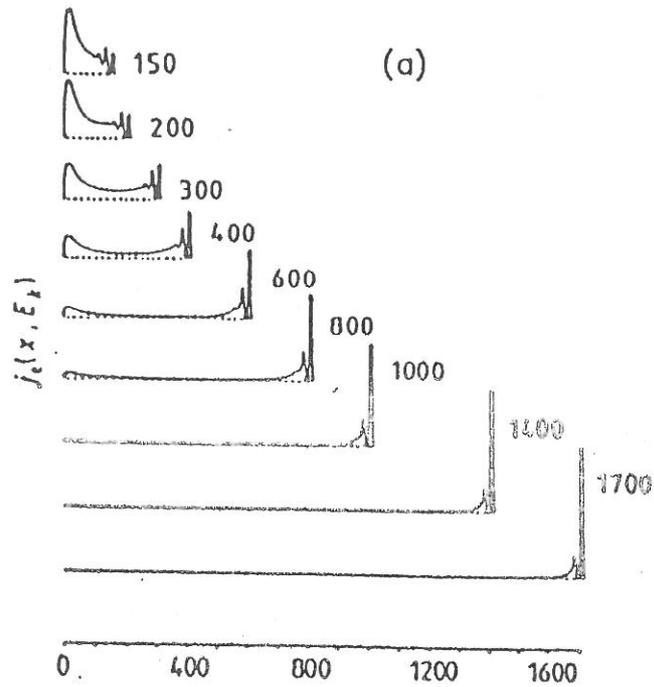


Fig. 8 : (a) Fonction de distribution électronique à la lisière de la chute cathodique (paramètre  $V_c$ ) dans He

(b) Proportions correspondantes des trois groupes d'électrons



un faisceau d'ions rapides. A densité constante,  $n_{fo}$ , du faisceau, l'énergie de celui-ci décroît axialement selon la loi de Bethe, et le nombre de paires électron-ion qu'il produit par unité de longueur suit la loi de Bragg (fig. 9 a). La longueur  $\ell$  du plasma créé est la distance d'arrêt :

$$\ell = \frac{1}{W} \int_0^{E_0} \lambda_I(E) dE . \quad (1)$$

où  $E_0$  est l'énergie du faisceau incident,  $\lambda_I$  le libre parcours moyen ( l.p.m ) d'ionisation et  $W$  la perte d'énergie pour créer une paire électron-ion.

Transposant cette approche, Persson (1965) a ainsi déterminé le terme source d'ionisation du plasma et déduit des conditions d'équilibre entre l'ionisation et les pertes par recombinaison ou diffusion, un profil radial de densité électronique. Ce modèle macroscopique, qui ne prétend pas amener à la connaissance fine de la cinétique électronique, implique néanmoins deux propriétés que l'on peut aisément confronter à l'expérience :

- la quasi-homogénéité axiale du plasma,
- une longueur  $\ell$  donnée par l'expression (1).

La première est infirmée par l'observation d'une densité et d'une émissivité fortement décroissantes le long de l'axe (fig. 5 ).

La seconde donne, par exemple dans l'oxygène pour une énergie  $E_0 = 1000$  eV et  $p = 1$  mbar :

$$\ell = 14,3 \text{ cm}$$

soit une valeur beaucoup plus grande que la longueur mesurée dans l'expérience (fig. 10) qui donne  $\ell = 3,15$  cm.

Le modèle de faisceau d'ions n'apparaît donc pas adapté au cas du faisceau d'électrons, en raison sans doute de la diffusion du faisceau au cours de son transport.



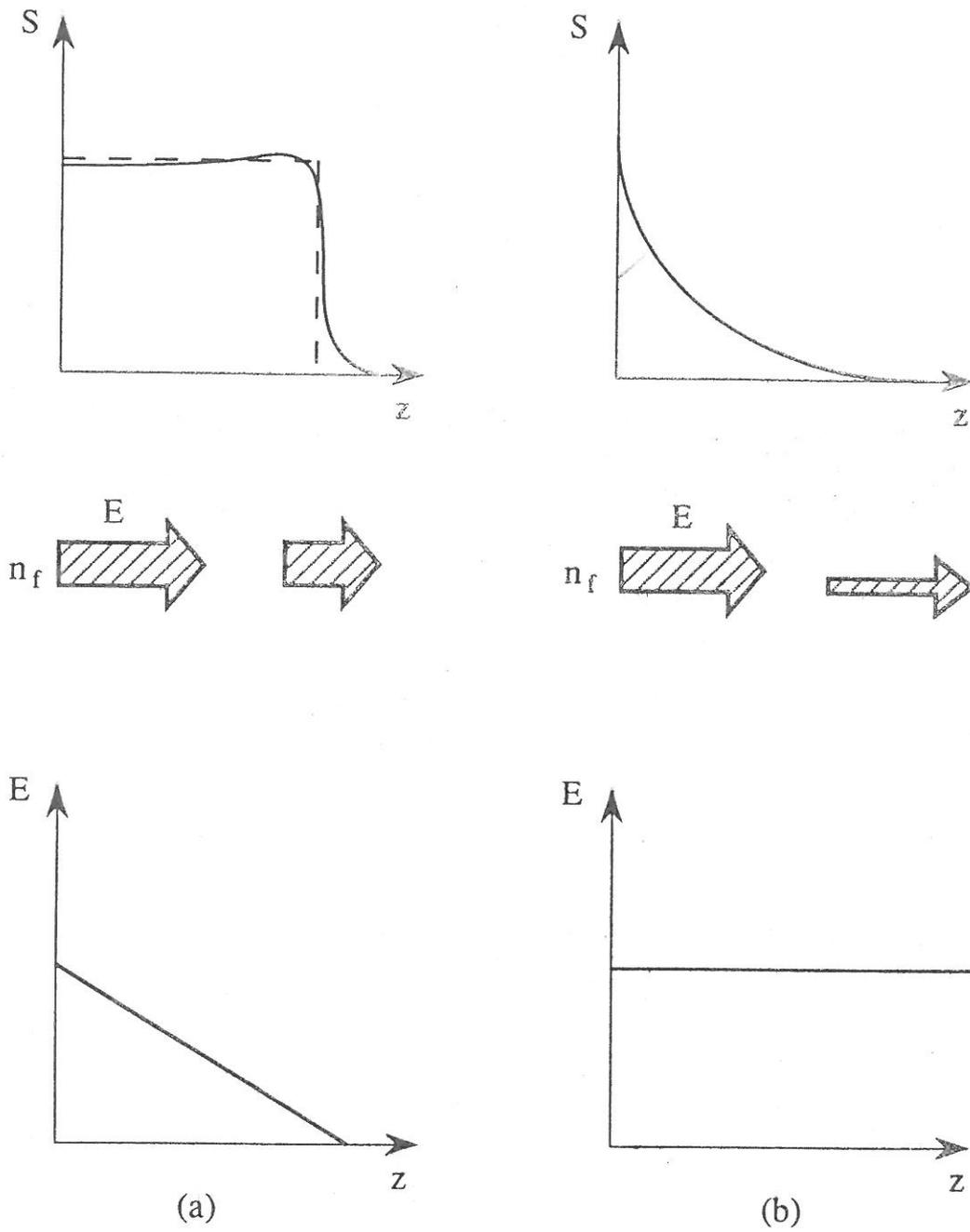


Fig. 9 : Les deux limites des modèles d'interaction faisceau-gaz

(a) sans diffusion

(b) avec diffusion maximale

( $E$  : énergie du faisceau ;  $n_f$  : densité du faisceau)



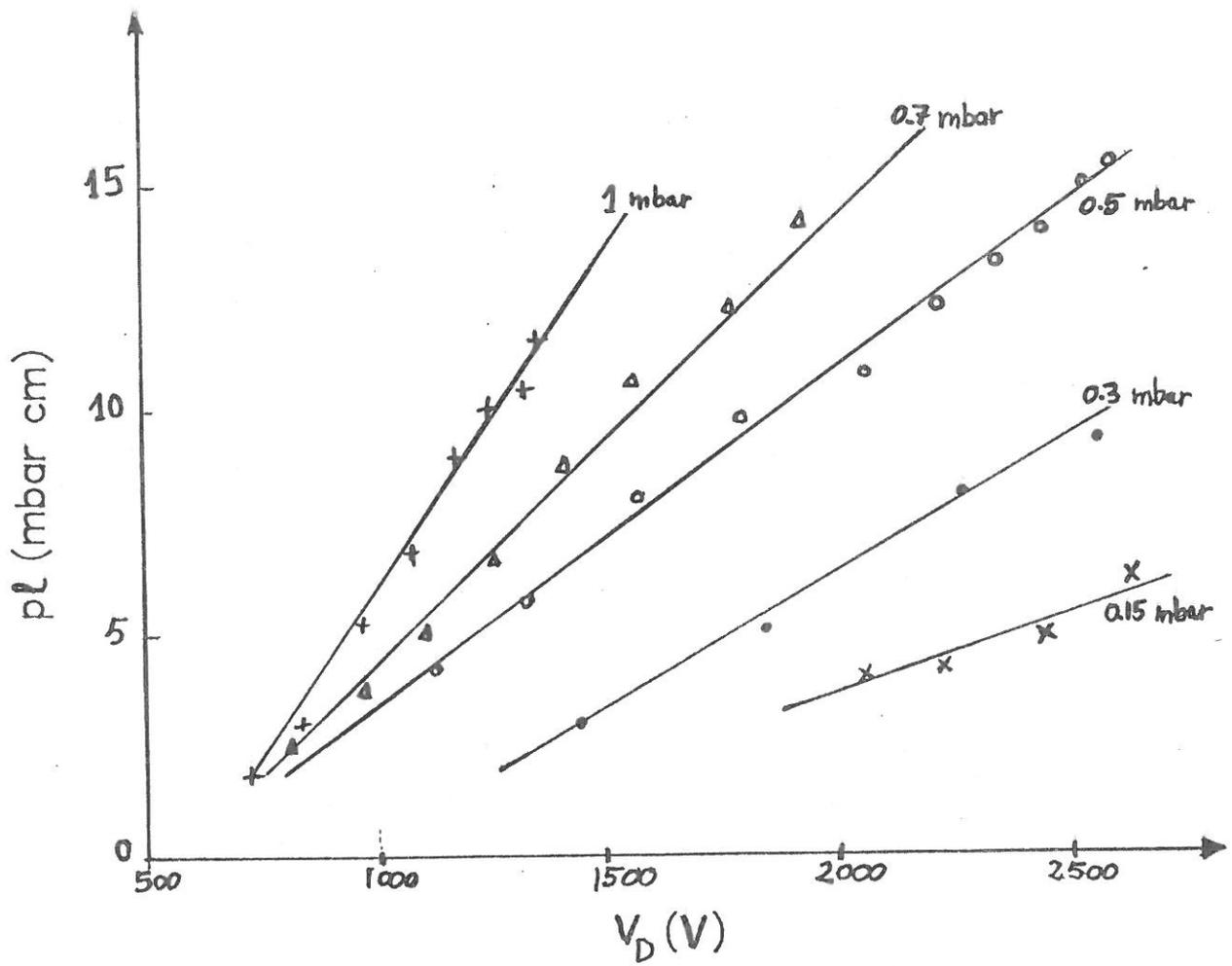


Fig. 10 : Longueur réduite de la LN en fonction de la tension



### II.3. Modèle de N. Peyraud

Sans tenir compte, non plus, de la diffusion, N. Peyraud (1988) a mis au point un formalisme permettant d'inverser l'opérateur de Boltzmann dans la partie haute-énergie de la fonction de distribution des vitesses (f.d.v.) pour les plasmas atomiques ou moléculaires créés par faisceau d'électrons. Elle tient compte dans son modèle de toutes les transitions d'excitation (électronique, rotationnelle, vibrationnelle).

Ce formalisme est entièrement analytique et utilise les sections efficaces élastiques et inélastiques. La fonction de distribution obtenue est fortement non maxwellienne et semble en bon accord avec les mesures de Suhrac et Verdeyen (1976) de la f.d.v dans un plasma d'azote. Par ailleurs ce formalisme a fourni un certain nombre de lois d'échelle permettant de déterminer la limite de séparation entre la queue de la f.d.v et le corps de celle-ci.

### II.4. Modèle de Wilhelm

Dans son modèle, Wilhelm (1965) considère qu'un électron du faisceau quitte celui-ci et tombe sur la paroi dès qu'il a effectué un choc ionisant avec un neutre. Si  $n_{fo}$  est la densité initiale des électrons du faisceau et  $\nu_o$  la fréquence de leurs chocs, principalement ionisants, avec les neutres ( lpm.  $\lambda_o = \lambda_I(E_o)$ ), leur densité décroît donc axialement selon la loi :

$$n_f = n_{fo} \exp(-z/\lambda_o)$$

et le terme de source est :

$$S = \nu_o \cdot n_f$$

Ainsi le faisceau se propage à vitesse constante et à densité décroissante (fig. 9 b), ce qui est la limite opposée à celle du modèle

de Persson. Ce modèle a le mérite de corroborer l'observation expérimentale d'une forte hétérogénéité axiale de la LN. Cependant, il sous-estime le terme source puisqu'il ne prend pas en compte, dans les chocs des électrons du faisceau, l'injection simultanée d'électrons rapides dans la f.d.v du plasma et leur cascade ionisante.

## II.5. Modèle de Khasilev et de Pointu-Maynard

Ces deux processus ont été rajoutés par Khasilev (1986) qui a résolu analytiquement l'équation de Boltzmann en tenant compte, en outre, de la diffusion axiale du plasma.

A.M. Pointu et G. Maynard (1989) ont repris et développé cette approche pour déterminer la partie isotrope,  $g$ , de la f.d.v des électrons dans notre décharge et le terme source d'ionisation. L'étude est limitée à la queue de distribution, soit aux électrons secondaires obtenus par les collisions des primaires avec les neutres. Dans ce modèle, il est également tenu compte de la diffusion radiale du plasma qui peut être importante quand le rayon du tube  $r_0$  est du même ordre de grandeur que  $\lambda_0$ . On suppose que les électrons primaires sont diffusés de façon isotrope lors des collisions avec les neutres et contribuent aussitôt à  $g$ . La f.d.v,  $g(E)$ , obtenue est représentée (fig. 11) en fonction du rapport  $r_0/\lambda_0$  caractérisant l'importance de la diffusion radiale. Nous remarquons deux cas extrêmes : d'une part lorsque la diffusion radiale est négligeable,  $g(E)$  présente d'abord un maximum en  $E = E_0 = 1000$  eV pour une distance réduite  $z/\lambda_0 = 0$  ensuite ce maximum disparaît au fur et à mesure que  $z/\lambda_0$  augmente. Enfin  $g(E)$  tend vers une forme asymptotique invariable à partir d'une distance de l'ordre de quelques l.p.m ( $z/\lambda_0 \geq 8$ ).

D'autre part, lorsque la diffusion radiale est importante, nous observons une augmentation du dépeuplement de la région d'énergie moyenne jusqu'au cas ( $r_0/\lambda_0 \rightarrow 0$ ) où  $g(E)$  est une fonction de distribution monoénergétique d'énergie  $E_0$  puisqu'il n'y a plus de cascade dégradant l'énergie des secondaires.

Le terme de source d'ionisation est la somme de deux termes : le premier est  $I_2$  résultant des chocs initiaux des électrons du faisceau,

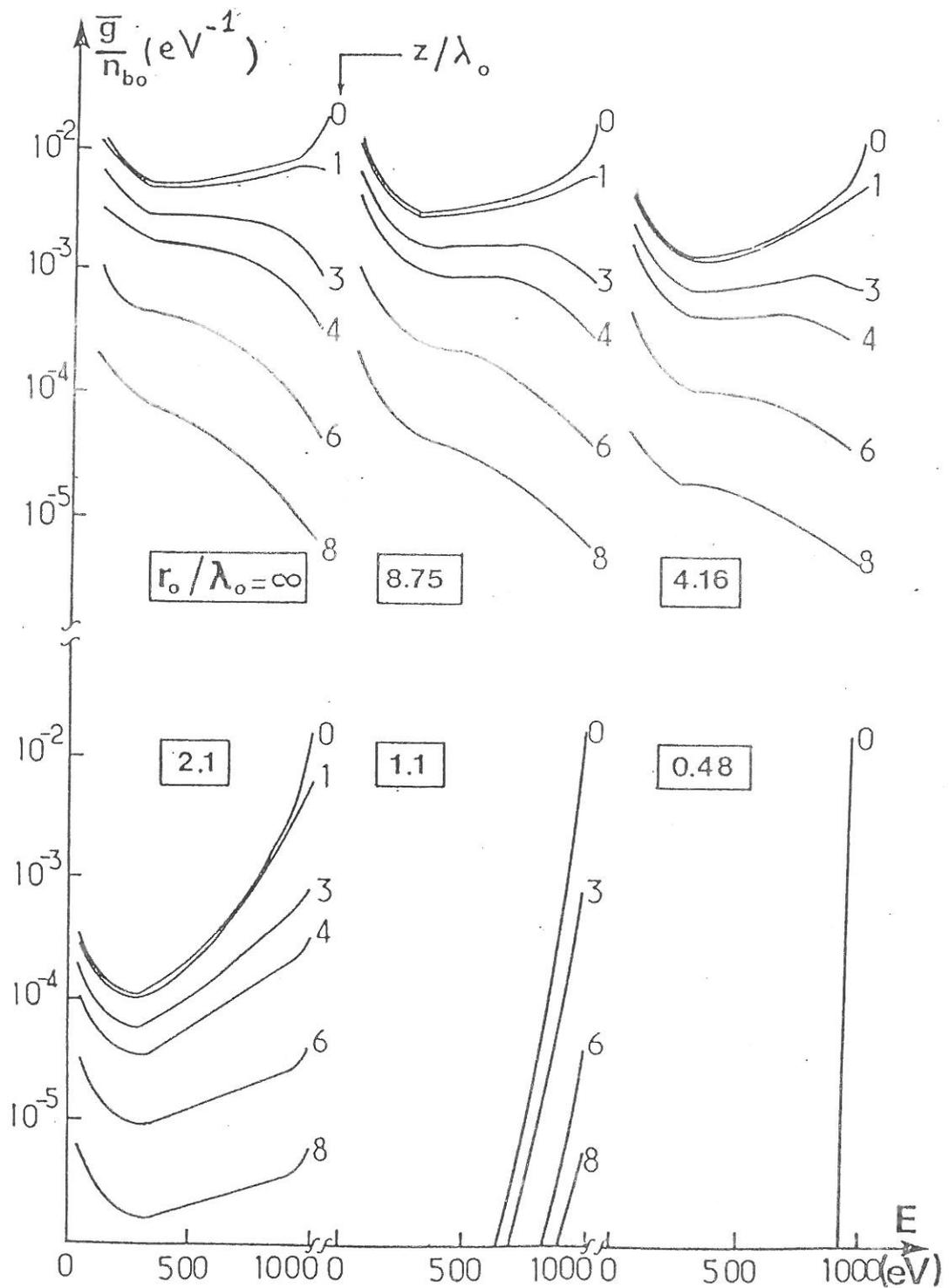


Fig. 11 : Effet de la diffusion radiale (paramètre  $r_0/\lambda_0$ ) sur la variation axiale (paramètre  $z/\lambda_0$ ) de la queue de la fonction de distribution électronique. Faisceau d'énergie 1 keV



identique au terme  $S$  calculé par Wilhelm. Le deuxième,  $I_1$ , résulte de tous les chocs ionisants de la queue de la distribution des électrons secondaires. Celui-ci présente d'abord une décroissance lente puis une décroissance asymptotique identique à celle de  $I_2$  pour les fortes valeurs de  $z/\lambda_0$  (fig. 12).

## II.6. Calculs Monte-Carlo

Le groupe de recherche sur la modélisation des décharges à basse pression au Centre de Physique Atomique de Toulouse (L. Pitchford (1991), Boeuf et Marode (1982)) a développé un calcul de Monte-Carlo adapté à nos conditions expérimentales. Les résultats obtenus sont en bon accord qualitatif et quantitatif avec le modèle Pointu-Maynard. Ceci est illustré par les figures (13 a et b).

## II.7. Caracteristiques expérimentales de la lueur négative d'oxygène

Dans le tableau (2) nous avons regroupé les ordres de grandeurs des paramètres électroniques dans les décharges d'oxygène. Les mesures de la longueur  $l$  de la LN de notre décharge pour différentes pressions sont représentées sur la figure (10). Nous avons représenté le produit  $p.l$  en fonction de la tension de décharge  $V_D$ . La décharge est d'autant plus longue que  $p$  est petite, la tension étant fixée. De même que  $p.l$  augmente avec  $V_D$  lorsque  $p$  est fixée.

Ph. Zeller et A.M. Pointu (1989) ont étudié l'évolution axiale de la densité électronique dans notre décharge (fig. 14). Ces mesures n'ont pas été faites dans un nombre de conditions de décharge suffisant pour qu'on puisse en tirer des lois de similitude. Néanmoins elles donnent une idée sur l'évolution de  $n_e$  et son ordre de grandeur. En même temps elles conduisent à la fréquence  $\nu$  de collisions électrons-neutre qui est trouvée sensiblement proportionnelle à la pression selon la



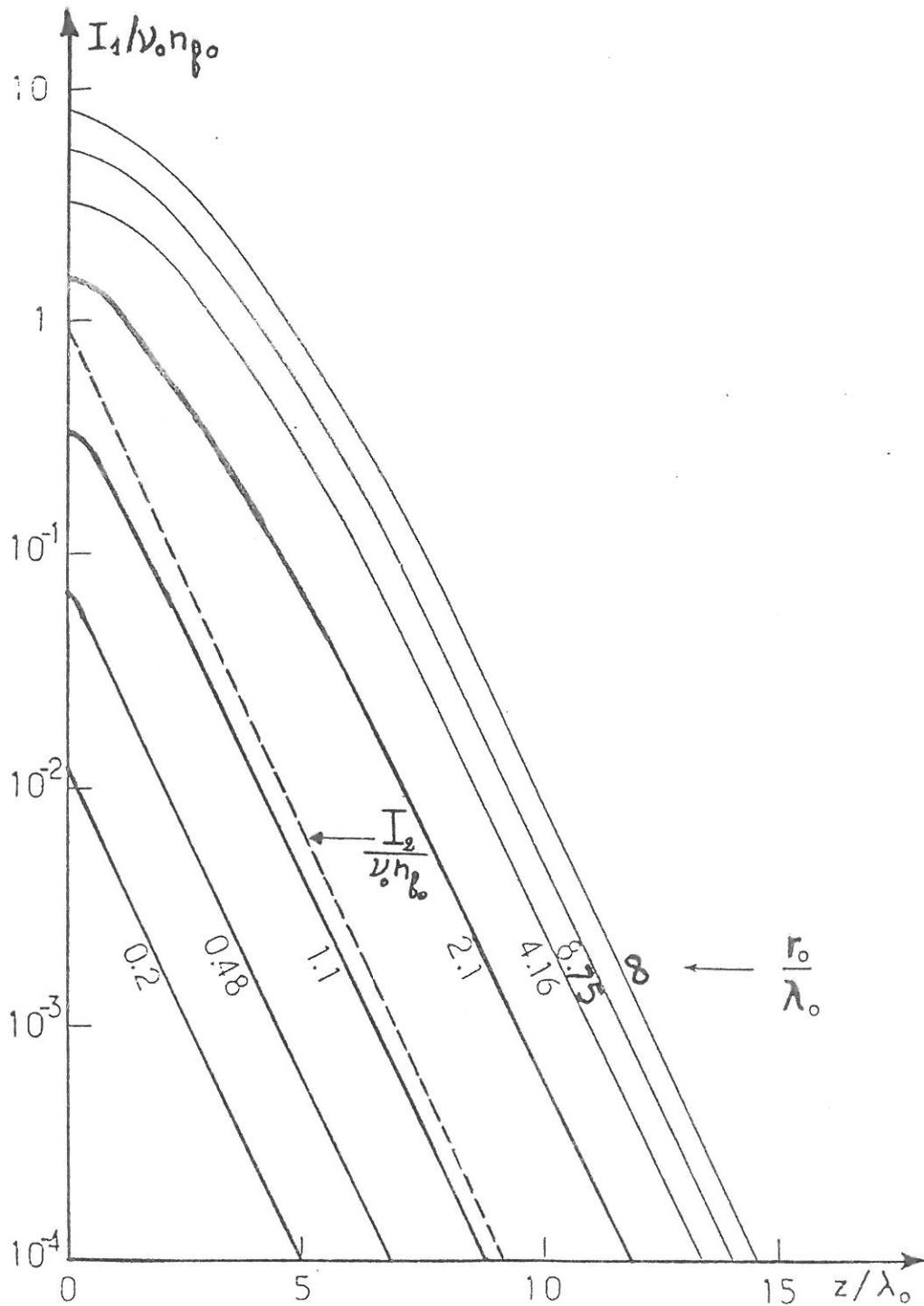


Fig. 12 : Effet de la diffusion radiale (paramètre  $r_0/\lambda_0$ ) sur la variation axiale du terme source réduit d'ionisation des électrons de la queue de la fonction de distribution. Les tirets montrent le terme source réduit d'ionisation des électrons du faisceau. Faisceau d'énergie 1 keV.



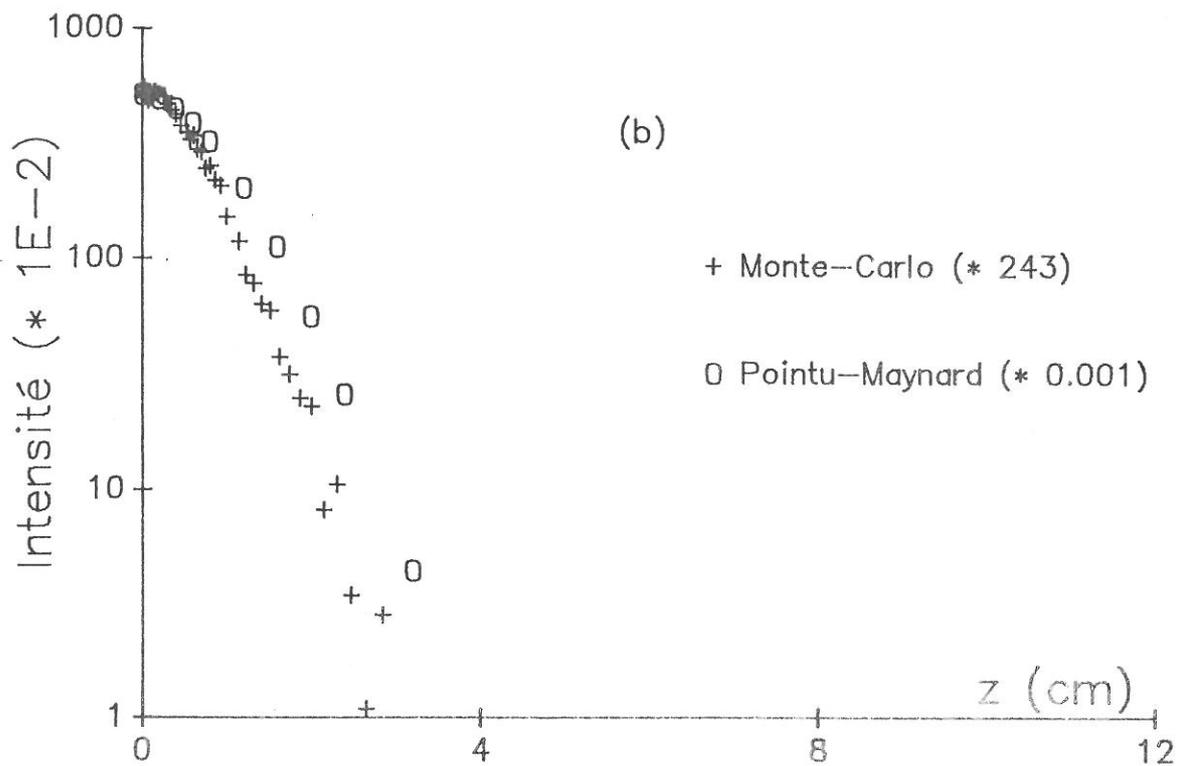
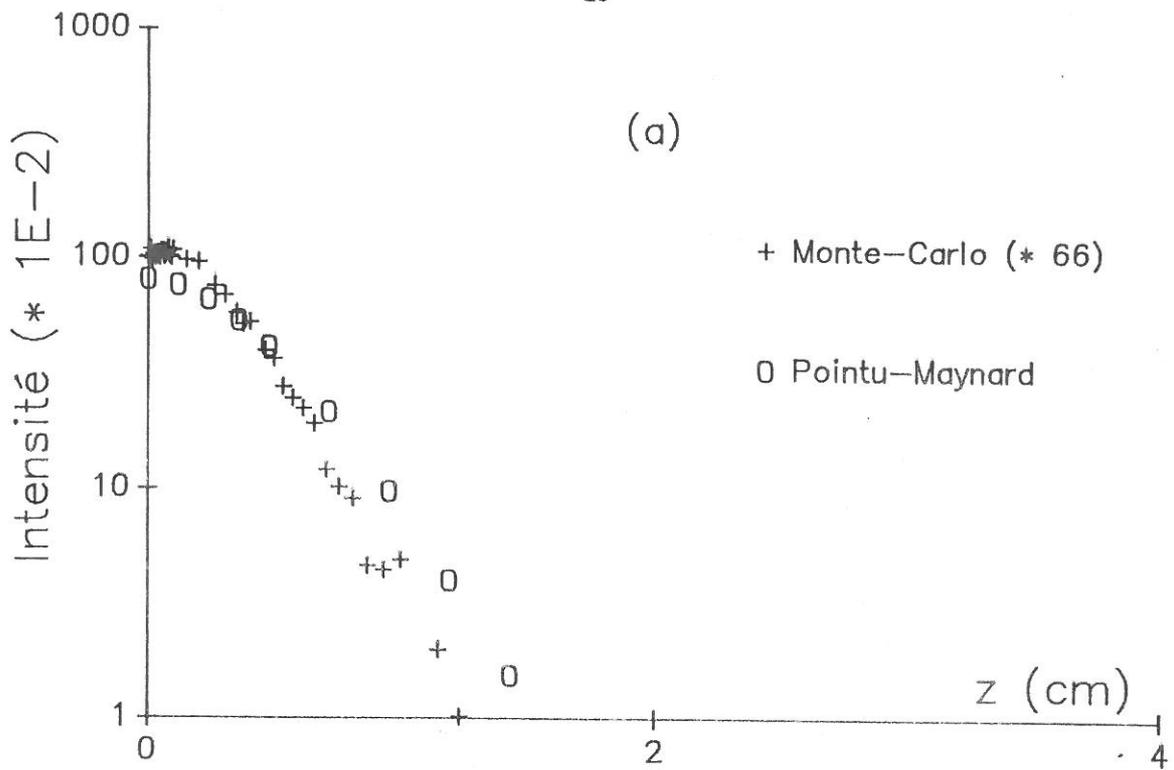


Fig. 13 : Comparaison des modèles Monte-Carlo et Pointu-Maynard  
 (a)  $p = 1 \text{ mbar}$   $V_0 = 440 \text{ V}$   
 (b)  $p = 1 \text{ mbar}$   $V_0 = 1098 \text{ V}$



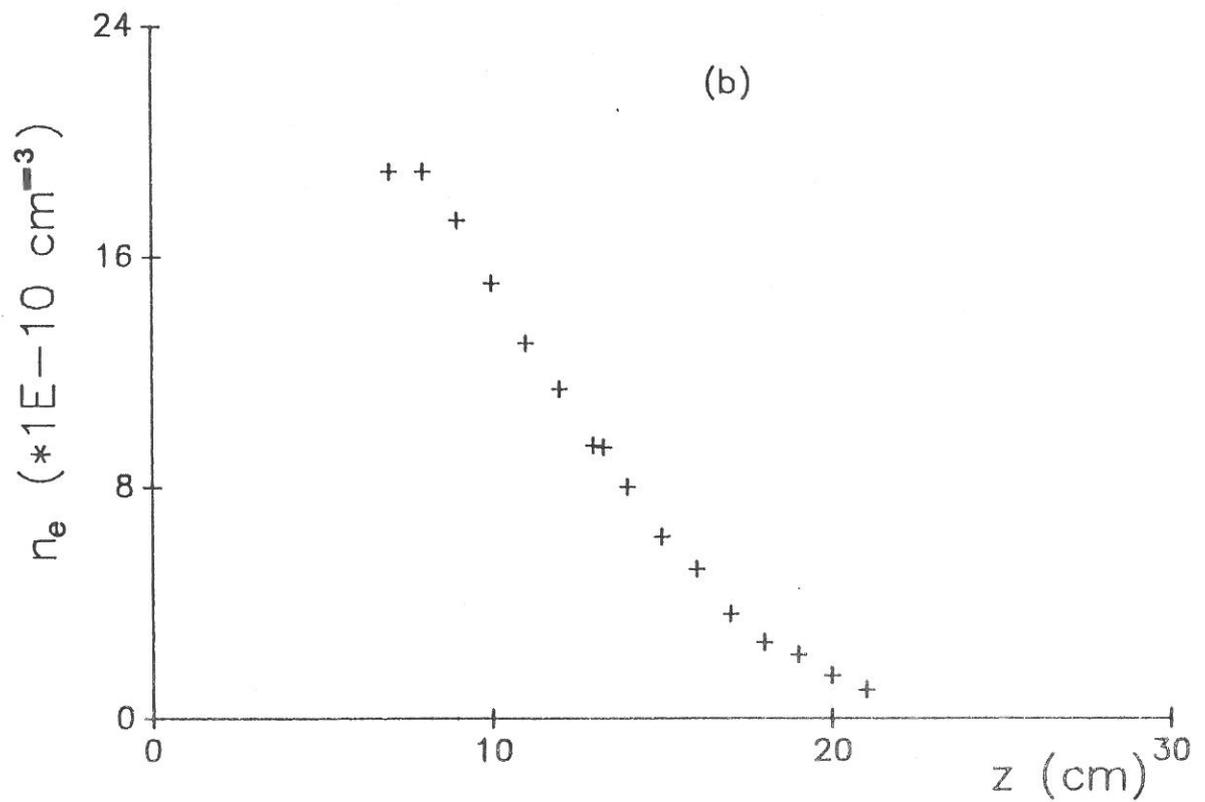
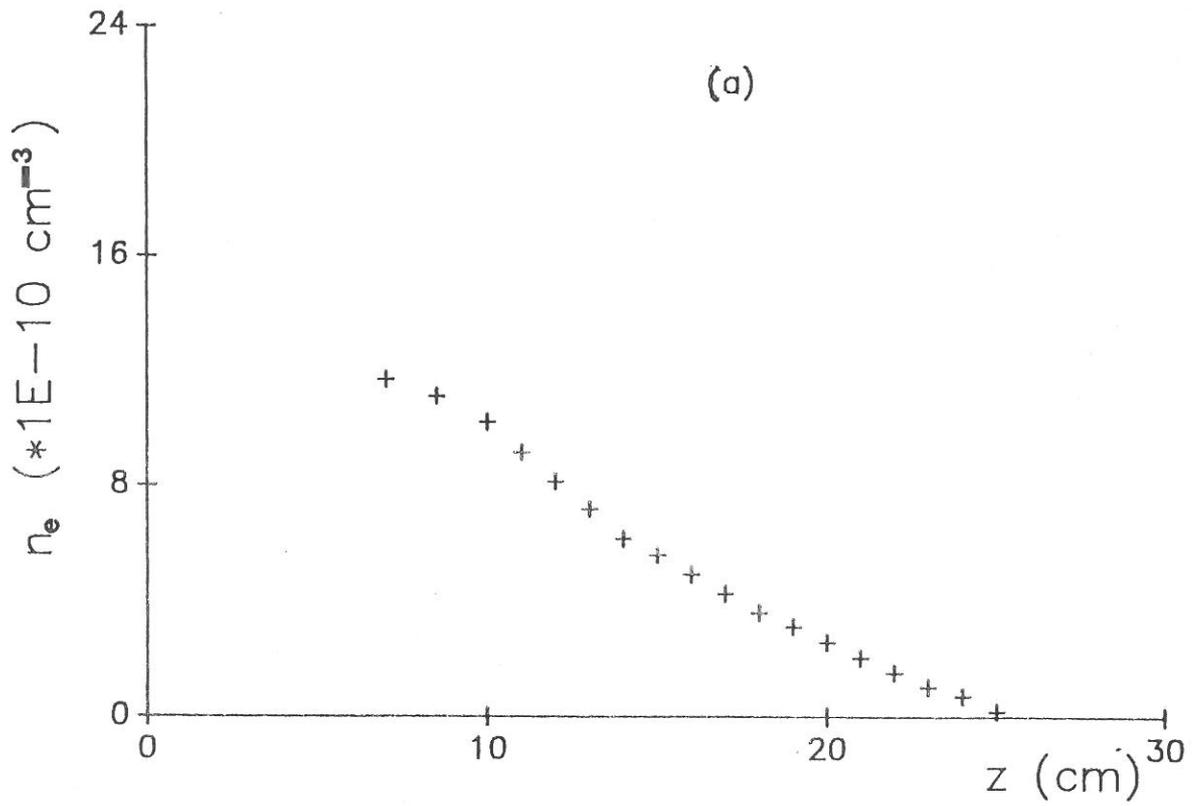


Fig. 14 : Variation axiale de la densité électronique (d'après Ph.Zeller )

(a)  $p = 0.2$  mbar,  $I_D = 30$  mA

(b)  $p = 0.3$  mbar  $I_D = 50$  mA



loi :

$$\frac{\nu}{p} = 5,33 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1}$$

Le tableau (2) permet alors d'en déduire la valeur de la température électronique :

$$kT_e = \left( \frac{m}{M} \frac{\nu}{p} \frac{1}{2,35 \cdot 10^4} \right) \approx 0,26 \text{ eV} .$$

ce qui constitue une valeur typique pour un tel plasma sans champ électrique.



libre parcours moyen	Energie	Formules pratiques	Exemples
$l_{eN}$	$0.1 < kT_e < 1 \text{ eV}$	$4.35 \cdot 10^{-2} / p (kT_e)^{0.21}$	0.04 cm
$l_I$	$E > 200 \text{ eV}$	$1.7 \cdot 10^{-3} E^{0.75} / p$	0.3 cm
Electrons du plasma $10^{10} < n_e < 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ $kT_e = qq \text{ eV}$ $0.1 < p < qq \text{ torrs}$			
Fréquences de transfert d'énergie		$\nu_e = 2 \cdot 10^{-5} n_e (kT_e)^{1.5}$	$1.8 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$
		$\frac{m}{M} \nu_{eN} = 2.35 \cdot 10^4 p (kT_e)^{0.7}$	$7.5 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$
Coefficient de diffusion Ambipolaire		$D_a = 1.7 \cdot 10^3 \left( \frac{kT_e}{p} \right)^{\frac{(T_N/300)}{p}}$	$\frac{D_a}{\Lambda^2} = 3 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$
Coefficient de recombinaison		$\alpha = 2.1 \cdot 10^7 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	$\alpha n_e = 2 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$

Tableau. 2 : Ordres de grandeurs des paramètres électroniques dans les décharges d'oxygène ( $p = 1 \text{ torr}$ ,  $T = 300 \text{ K}$ ,  $\Lambda = 1 \text{ cm}$ ,  $kT_e = 0.2 \text{ eV}$ ,  $n_e = 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ ,  $E = 1000 \text{ eV}$ )







## DEUXIEME PARTIE : MESURES DES ESPECES ACTIVES PAR SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION

La physique des décharges est une discipline ancienne qui connaît un renouveau d'intérêt concrétisé par la mise au point de nouveaux diagnostics et de modèles numériques de plus en plus performants. Les nouvelles applications des procédés plasmas utilisés dans les techniques industrielles telles que les traitements de surface, le dépôt et la gravure, ont suscité un grand nombre d'études consacrées aux décharges électriques. En particulier dans les gaz moléculaires où il ne suffit pas de connaître  $n_e$ ,  $T_e$  mais aussi toutes les densités d'espèces participant à la cinétique si l'on veut comprendre et optimiser les procédés. Dans la décharge d'oxygène, objet de notre étude, nous nous sommes intéressés aux espèces neutres : l'oxygène atomique ( $O(^1S)$ ,  $O(^1P)$ ,  $O(^1D)$ ) et l'oxygène singulet  $O_2(^1\Delta)$ .

### I. INTERET DE $O$ et $O_2(^1\Delta)$ ET METHODES DE MESURES

#### I.1. Oxygène singulet

On sait depuis 1956, que des molécules excitées métastables d'oxygène sont produites quand de l'oxygène gazeux est soumis à une décharge électrique. Grâce à la spectrométrie de masse (S.N. Foner 1956), la spectroscopie optique d'émission (R.M. Badger 1965), et la résonance paramagnétique électronique (A.M. Falik et al (1965)), on a pu identifier ces espèces métastables et leur assigner des configurations électroniques  $^1\Delta_g$  (0,77 eV) et  $^1\Sigma_g^+$  (1,63 eV). Ces états excités ont fait

l'objet de nombreuses études, particulièrement  $O_2(^1\Delta)$  dit oxygène singulet. Cet état métastable à longue durée de vie (environ 44 mn ( R.M. Badger 1965)) est très utilisé comme réservoir d'énergie. Par exemple cette énergie stockée peut être transférée à l'iode pour obtenir un effet laser.

Plusieurs méthodes permettant la mesure de la concentration de  $O_2(^1\Delta_g)$ , notée  $[O_2(^1\Delta)]$ , ont été élaborées. La méthode de photoionisation (Aryeh 1985) consiste à ioniser sélectivement  $O_2(^1\Delta)$  sans ioniser  $O_3$  ou  $O_2(^3\Sigma_g^-)$ , en utilisant la raie de résonance de l'argon à 106,7 nm ou 104,8 nm. Les courants d'ionisation mesurés sont proportionnels à  $[O_2(^1\Delta)]$ . Une autre méthode utilise la relaxation radiative à 634 nm, facilement détectable. Elle est due à la réaction :



L'intensité émise est proportionnelle à  $[O_2(^1\Delta)]^2$ .

Cette méthode est un moyen de mesure de la concentration absolue si les problèmes de calibration ont été résolus, ce qui est souvent difficile.

Vasil'Eva et al. (1985) trouvent un rendement  $R = [O_2(^1\Delta)]/[O_2]$  de 0,5 % à 39 mbar dans une décharge pulsée.

La calorimétrie est une autre méthode qui donne aussi de bons résultats. Elle utilise un filament de platine introduit en aval de la décharge. La mesure, au moyen d'un pont de Wheastone, de la chaleur  $\Delta H$  libérée par la désexcitation des molécules de  $O_2(^1\Delta)$  sur le filament, permet de déterminer leur nombre. Elle implique que soit éliminé un effet semblable mettant en jeu l'oxygène atomique en faisant disparaître celui-ci par l'utilisation d'une faible quantité de Hg.

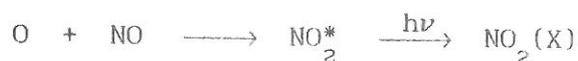
Par cette méthode, J.L. Dumas et al. (1972) ont mesuré, à la sortie d'une décharge HF, un rendement  $R$  compris entre 8,5 et 14,2 % pour des pressions de 1,6 à 5.2 mbar et une puissance HF absorbée de 18 à 60 watts.

## I.2. Oxygène atomique

L'oxygène atomique est une espèce active qui présente beaucoup d'intérêt dans plusieurs domaines tels que l'oxydation, le traitement de surface, la gravure de polymères, le délaquage, etc...

Il est donc intéressant de comparer l'aptitude des différents types de décharges d'oxygène à produire cette espèce et pour cela la connaissance de sa concentration, notée [O], est indispensable. Les méthodes de mesures de cette concentration sont nombreuses. Un aperçu de quelques unes d'entre elles est donné ci-après.

La titration par NO consiste à mesurer l'intensité émise  $I_\lambda$  (continuum de 385 à 1400 nm) par la réaction :



Le NO est introduit en aval de la décharge, ce qui nécessite une décharge en écoulement. La concentration [O] mesurée est donc celle de la fin de la décharge. Cette intensité est proportionnelle au produit [O][NO] et la constante de proportionnalité est déterminée en utilisant une décharge d'azote.

Par cette méthode, Kaufman et Kelson (1960) mesurent un taux de saturation  $[O]/[O_2]$  de l'ordre de 9 % dans une décharge microonde à une pression de 1 mbar, une puissance de 800 W et dans des conditions de pureté maximale.

La fluorescence laser à deux photons est une méthode de mesure "in situ". Elle consiste à exciter les atomes d'oxygène produits par la décharge dans leur niveau fondamental ( $2p^3P$ ) jusqu'au niveau ( $3p^3P$ ) par absorption de deux photons à 226 nm et à observer la fluorescence induite à 844,6 nm. Walkup et Selwyn (1986) obtiennent  $[O]/[O_2] = 5\%$  dans une décharge RF d'oxygène pour une pression  $p = 0,5$  mbar, une puissance RF de 85 W et un flux d'oxygène de 6 sccm.

L'actinométrie est une technique de spectroscopie d'émission. Elle a été mise au point par Coburn (1980) et consiste à introduire dans le plasma à étudier une petite quantité d'un gaz rare (actinomètre), judicieusement choisi par rapport à l'espèce à analyser.

Par cette technique, il est permis de relier le rapport des intensités d'émission des espèces excitées (espèce à analyser et actinomètre) à leur rapport de concentration dans l'état fondamental. Cette démarche suppose que les espèces étudiées soient excitées par impact électronique direct à partir de leurs états fondamentaux.

L'actinomètre est souvent l'Ar, parce qu'il modifie très peu les caractéristiques de la décharge : dans une décharge microonde, D. Chereau (1991) obtient un rendement  $[O]/[O_2]$  de 15 % pour une pression de 2 mbar, un débit de 75 sccm, une puissance de 160 watts et 3 % d'argon.

Une autre méthode de mesure de O et  $O_2(^1\Delta)$  est la spectroscopie d'absorption. Elle présente plusieurs avantages dont nous parlerons au paragraphe suivant.

## II. CHOIX DE LA METHODE DE MESURE : SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION V.U.V.

La spectroscopie d'absorption V.U.V. présente, par rapport aux méthodes évoquées précédemment, l'avantage de mettre en jeu des mesures relatives, non perturbatives. Utilisées initialement par Black et Slinger (1977), elles ont été reprises par un groupe du L.P.G.P. qui dispose aujourd'hui de sources au spectre calibré et, dans certains cas, de la méthodologie de calcul nécessaire au dépouillement des mesures.

Nous avons donc fait le choix de ces techniques d'absorption et utilisé deux types de méthodes : une méthode "indirecte" basée sur l'absorption à deux longueurs d'ondes différentes (absorption pour  $O_2(^1\Delta)$  et  $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ ) et une méthode directe utilisant l'absorption par

l'oxygène atomique.

## II.1. Dispositif experimental

### II.1.1. Post-décharge en écoulement

Les mesures des espèces  $O_2(^1\Delta)$  et  $O$  ont été faites dans la post décharge en écoulement avec un débit  $Q$  variable entre 5 et 100 sccm. Cette post-décharge est produite dans un tube de quartz de même diamètre que celui de la décharge et qui lui est perpendiculaire (fig. 1). Ce tube porte à ses extrémités deux fenêtres  $MgF_2$  permettant des mesures axiales d'absorption UV. Nous en avons fait varier la longueur  $L$  pour estimer l'importance des pertes de l'oxygène atomique sur les parois dans la post-décharge.

### II.1.2. La source de lumière U.V.

La source utilisée est une décharge micro-onde à 2,45 GHz de type onde de surface. Elle est réalisée dans un tube de quartz de 0,4 cm de diamètre intérieur et 10 cm de long (fig. 1) qui est disposé dans l'axe de la post-décharge à étudier de manière à avoir dans cet axe un maximum de lumière émise. Cette décharge est produite dans deux gaz différents ( $O_2$ ,  $H_2$ ) suivant les longueurs d'ondes de travail. Le tableau (3) résume les conditions correspondantes de son fonctionnement.

### II.1.3. Système de détection

Il comporte un monochromateur V.U.V. de 50 cm de focale, équipé d'un réseau holographique de 1200 traits/mm. Une pompe turbomoléculaire assure un vide de  $10^{-5}$  à  $10^{-6}$  mbar. Après la fente de sortie, se trouve un scintillateur de salicylate de sodium qui est fluorescent vers 450 nm sous l'action du rayonnement UV.

## II.2. Méthode de mesure de $[O]$ et $[O_2(^1\Delta)]$ à deux longueurs d'onde

Elle consiste en la mesure de l'absorption due à l'oxygène moléculaire à l'état fondamental  $O_2(X^3\Sigma_g^-)$  et à l'état métastable  $O_2(^1\Delta_g)$  avec et sans plasma.

On définit  $N_* = [O_2(^1\Delta_g)]$  et  $N_a = [O]$ . La densité de l'état fondamental moléculaire est notée  $N_o$  et  $N'_o$  respectivement quand le plasma est éteint et allumé.

Nous supposons a priori que les pertes les plus importantes de  $O_2(X^3\Sigma_g^-)$  sont dues à la création de  $O$  et de  $O_2(^1\Delta_g)$ , soit, à pression constante :

$$N_o - N'_o = N_* + N_a \quad (1)$$

Pour choisir les longueurs d'ondes appropriées à ces mesures d'absorption, nous nous sommes basés sur les sections efficaces (s.e) d'absorption déterminées par Ogawa et Ogawa (1975) dans la région des longueurs d'onde comprises entre 108.7 et 170 nm.

Soient  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  des longueurs d'onde pour lesquelles l'absorption est due principalement à  $O_2(X^3\Sigma_g^-)$  et  $O_2(^1\Delta)$  respectivement avec les s.e d'absorption respectives  $\sigma_o$  et  $\sigma_*$ . Le tableau (4) présente les valeurs utilisées dans l'expérience. Deux valeurs de  $\lambda_2$  ont été choisies pour optimiser la sensibilité des mesures selon la concentration d'oxygène atomique.

### II.2.1. Méthodologie

Soit  $I_{oo}$  l'intensité incidente de la source à l'entrée de la post-décharge et  $I_t$  l'intensité transmise à travers celle-ci. Elles sont liées par la relation :

$$I_t(\lambda) = I_{oo}(\lambda) \exp\left\{-\sum_i \sigma_i \int_0^L n_i(z) dz\right\} \quad (2)$$

Gaz	$p_{\text{amont}}$ (mbar)	$p_{\text{aval}}$ (mbar)	$\lambda$ (nm)
H <sub>2</sub>	1.78	0.37	120 à 150
O <sub>2</sub>	1	0.21	130.2
Tube de quartz : { longueur : 10 cm diamètre : 0.4 cm			
La décharge microonde : { puissance : 100 Watt fréquence : 2.45 GHz			

Tableau. 3 : Caractéristiques de la source de lumière UV

	$\lambda$ ( nm )	$\sigma_o$ ( $10^{-19} \text{cm}^2$ )	$\sigma_*$ ( $10^{-19} \text{cm}^2$ )
$\lambda_1$	128.6	4.33	167
$\lambda_{21}$	134	24	4.7
$\lambda_{22}$	146.5	139	22.4

Tableau. 4 : Longueurs d'ondes et leurs sections efficaces respectives d'absorption pour l'oxygène moléculaire fondamental ( $\sigma_o$ ) et singulet ( $\sigma_*$ )

où  $\sigma_i$  et  $n_i$  sont respectivement la s.e d'absorption et la densité à une distance  $z$  de l'espèce  $i$  et  $L$  la longueur du tube d'absorption.

On désigne par  $N_i$  la densité moyenne de l'espèce  $i$ , soit :

$$N_i = \frac{1}{L} \int_0^L n_i(z) dz \quad (3)$$

En désignant respectivement par  $I_o$  et  $I$  les valeurs de  $I_t$  sans et avec plasma, et avec les hypothèses faites au paragraphe précédent, on peut écrire :

$$I_o(\lambda) = I_{oo}(\lambda) e^{-N_o \sigma_o L} \quad (4)$$

$$I(\lambda) = I_{oo}(\lambda) e^{-N_o \sigma_o L - N_* \sigma_* L} \quad (5)$$

ce qui donne :

$$\ln \frac{I_o}{I} = (N_* - N_o) \sigma_o L + N_* \sigma_* L \quad (6)$$

Soit, en utilisant la relation (1) :

$$\ln \frac{I_o}{I} = (\sigma_* - \sigma_o) N_o L \frac{N_*}{N_o} - \sigma_o N_o L \frac{N_a}{N_o} \quad (7)$$

La densité  $N_o$  est liée à la pression  $p$ , constante dans le tube et mesurable, par la relation :

$$N_o = n_o \cdot \frac{p}{p_o} \cdot \frac{T_o}{T}$$

où  $n_o$  est le nombre de Loschmidt,  $p_o$  et  $T_o$  sont la pression et la température dans les conditions normales.

La mesure de  $I_o/I$  effectuée pour les longueurs d'onde  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ , permet d'écrire l'équation (6) sous la forme d'un système de deux équations à deux inconnues,  $N_*/N_o$  et  $N_a/N_o$  dont la résolution donne par exemple pour  $\lambda_1 = 128.6$  nm et  $\lambda_2 = 134$  nm :

$$\frac{N^*}{N} = \frac{1}{n_o L(a_1 b_2 + a_2 b_1)} \cdot \frac{T}{300 \cdot p} \left[ b_1 \ln \left( \frac{I}{I_o} \right)_{\lambda_2} + b_2 \ln \left( \frac{I}{I_o} \right)_{\lambda_1} \right] \quad (8)$$

$$\frac{N_a}{N_o} = \frac{1}{n_o L(a_1 b_2 + a_2 b_1)} \cdot \frac{T}{300 \cdot p} \left[ a_1 \ln \left( \frac{I}{I_o} \right)_{\lambda_2} - a_2 \ln \left( \frac{I}{I_o} \right)_{\lambda_1} \right] \quad (9)$$

avec L : longueur d'absorption

$$a_1 = \sigma_*(\lambda_1) - \sigma_o(\lambda_1)$$

$$a_2 = \sigma_o(\lambda_2) - \sigma_*(\lambda_2)$$

$$b_1 = \sigma_o(\lambda_1)$$

$$b_2 = \sigma_o(\lambda_2)$$

où p est exprimée en mbar et T en K.

La figure (15) présente les variations de la section efficace, d'absorption de l'oxygène dans l'état  $O_2(^3\Sigma_g^-)$  et  $O_2(^1\Delta)$  en fonction de la longueur d'onde.

### II.2.2. Précautions expérimentales

#### II.2.2.1. Caractéristiques $V_D - I_D$

Les mesures d'absorption étant effectuées à longueur d'onde fixée ( $\lambda_1$  puis  $\lambda_2$ ) pour une succession de valeurs des paramètres déterminant la décharge (p, D,  $V_D$ ,  $I_D$ ), nous sommes amenés à vérifier la constance de ces paramètres lorsque l'on change la longueur d'onde. Le critère adopté est que la caractéristique  $V_D - I_D$  reste à peu près inchangée pour un même débit et une même pression. Seules ont été retenues les mesures telles que, pour une même valeur de  $I_D$ , la différence relative entre  $V_D(\lambda_1)$  et  $V_D(\lambda_2)$  ne dépasse pas les 10 %.

#### II.2.2.2. Choix de l'origine des mesures des intensités lumineuses

La figure 16 montre les variations de  $\ln \frac{I_{oo}}{I_o}$  en fonction de la pression p. Nous ne retrouvons la linéarité sur toute la plage des pressions utilisées que si l'on prend comme origine des intensités lumineuses



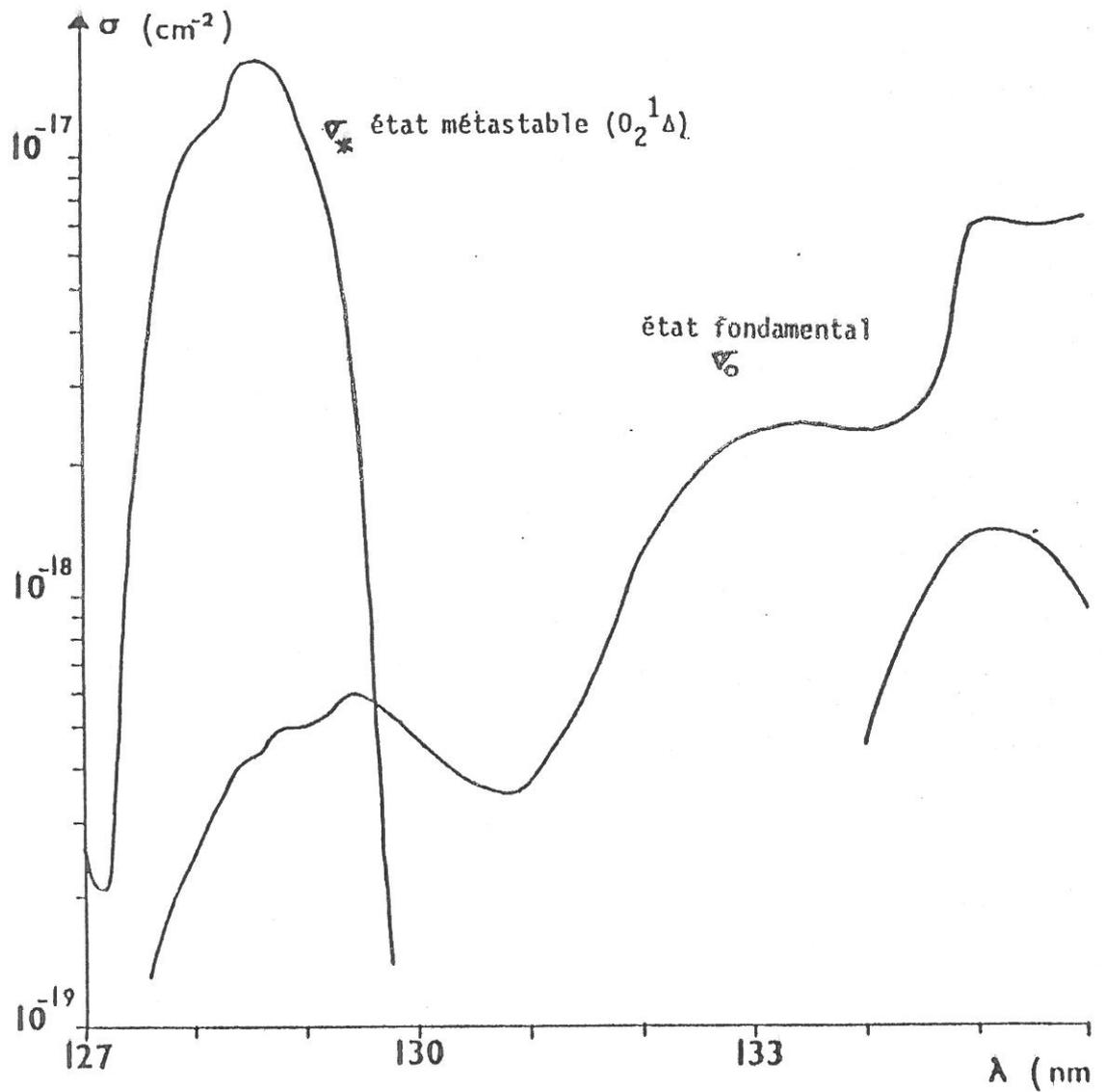


Fig. 15 : Variations de la section efficace d'absorption de l'oxygène dans l'état  $\text{O}_2(^3\Sigma)$  et  $\text{O}_2(^1\Delta)$  en fonction de la longueur d'onde (d'après Ogawa et al)



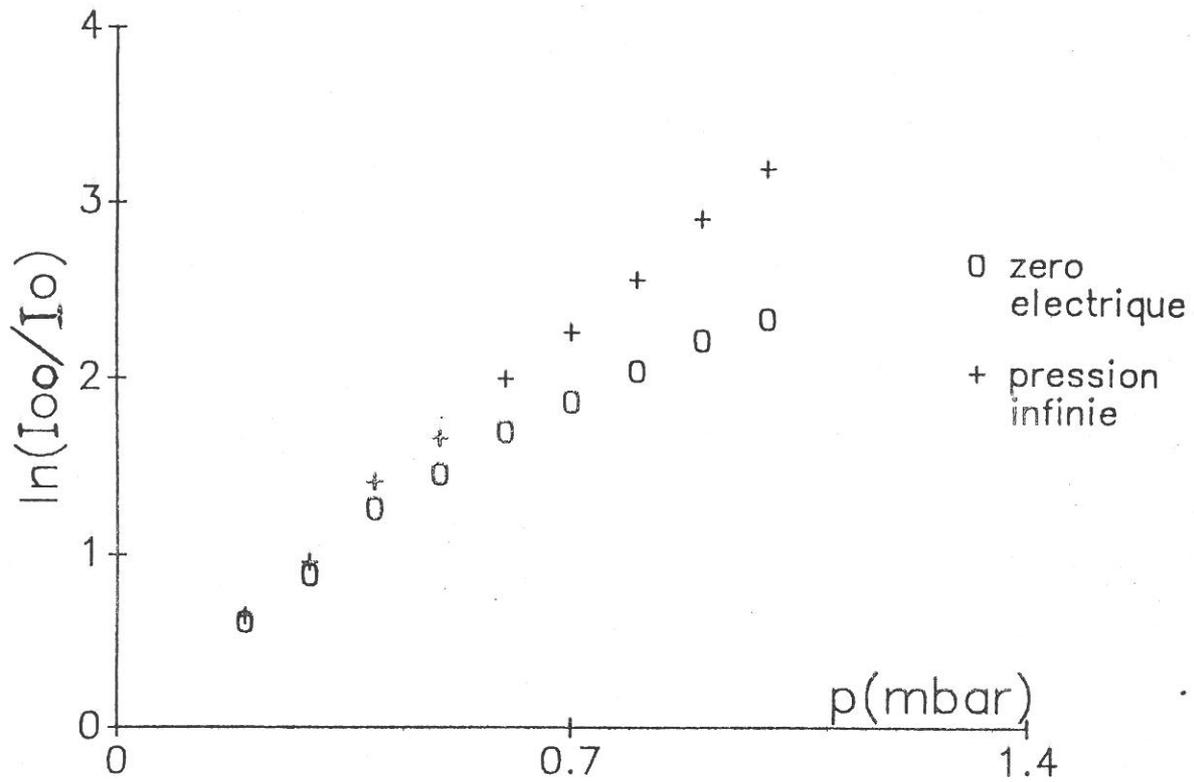


Fig. 16 : choix de l'origine de l'absorption à 134 nm en fonction de la pression

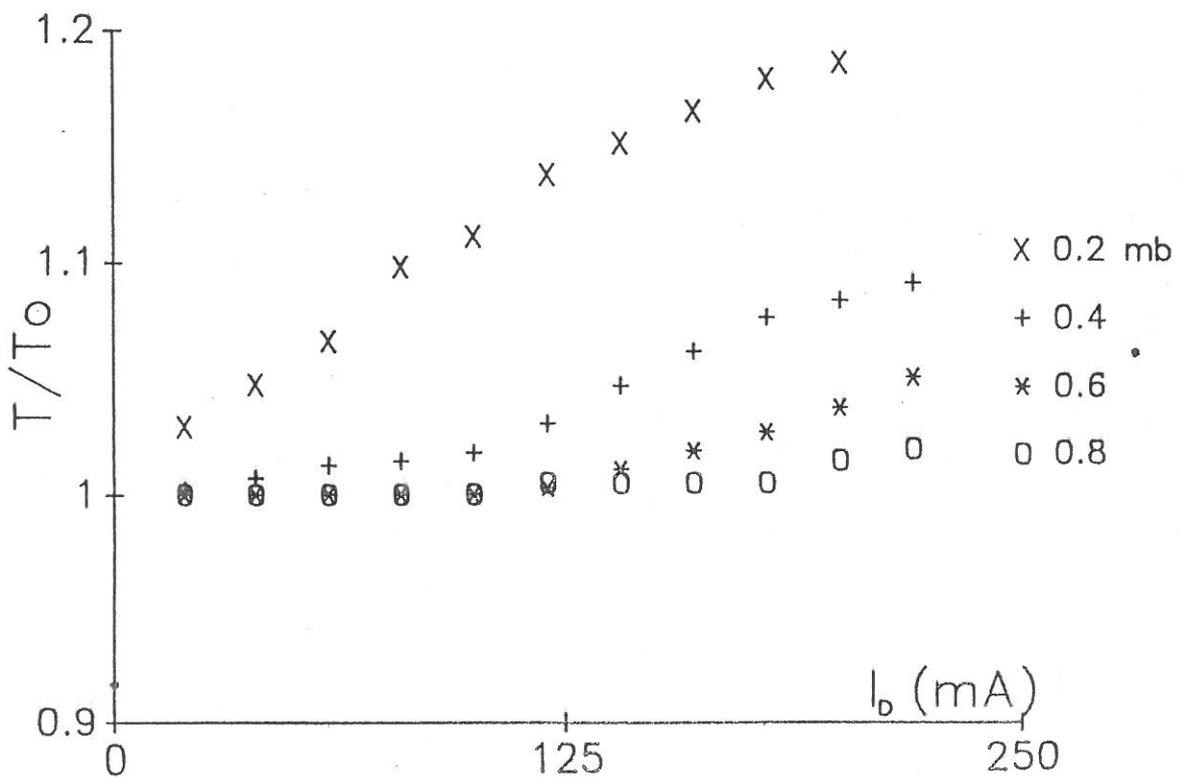


Fig. 17 : Variation de la température dans la post-décharge



ses, celle obtenue pour  $p_{\infty}$  qui correspond à une pression d' $O_2$  maximum, de l'ordre de 100 mbar.

Le choix du zéro d'intensité comme origine (zéro électrique), obtenu en fermant l'entrée du monochromateur, ne tiendrait pas compte de la lumière parasite due à la source et induirait des erreurs croissant avec la pression comme le montre la figure (16).

De la figure (16) et de la valeur de  $\sigma_o(\lambda_1)$  du tableau (4), en prenant la pente de la droite obtenue, la longueur effective d'absorption  $L$  peut être déterminée. Elle se trouve pratiquement égale à la longueur géométrique ( $L = 67$  cm).

### II.2.2.3. Correction de température

La décharge décrite au paragraphe ( I.4 ) a une longueur  $l$  qui augmente quand  $p$  diminue ou quand  $I_D$  augmente. Ainsi la distance entre la décharge et la zone de mesure, et par suite la température moyenne,  $T$ , dans cette zone, varie suivant les conditions de la décharge. Pour estimer l'ordre de grandeur de cet effet, nous avons comparé les valeurs de l'intensité transmise mesurées avant d'allumer le plasma et juste après l'avoir éteint, soit respectivement  $I_{01}$  et  $I_{02}$ .

On peut écrire :

$$I_{01} = I_{\infty} e^{-N_{01} \sigma_o L} \quad I_{02} = I_{\infty} e^{-N_{02} \sigma_o L}$$

d'où

$$\ln \frac{I_{02}}{I_{01}} = (N_{01} - N_{02}) \sigma_o L \quad (10)$$

avec  $N_{01} \text{ (cm}^3\text{)} = 2,69 \cdot 10^{19} p \text{ (bar)}$  et  $\frac{N_{01}}{N_{02}} = \frac{T}{300}$ .

On en déduit :

$$\frac{300}{T} = 1 - \frac{3,7 \cdot 10^{18}}{\sigma_o L p} \cdot \ln \frac{I_{02}}{I_{01}} \quad (11)$$

La figure (17) présente les variations de température obtenues pour différentes conditions de décharge avec  $\lambda = 134$  nm. Elle montre, comme cela était prévu, que la température dans la post-décharge augmente quand  $I_D$  augmente et  $p$  diminue.

#### II.2.2.4. Test de validité des sections efficaces

Le diagnostic étant étroitement dépendant de la valeur des sections efficaces  $\sigma_*$ , nous avons cherché à tester, au moins en valeur relative, la validité des mesures d'Ogawa et Ogawa, dans la région des longueurs d'onde proches de 128 nm. Pour cela nous avons d'abord mesuré, pour une post-décharge donnée  $N_a$  et  $N_*$  par la méthode à deux longueurs d'onde ( $\lambda_1 = 128,6$  nm,  $\lambda_2 = 134$  nm). Ensuite nous avons fait varier  $\lambda_1$  autour de sa valeur précédente. L'équation (6) et l'absorption en fonction de  $\lambda_1$  nous permettent d'obtenir :

$$\sigma_*(\lambda_1) = \frac{1}{N_*L} \left[ \frac{\sigma_o(\lambda_1)}{\sigma_o(\lambda_2)} \cdot \ln \left( \frac{I}{I_o} \right)_{\lambda_2} - \ln \left( \frac{I}{I_o} \right)_{\lambda_1} \right] \quad (12)$$

La courbe  $\sigma_*(\lambda)$  peut donc être obtenue en valeur relative. La figure (18) présente cette courbe, normalisée à la valeur du maximum de la courbe donnée par Ogawa. La correspondance entre les deux courbes est satisfaisante.

### II.3. Méthode directe de mesure de [O]

#### II.3.1. Principe

Cette méthode, décrite par Mitchel et Zemansky (1971) permet de déterminer la densité de l'oxygène atomique dans son état fondamental en mesurant l'absorption sur la raie de résonance  $^3S \longrightarrow ^3P$  à 130 nm. Cette raie est un triplet contenant les raies 130,2 ; 130,5 et 130,6 nm. Le gaz utilisé dans la source VUV est alors l'oxygène.

L'absorption est définie par :

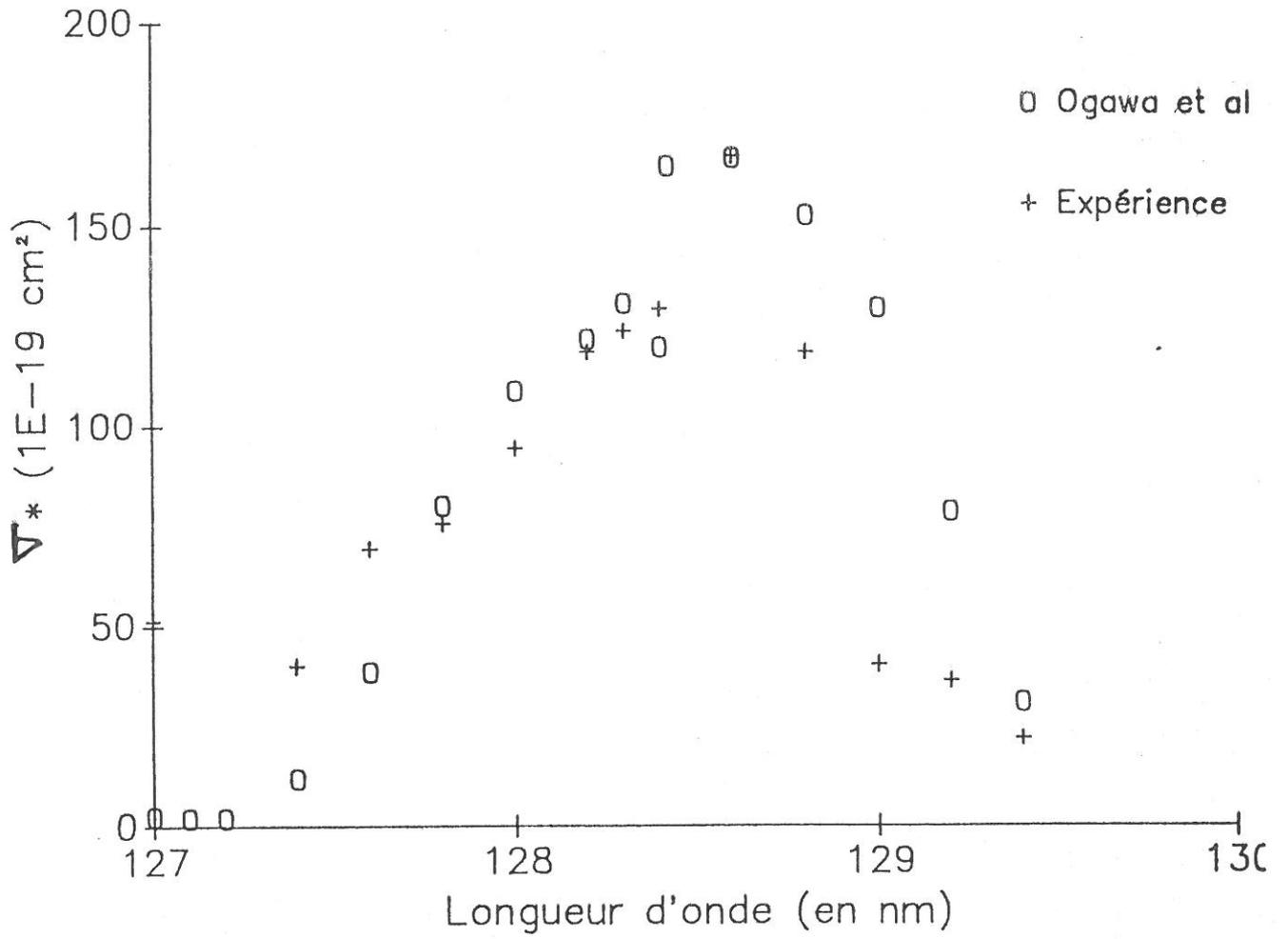


Fig. 18 : Vérification de la section efficace relative autour de 128 nm pour l'oxygène singulet



$$A = 1 - \frac{\text{intensité transmise}}{\text{intensité incidente}} \quad (13)$$

Soient  $I_{\infty}(\lambda)$ ,  $I_0(\lambda)$  et  $I(\lambda)$  les intensités transmises à travers la post-décharge respectivement sans gaz, avec gaz et avec plasma, pour une lumière incidente monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$ . Pour nous affranchir de l'absorption due à l'oxygène moléculaire  $O_2(X^3\Sigma)$  (densité  $N_0$ ), nous prenons comme référence  $I_0(\lambda)$  qui s'écrit :

$$I_0(\lambda) = I_{\infty}(\lambda) e^{-\sigma_0 N_0 L} \quad (14)$$

où  $\sigma_0$  est la s.e d'absorption de  $O_2(X^3\Sigma)$ , à peu près indépendante de  $\lambda$  dans la région d'étude, et  $L$  la longueur d'absorption.

L'absorption, strictement due à O, est donc liée au rapport  $I(\lambda)/I_0(\lambda)$

$$\text{avec } I(\lambda) = I_0(\lambda) e^{-K(\lambda)L} \quad (15)$$

Dans cette relation,  $K(\lambda)$  est le coefficient d'absorption atomique.

### II.3.2. Coefficient d'absorption atomique

Le coefficient d'absorption est de la forme :

$$K(\lambda) = K_0 P(\lambda) .$$

où  $K_0 = K(\lambda_0)$  est le coefficient d'absorption au centre de la raie.

Il dépend de la concentration des atomes  $N_a$  et de leur température. Par exemple à 130,2 nm ( $\lambda_{01}$ )

$$K_{01} = 2,9 \cdot 10^{-16} \cdot \frac{N_a \text{ (m}^{-3}\text{)}}{T(K)} \quad (16)$$

$P(\lambda)$  est le profil de la raie d'absorption principalement lié à sa largeur naturelle et à sa largeur Doppler.

#### II.3.2.1. Largeur naturelle : $\Delta\lambda_N$

Elle est due au fait que la durée de vie  $\tau$  de l'état excité est

finie. Elle s'écrit :

$$\Delta\lambda_N = \frac{\lambda_0^2}{\pi c \tau} \quad (17)$$

Si seul l'élargissement naturel était à prendre en compte, le profil de la raie serait une lorentzienne :

$$P_N(\lambda) = \frac{1}{1 + \left( \frac{2(\lambda - \lambda_0)}{\Delta\lambda_N} \right)^2}$$

### II.3.2.2. Largeur Doppler : $\Delta\lambda_D$

Les atomes de masse  $M$  ont un mouvement d'agitation thermique caractérisée par une température  $T$ . L'élargissement correspondant est :

$$\Delta\lambda_D = 7,16 \cdot 10^{-16} \lambda_0 (\text{\AA}) \sqrt{\frac{T(^{\circ}\text{K})}{M(\text{kg})}} \quad (18)$$

Si seul l'élargissement Doppler était important, le profil de la raie serait une gaussienne

$$P_D(\lambda) = \exp \left[ - \left( \frac{2 \ln 2 (\lambda - \lambda_0)}{\Delta\lambda_D} \right)^2 \right]$$

Dans notre travail, nous avons sélectionné la raie 130,2 nm, la plus peuplée, pour laquelle  $\Delta\lambda_{D1}$  à 300 K et  $\Delta\lambda_{N1}$  ( $\tau = 1,8 \cdot 10^{-9}$  s) sont du même ordre de grandeur

$$\Delta\lambda_{D1} = 4 \cdot 10^{-3} \text{\AA}$$

$$\Delta\lambda_{N1} = 10^{-4} \text{\AA}$$

Le profil de la raie d'absorption est le produit de convolution du profil gaussien et du profil lorentzien : c'est le profil de Voigt donné par :

$$P(\lambda) = \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-y} dy}{a^2 + (W-y)^2}$$

avec :

$$a = \frac{\Delta\lambda_N}{\Delta\lambda_D} \sqrt{\ln 2}$$

$$W = \frac{2(\lambda - \lambda_0)}{\Delta\lambda_D} \sqrt{\ln 2}$$

### II.3.3. Fonction d'appareil

L'intensité effective mesurée en sortie de post-décharge dépend aussi de la fonction d'appareil  $F(\lambda - \lambda_M)$ , mesurée avec un dispositif réglé sur la longueur d'onde  $\lambda_M$ , et qui doit donc être prise en compte dans l'expression (15) qui devient :

$$I(\lambda) = \int I_0(\lambda) \cdot F(\lambda - \lambda_M) e^{-K(\lambda) \cdot L}$$

La mesure de  $F(\lambda - \lambda_M)$  a été effectuée au moyen d'une lampe à vapeur de mercure émettant sur la raie  $\lambda_M = 184,96$  nm (fig. 19). Elle se caractérise par une largeur à mi-hauteur de l'ordre de 0,25 nm.

### II.3.4. Expression de l'absorption A

La fonction d'appareil étant large, la mesure utilisant la source réelle, même si elle est centrée sur la raie 130,2 nm ( $\lambda_M = \lambda_{01}$ ), prend aussi en compte une partie de l'intensité de la raie 130,5 nm ( $\lambda_{02}$ ).

L'absorption A définie par la relation (14) s'identifie donc dans l'expérience à :

$$A = 1 - \frac{\int I_{01}(\lambda) F(\lambda - \lambda_{01}) e^{-K_{01} P_1(\lambda) L} d\lambda + \int I_{02}(\lambda) F(\lambda - \lambda_{01}) e^{-K_{02} P_2(\lambda) L} d\lambda}{\int_{\lambda_1 + \lambda_2} I_0(\lambda) F(\lambda - \lambda_{01}) d\lambda} \quad (19)$$



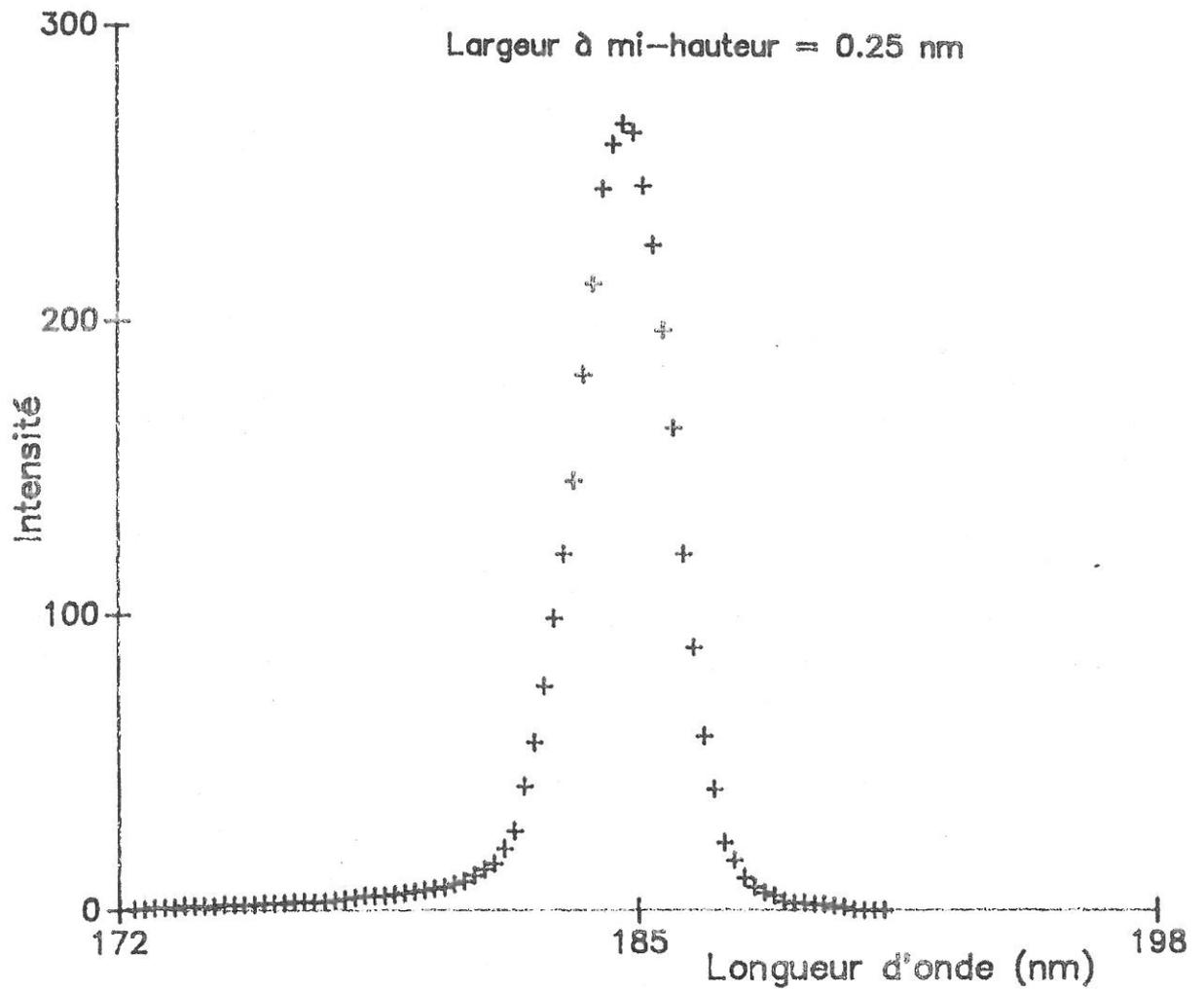


Fig. 19 : Fonction d'appareil mesurée à partir de la raie de Hg à 184.9 nm.



Dans cette relation, les indices 1 et 2 sont respectivement relatifs aux raies 130,2 nm et 130,5 nm.  $I_{0j}$  ( $j=1,2$ ) est l'intensité de la raie  $\lambda_{0j}$  après atténuation par les neutres.

Dans la mesure où la s-e d'absorption par les neutres dépend peu de  $\lambda$  dans la largeur de la fonction d'appareil, A s'écrit encore :

$$A = 1 - \frac{\int I_{001}(\lambda)F(\lambda-\lambda_{01})e^{-K_{01}P_1(\lambda)L}d\lambda + \int I_{002}(\lambda)F(\lambda-\lambda_{01})e^{-K_{02}P_2(\lambda)L}d\lambda}{\int_{\lambda_1+\lambda_2} I_{00}(\lambda)F(\lambda-\lambda_{01})d\lambda} \quad (20)$$

$I_{001}(\lambda)$  et  $I_{002}(\lambda)$  s'identifient donc aux intensités émises par la source sur les raies 130,2 nm et 130,5 nm. Expérimentalement, A est mesuré en comparant l'intensité détectée avec plasma (I) et sans plasma ( $I_0$ ), le système étant centré sur la raie 130,2 nm :

$$A_{\text{exp}} = 1 - \frac{I}{I_0}$$

### II.3.5. Profil des raies incidentes

Les profils des trois raies atomiques de la transition  $^3S \rightarrow ^3P$  ont été mesurés par le spectromètre V.U.V. à haute résolution (10 m de distance focale) de l'observatoire de Meudon par P. Panafieu et al. Les spectres obtenus sont représentés sur les figures (20 a,b,c). En convoluant par la fonction d'appareil précédemment mesurée  $F(\lambda-\lambda_{01})$  le profil des raies d'émission  $\lambda_{01}$  et  $\lambda_{02}$  des figures (20 a,b), on obtient le profil de raie que l'on doit trouver en sortie du dispositif de mesure quand celui-ci est accordé sur  $\lambda_{01}$ . La figure (21 b) montre ce profil et sa comparaison au profil effectif mesuré (profil expérimental). La concordance est satisfaisante.

### II.3.6. Détermination de la densité atomique

Dans la formule (19), les coefficients  $K_{01}$  et  $K_{02}$  étant connus,



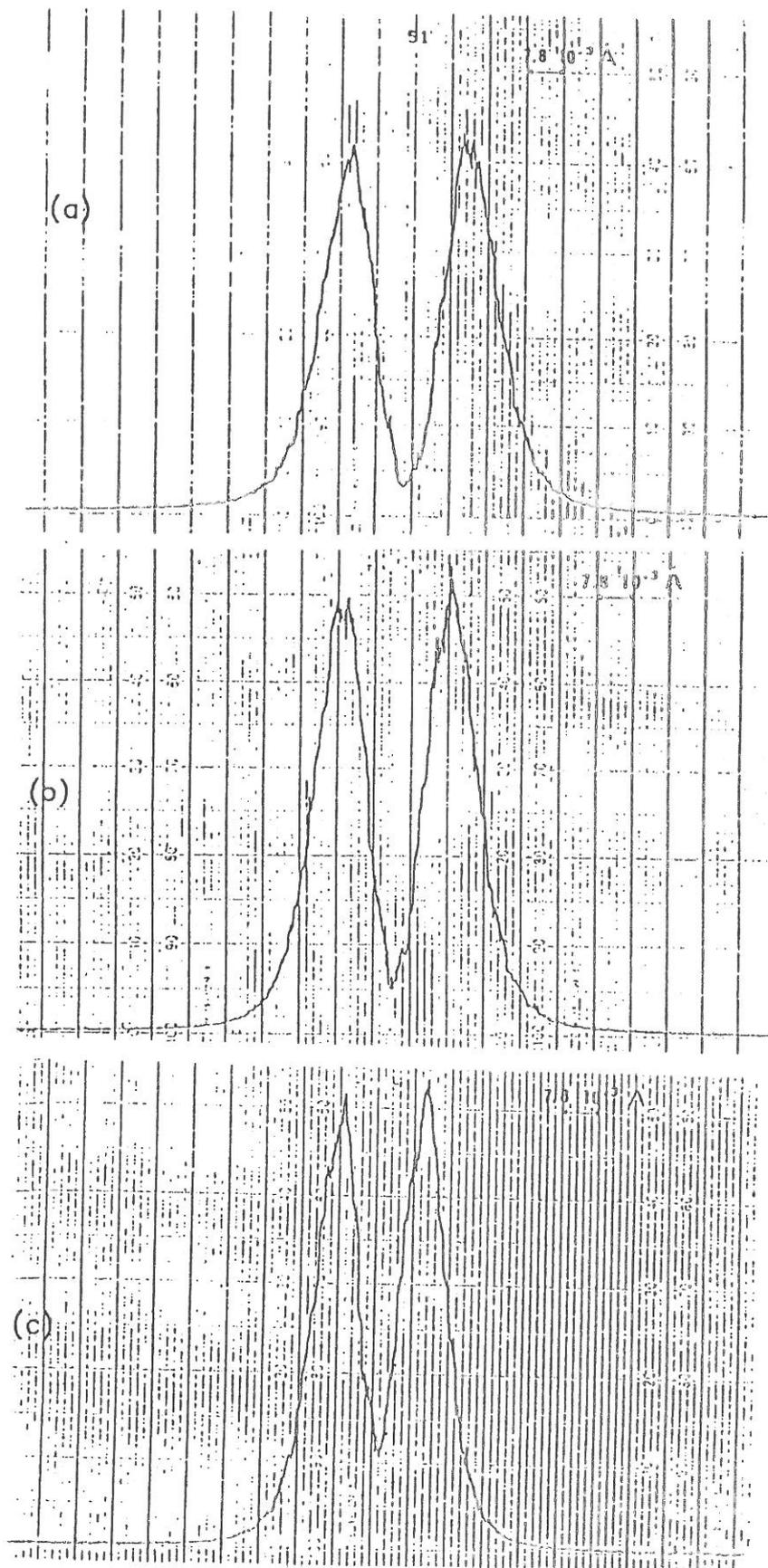


Fig. 20 : Profil des raies 130.2 nm (a), 130.5 nm (b) et 130.6 nm (c)



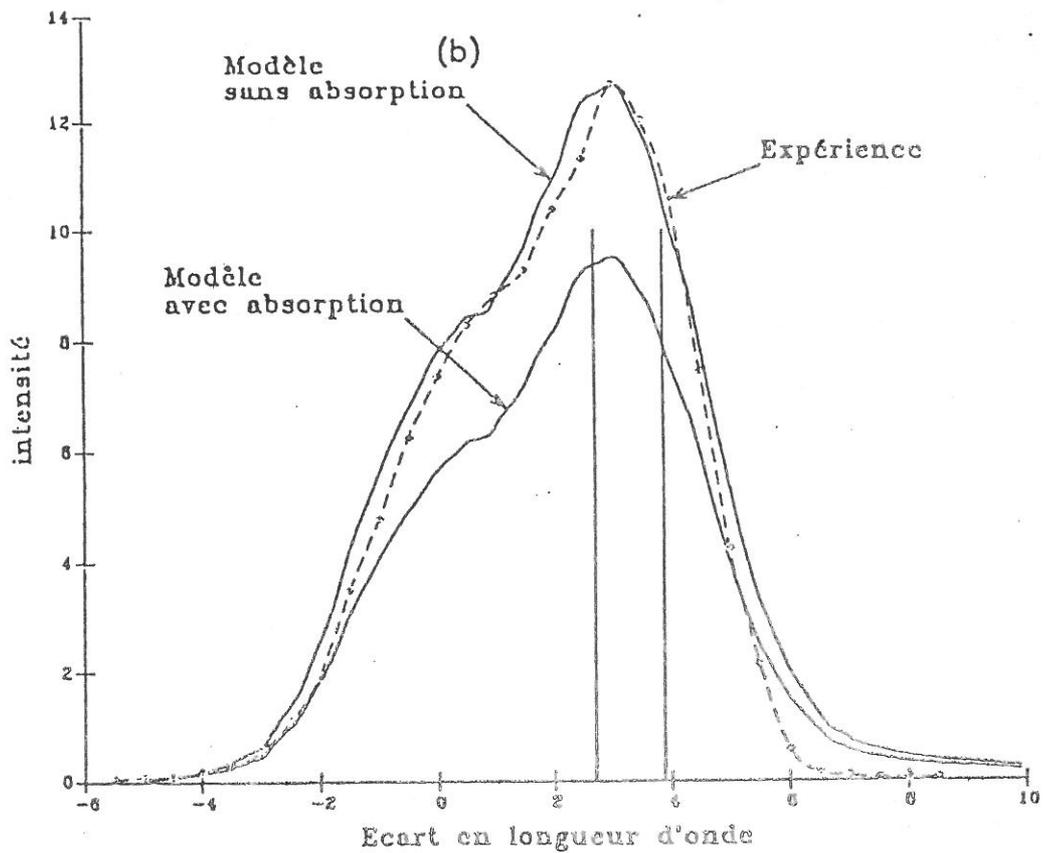
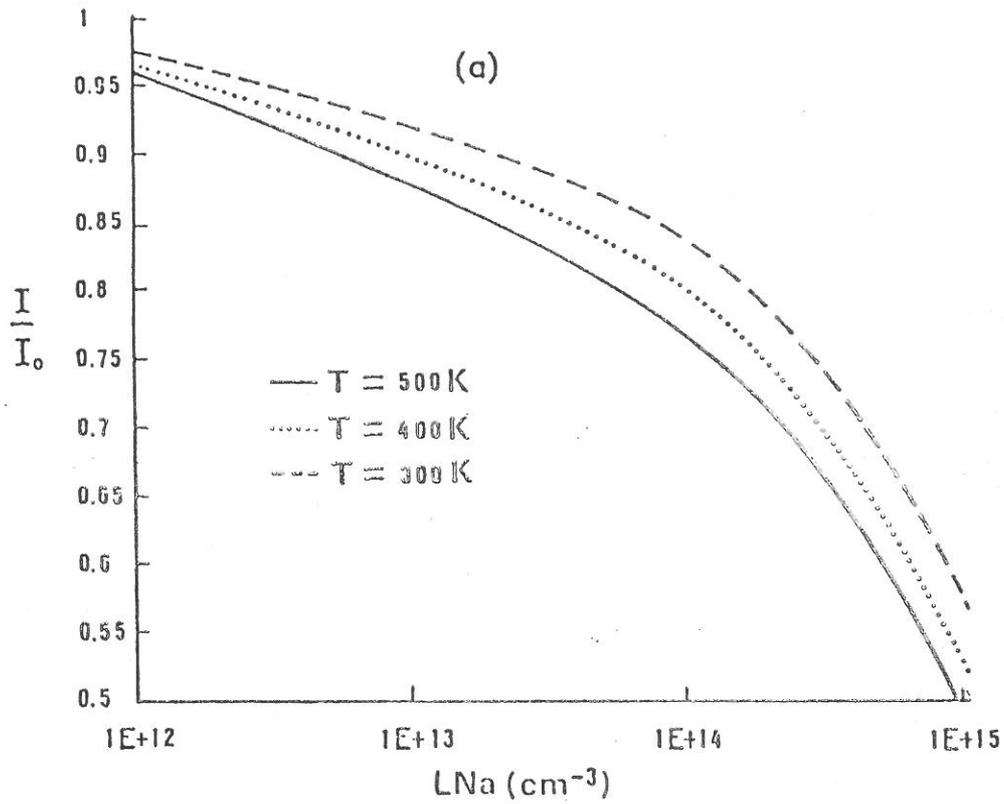


Fig. 21 : (a) Variation du coefficient d'absorption en fonction de  $NaL$   
 (b) Profil de la raie 130.2 nm avec et sans absorption



de même que les profils des raies de la source, le profil des raies d'absorption et la fonction d'appareil,  $N_a$  peut donc être déduit de A par une inversion numérique.

La température T est un paramètre de ce calcul, qui intervient au travers de  $K_{oj}$  et de  $P_j(\lambda)$ .

Un programme de calcul, mis au point par G. Gousset, nous donne directement l'absorption en fonction de la densité atomique du niveau  $^3P$ , soit  $N_a$ .

Nous avons préféré représenter le rapport  $I/I_0$  en fonction de  $N_a$  puisque c'est ce rapport que nous mesurons expérimentalement. La figure (21 a) présente les courbes donnant  $I/I_0$  pour  $L = 53$  cm et pour trois valeurs de la température T.

L'effet de l'incertitude sur T est atténué si l'on s'intéresse au rapport  $N_a/N_0$ .

Une sous-estimation de la valeur de T conduit en effet (cf. fig. 21 a) à une valeur trop grande pour  $N_a$  mais également à une valeur trop grande de  $N_0$ .

Dans le cas de notre expérience, on estime que suivant que T est choisie égale à 300 ou 400 K, l'incertitude relative  $\Delta(N_a/N_0)/(N_a/N_0)$  est négligeable à 0,9 mbar et inférieure à 20 % pour  $p = 0,3$  mbar. Ainsi les résultats qui seront présentés plus loin ont été déterminés pour  $T = 400$  K, une valeur en accord raisonnable avec les valeurs moyennes de T mesurées dans la post-décharge (cf. fig. 17).

### III. RESULTATS DES MESURES DES CONCENTRATIONS DES ATOMES ET DES MOLECULES METASTABLES

#### III.1. Mesure de la concentration $O_2(^1\Delta)$

Les mesures de  $[O_2(^1\Delta)] = N_a$  ont été faites selon la méthode à deux longueurs d'ondes exposée précédemment pour différentes conditions de décharge.

Les figures (22 a,b) présentent les variations de  $N_a/N_0$  en



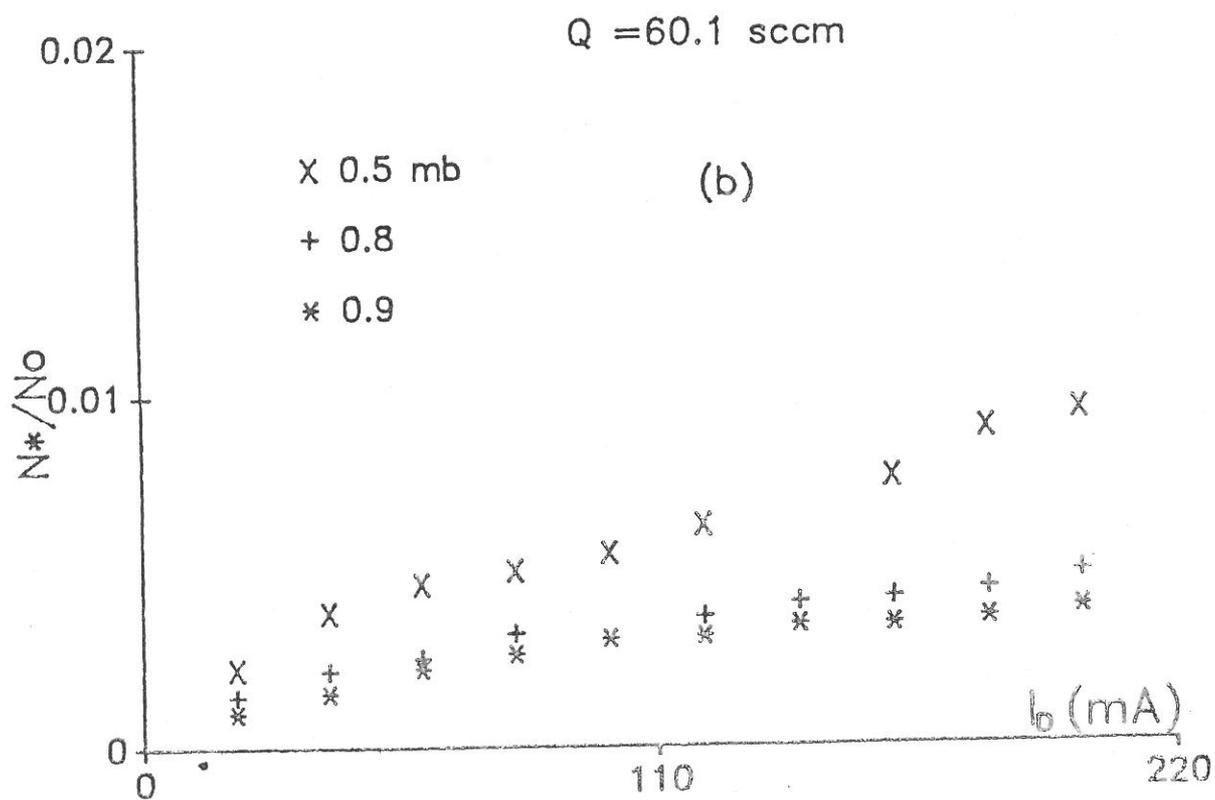
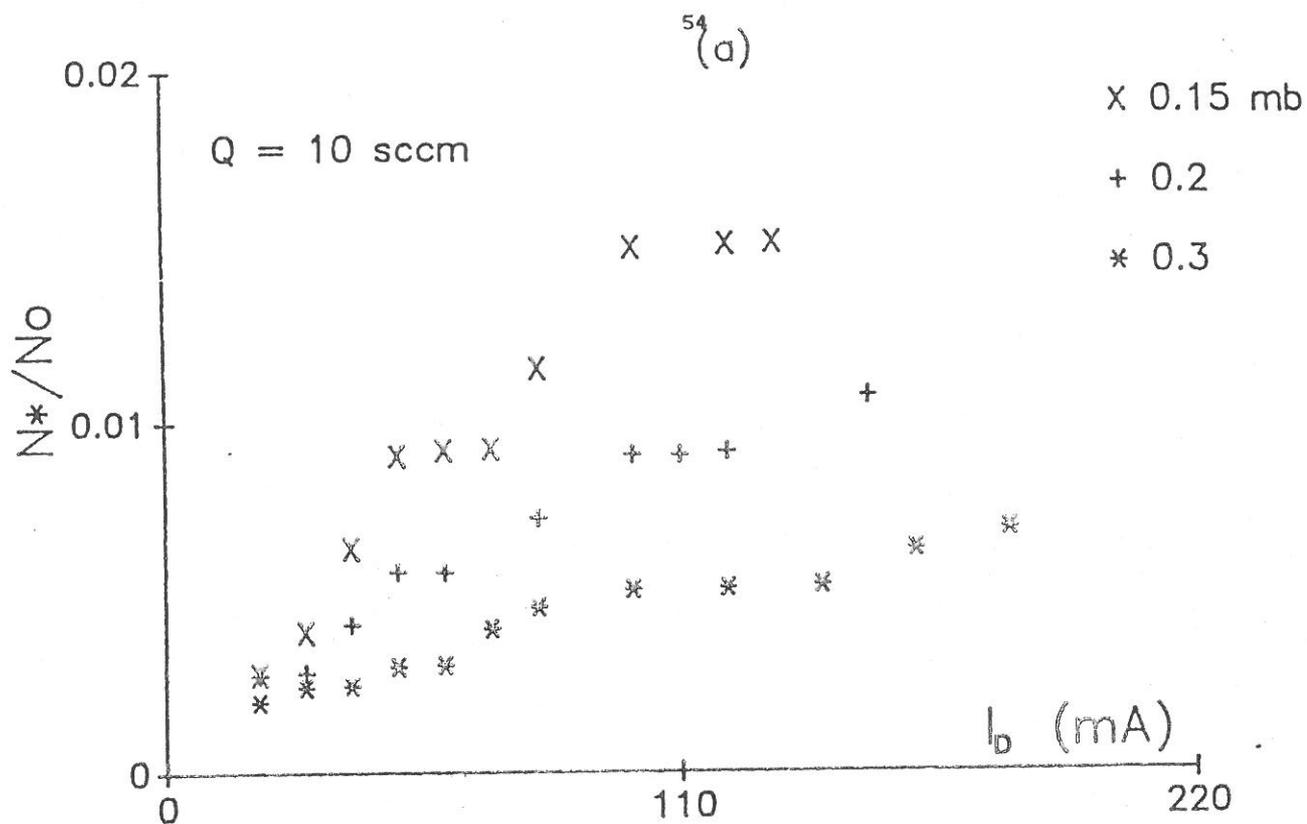


Fig. 22 : Concentration relative de l'oxygène singulet par la méthode à deux longueurs d'onde



fonction du courant de décharge  $I_D$  pour différentes valeurs de la pression  $p$  et du débit  $Q$ .

Ce rapport augmente avec  $I_D$  à pression donnée et diminue avec  $p$  à courant donné. Dans toute la gamme des paramètres de travail, il reste de l'ordre de 1 %, soit une valeur dix fois plus petite que celle trouvée dans la colonne positive d'une décharge continue dans les mêmes conditions (P. Panafieu (1986)).

### III.2. MESURES DE LA CONCENTRATION EN O

#### III.2.1. Méthode indirecte

La mesure de  $[O_2(^1\Delta)] = N_*$  est faite simultanément à celle de  $[O] = N_a$ .

Les rapports  $N_a/N_o$  ainsi obtenus sont portés sur les figures (23 a,b). Ils apparaissent du même ordre de grandeur que ceux mesurés dans la colonne positive (P. Panafieu) c'est-à-dire atteignant les 8 % pour les courants les plus élevés ( $I_D \sim 180$  mA).

Pour des pressions  $p \leq 0,5$  mbar, le rapport  $N_a/N_o$  varie linéairement avec  $I_D$  (fig. 23 a). En revanche pour  $p \gtrsim 0,5$  mbar, il varie quadratiquement avec  $I_D$  (fig. 23 b).

Comme dans le cas du rapport  $N_*/N_o$ , on remarque qu'à  $I_D$  fixé,  $N_a/N_o$  augmente quand  $p$  diminue, ce qui revient à dire quand  $V_D$  augmente. La tension apparaît donc comme un paramètre important. Ceci est confirmé par le fait que l'on peut regrouper sur une même courbe de variation, en fonction de la seule variable  $V_D$

- les rapports  $N_a/N_o$  pour  $p > 0,5$  mbar (fig. 24 a,b)
- les rapports  $N_a/N_o^2$  pour  $p < 0,5$  mbar (fig. 25 a,b).



(a)

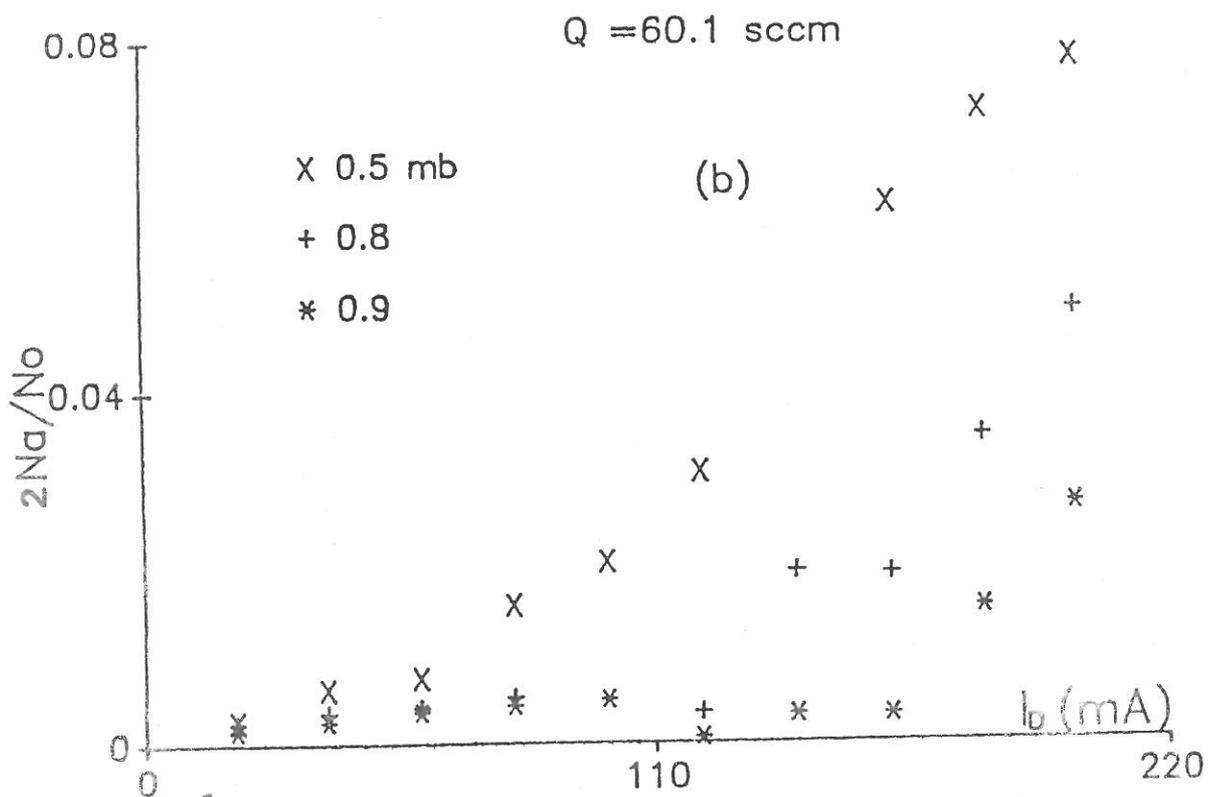
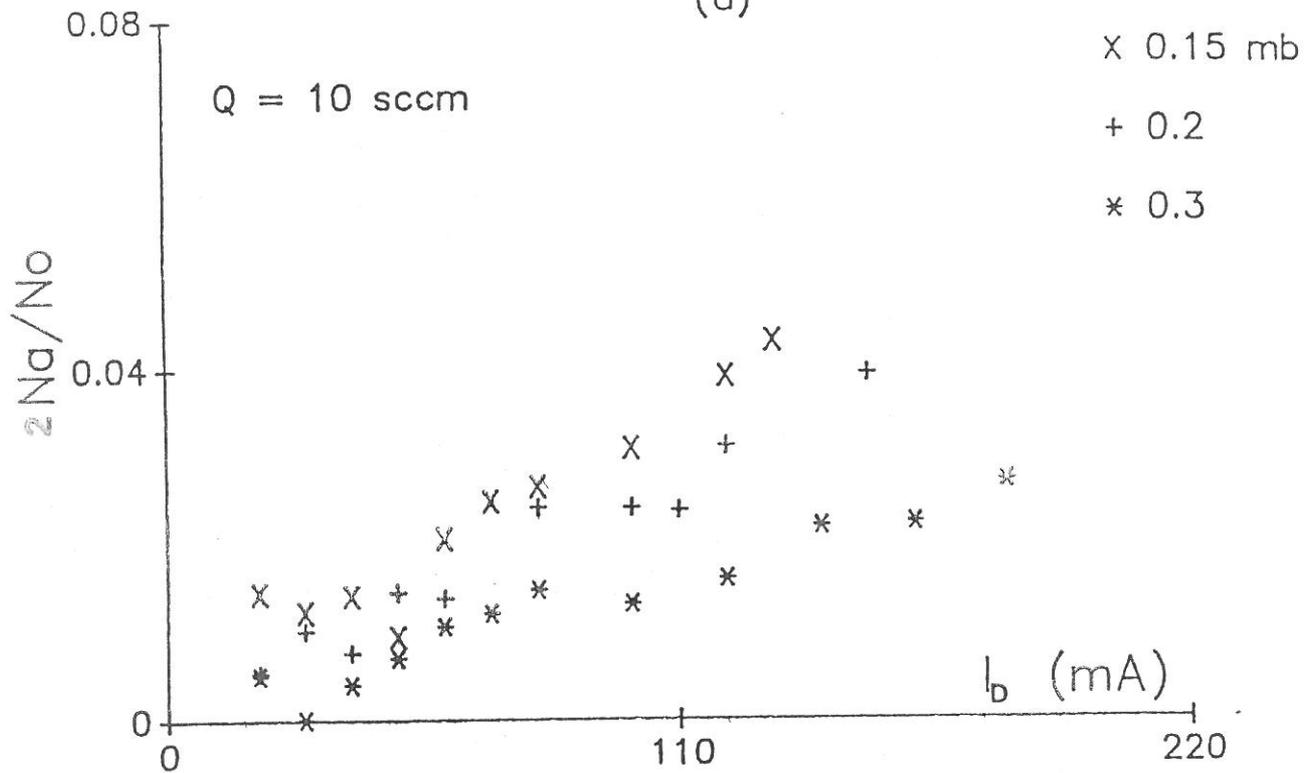


Fig. 23 : Concentration relative de l'oxygène atomique par la méthode à deux longueurs d'onde



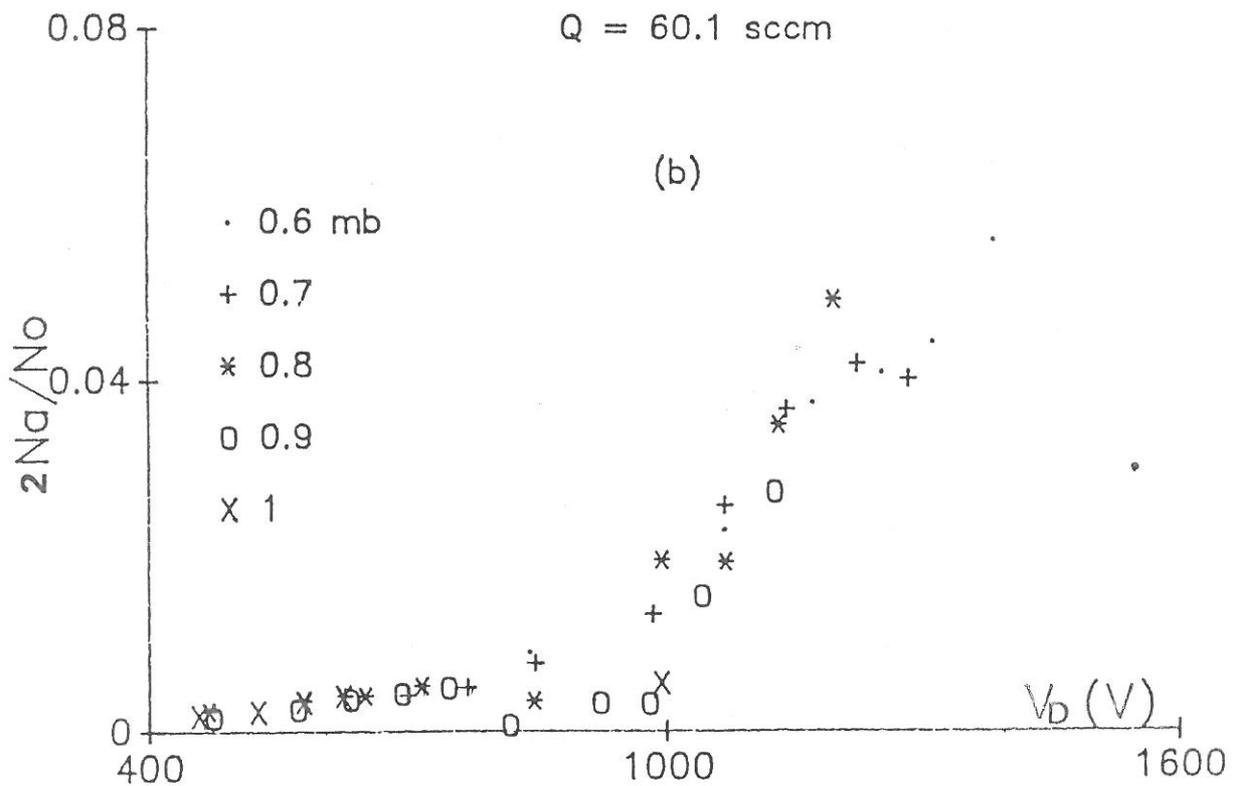
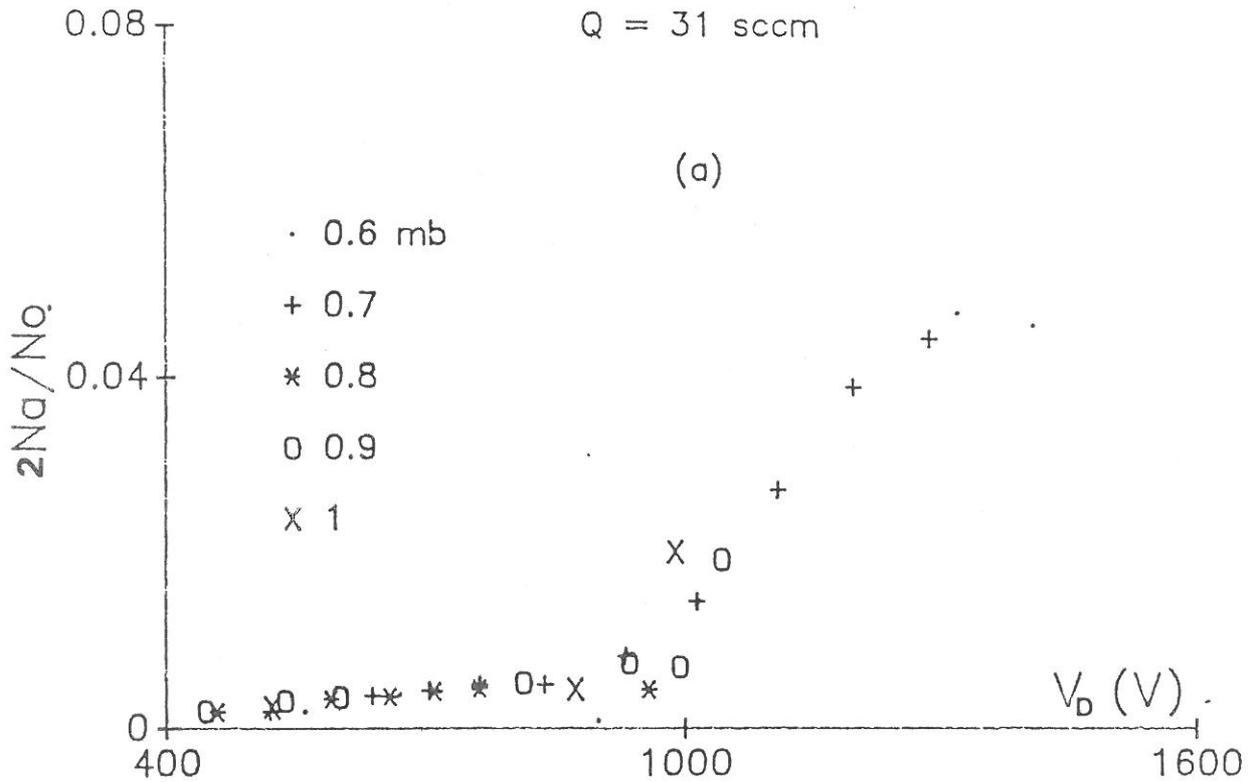


Fig. 24 : Concentration relative de l'oxygène atomique par la méthode à deux longueurs d'onde en fonction de la tension pour deux debits différents



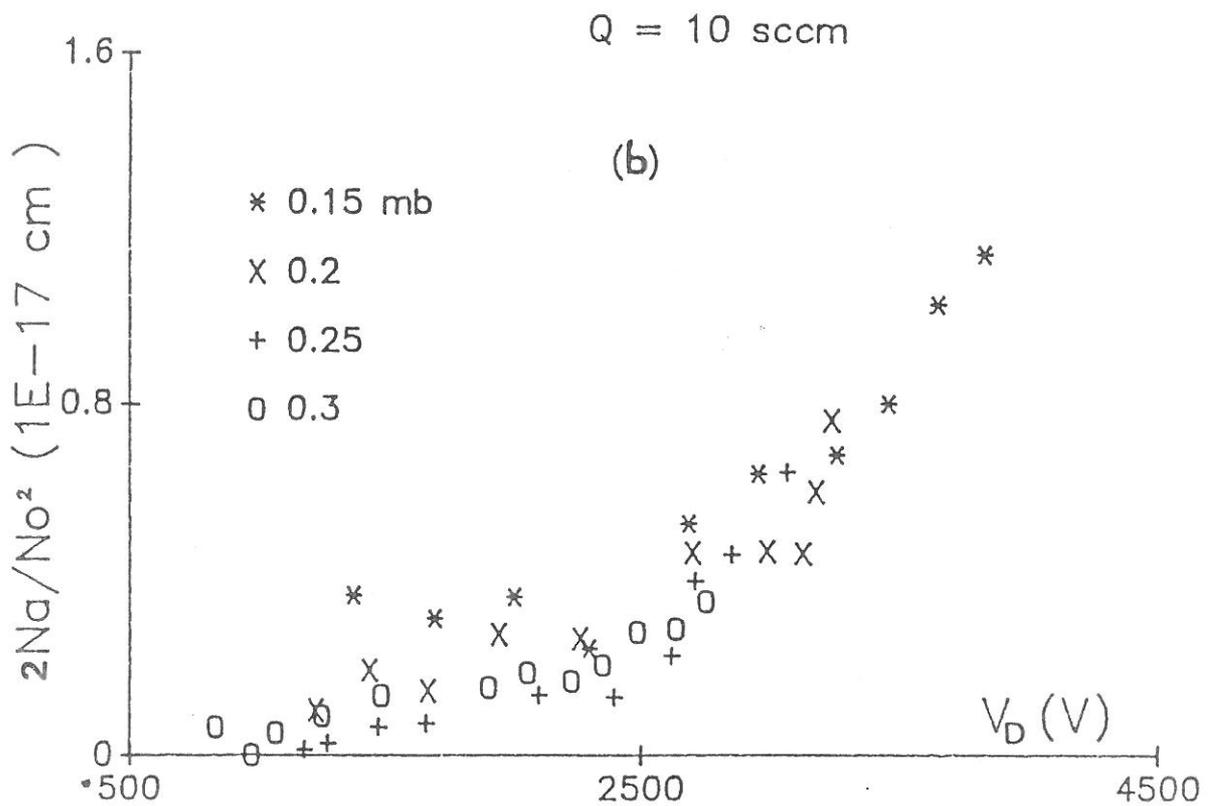
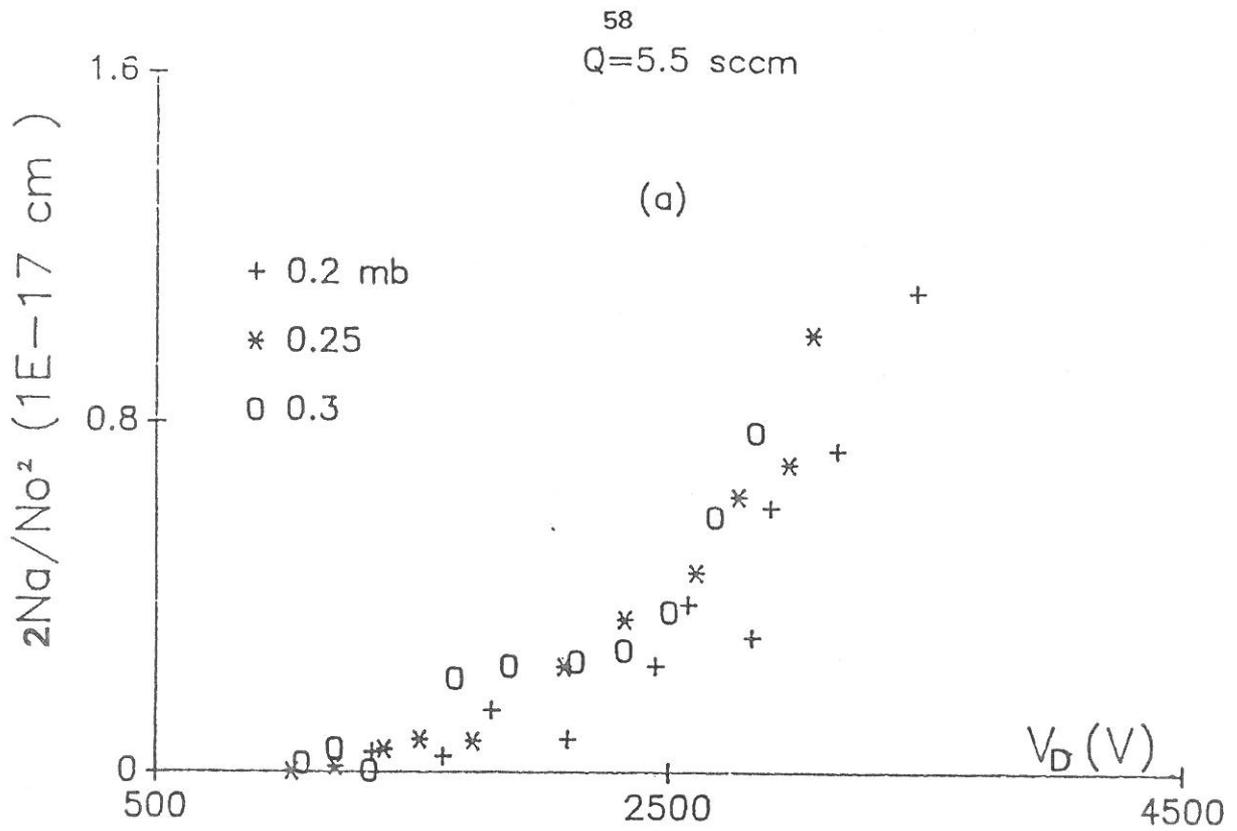


Fig. 25 : Variations de  $\text{Na}/\text{No}^2$  en fonction de la tension par la méthode à deux longueurs d'onde à deux débits différents



### III.2.2. Méthode directe

Les figures (26 a,b) représentent les variations de la concentration relative  $N_a/N_o$  obtenue par la méthode d'absorption sur la raie de résonance en fonction de  $I_D$ . Elles montrent que  $N_a/N_o$  augmente bien avec  $I_D$  à  $p$  fixé et diminue avec  $p$  à  $I_D$  fixé comme précédemment, mais selon des lois différentes.

Cette différence apparaît mieux encore sur les figures (27 a,b) où se regroupent pratiquement en une seule courbe les lois de variation de  $N_a/N_o$  en fonction de la puissance  $V_D I_D$  injectée dans le plasma. La figure (28) présente de manière plus précise la diminution de  $N_a/N_o$  lorsque  $p$  croît, à courant fixé

### III.3. DISCUSSION DES RESULTATS

Nous avons montré dans le chapitre (II 1) que la spécificité du plasma de LN est la présence, à l'entrée de celle-ci, d'un faisceau d'électrons rapides de densité  $n_{fo}$  et de vitesse  $v_{fo}$  telles que

$$n_{fo} v_{fo} = I_D / e S \quad (21)$$

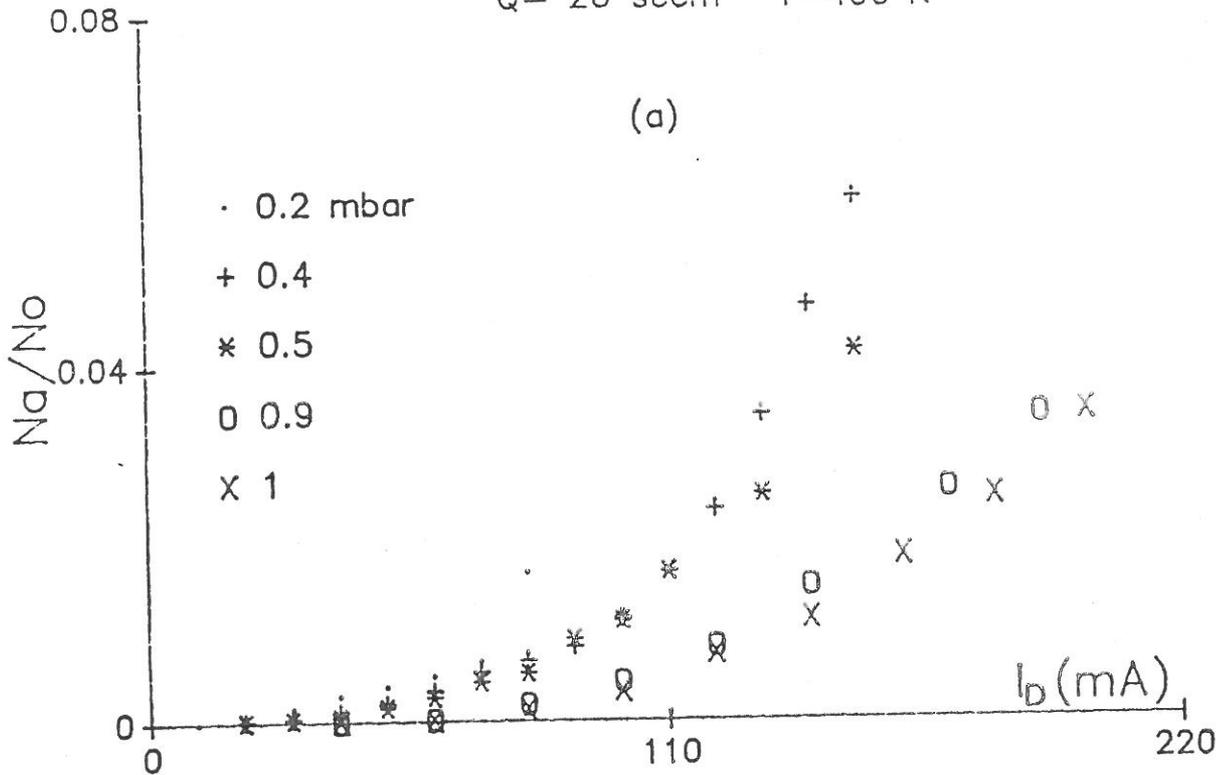
où  $e$  est la charge de l'électron,  $S$  la section du tube et  $I_D$  le courant de décharge.

Ce faisceau joue un rôle prépondérant dans l'ionisation : on s'attend donc à ce qu'il en soit de même dans les processus de formation des atomes ou des molécules métastables. Comme dans l'ionisation, un tel effet est renforcé par les cascades successives de réactions des électrons secondaires. Ceci peut être pris en compte en multipliant la s.e de réaction,  $\sigma_r$  par un coefficient  $\xi_r$  qui doit être du même ordre de grandeur que le rapport  $I_1/I_2$  de la figure (12) où  $I_1$  et  $I_2$  sont les termes source d'ionisation dus respectivement aux électrons secondaires et aux électrons du faisceau.

Typiquement,  $\xi_r$  est de l'ordre de 5 quand on intègre cet effet sur la longueur de la décharge et si la pression est assez élevée pour



Q = 20 sccm T = 400 K



Q = 40 sccm T = 400 K

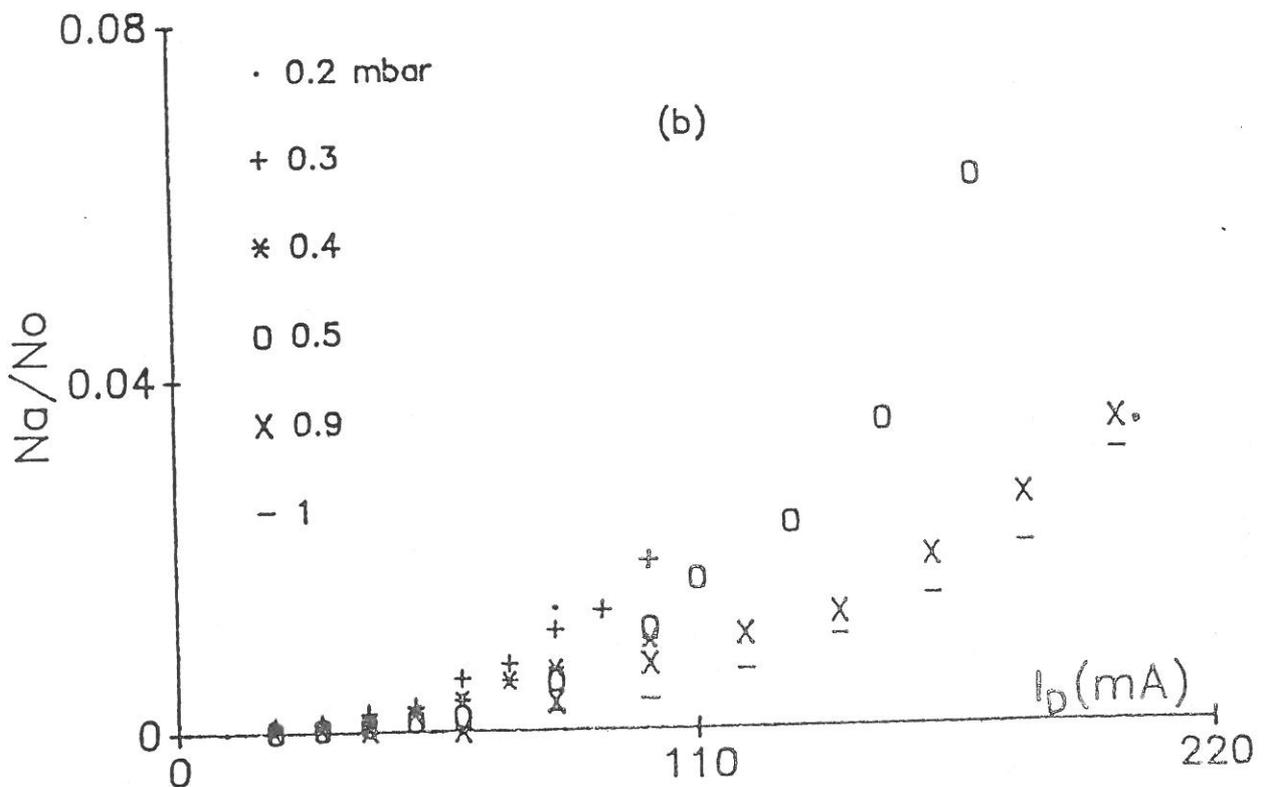


Fig. 26 : Concentration relative de l'oxygène atomique par la méthode directe pour  $L=67$  cm en fonction du courant pour deux débits différents



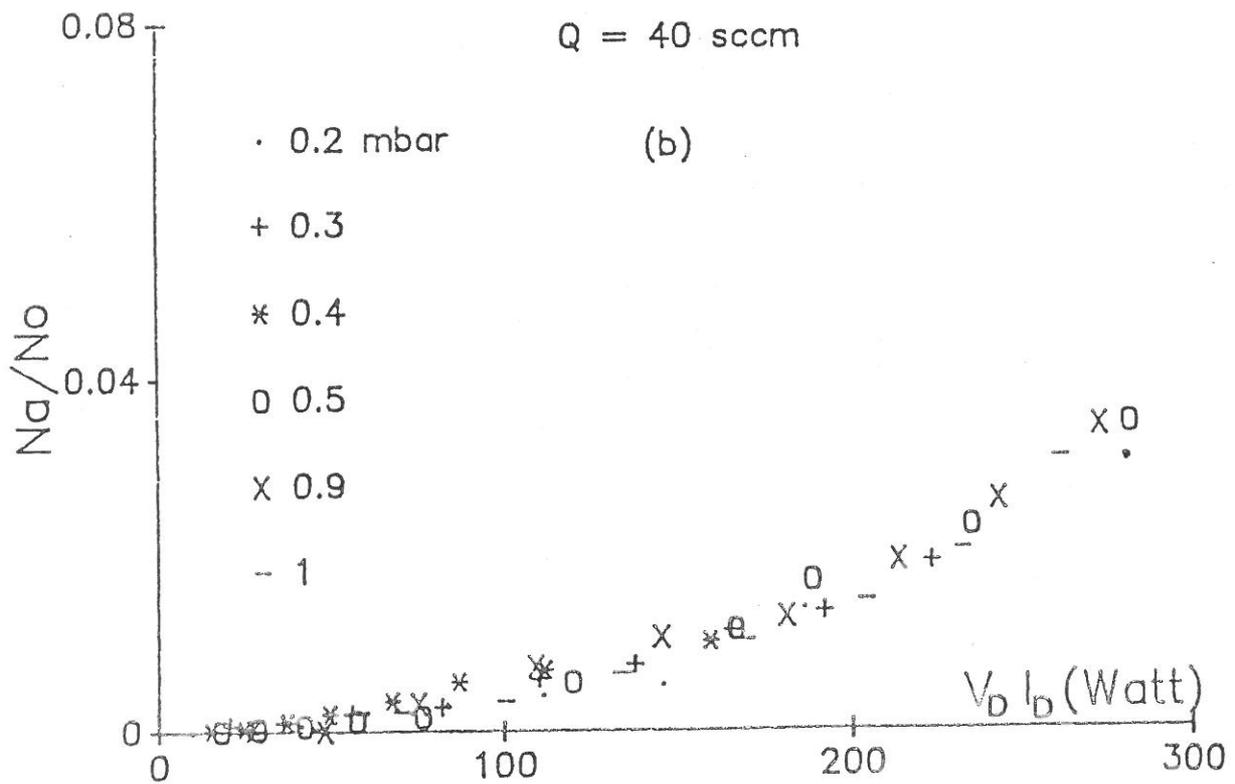
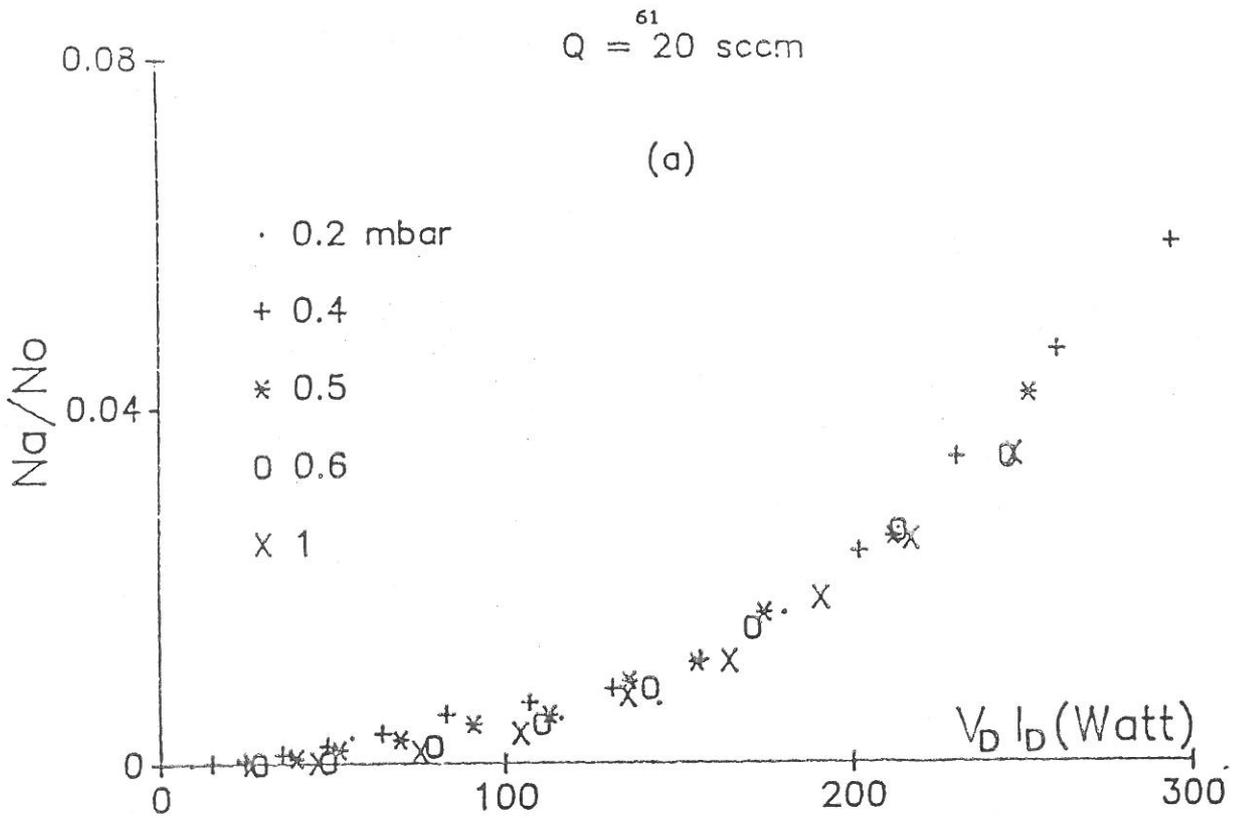


Fig. 27 : Concentration relative de l'oxygène atomique par la méthode directe pour  $L=67 \text{ cm}$  en fonction de la puissance pour deux débits différents



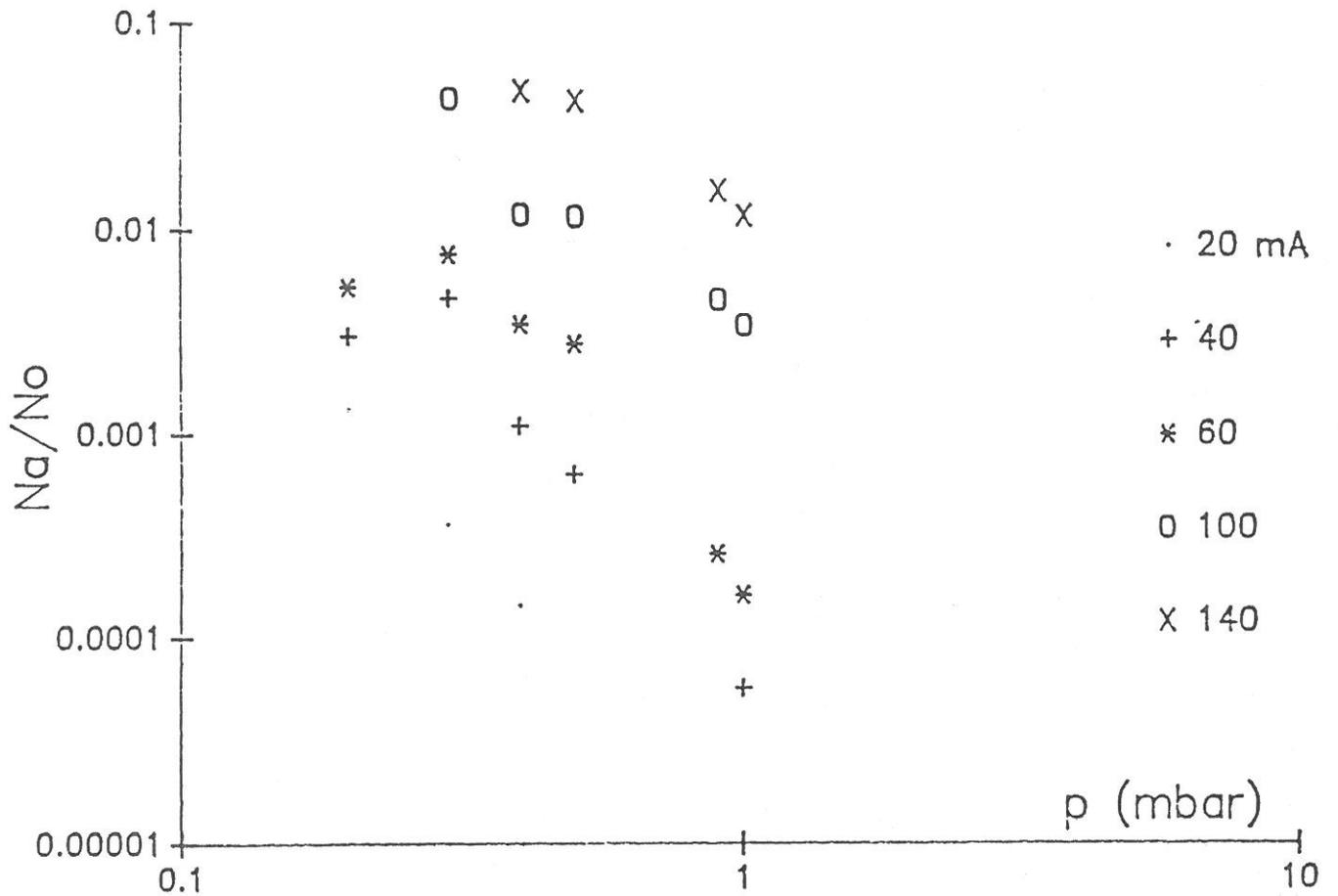


Fig. 28 : Variation de la concentration relative de l'oxygène atomique en fonction de la pression par la méthode directe pour  $Q=20$  sccm et  $L=67$  cm



que l'effet de diffusion radiale soit négligeable. Dans la limite des faibles pressions ( $p < 0,2$  mbar) où la diffusion devient dominante,  $\xi_r \approx 1$ . En utilisant les s.e de réaction,  $\sigma_r$ , connues dans la littérature et les valeurs des paramètres du plasma,  $n_o$ ,  $T_e$ , données au paragraphe (II.7), nous proposons le bilan suivant pour la création et la perte des espèces étudiées dans la décharge.

### III.3.1. Bilan de $O_2(^1\Delta)$

L'oxygène singulet,  $O_2(^1\Delta)$ , est produit par les électrons rapides (de s.e.  $\sigma_1$ ) suivant la réaction :



et il est perdu par la réaction inverse avec les électrons du plasma, avec un taux de réaction  $\rho(T_e)$ .

$\sigma_1$  et  $\rho(T_e)$  sont donnés par (Fournier et al. (1982) ; Eliasson (1983)) :

$$\sigma_1 (eV_D) \approx \left[ 6 \cdot 10^{-20} / V_D^{0,75} (kV) \right] \text{ cm}^2 \quad (23)$$

$$\rho(0,15 \text{ eV}) \approx 1,8 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad (24)$$

En écrivant le bilan création-perte à l'état stationnaire et en utilisant la relation (21), nous déduisons la formule suivante :

$$(N_*/N_o)_D = 3 \cdot 10^8 \xi_1 I_D (A) / \left( n_o (\text{cm}^{-3}) \cdot V_D^{0,75} (kV) \right) \quad (25)$$

Cette valeur de  $(N_*/N_o)_D$  estimée dans la décharge peut être assimilée à la valeur mesurée dans la post-décharge  $N_*/N_o$ .

En effet les pertes en volume prises en compte dans la décharge n'existent plus dans le tube d'absorption et, au cours du transport, les pertes aux parois sont négligeables pour cette espèce.

On admettra donc que  $(N_*/N_o)_D \approx N_*/N_o$ . Les figures (29 a, b) présentent l'évolution du rapport  $N_*/N_o$  en fonction de  $I_D/p \cdot V_D^{0,75}$  pour différentes valeurs de la pression  $p$ . Elles mettent en évidence une loi



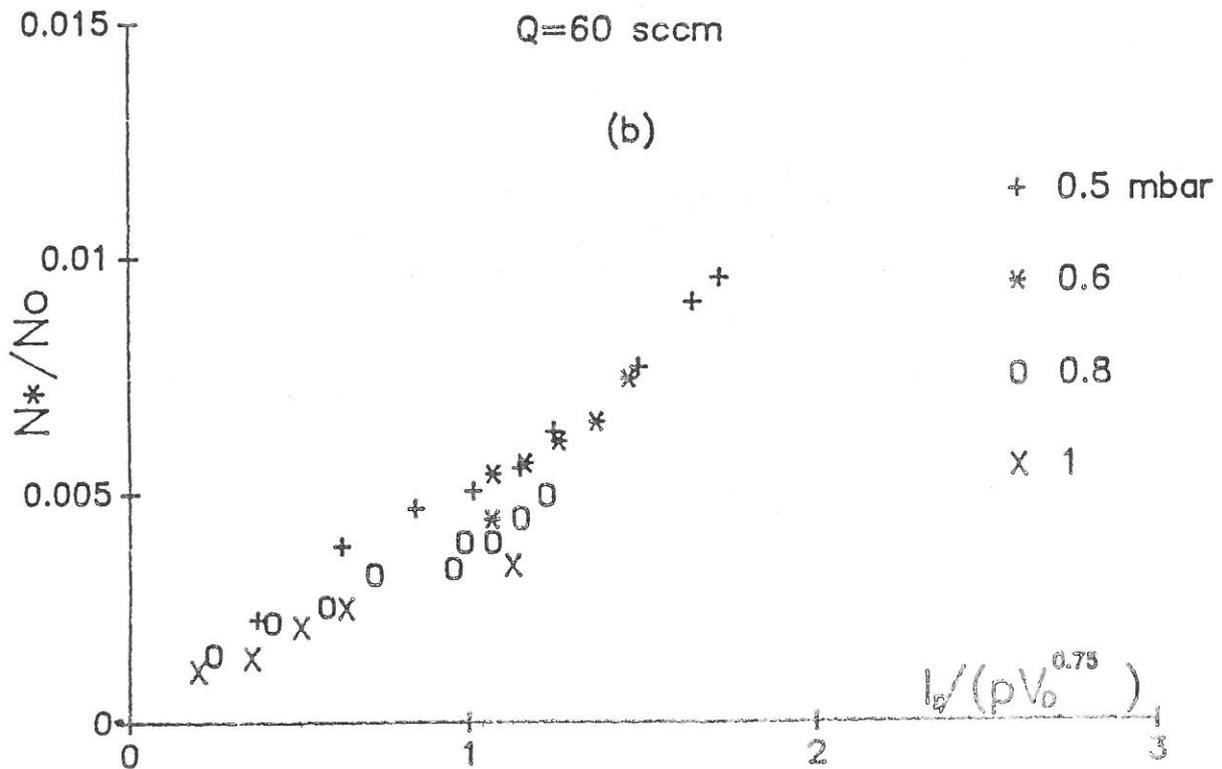
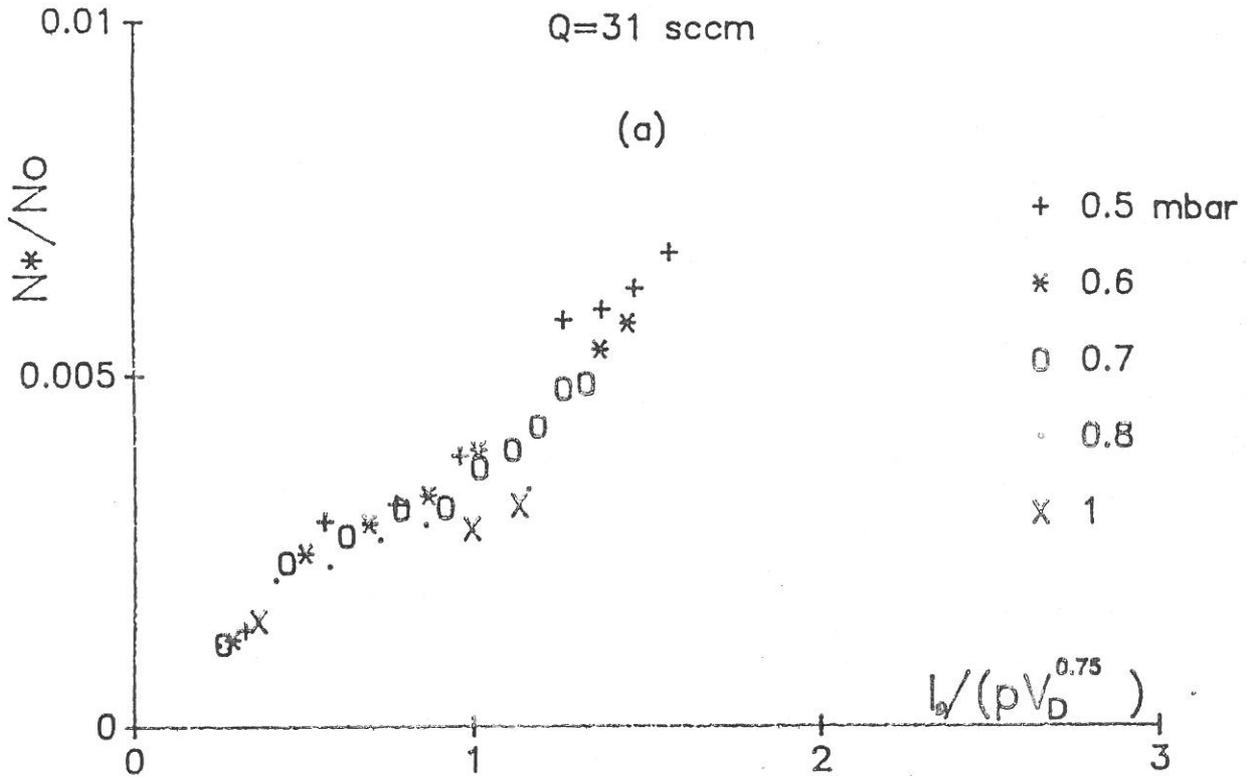


Fig. 29 : Loi de variation de  $N^*/N_0$  par la méthode à deux longueurs d'onde pour deux valeurs du débit



quasi-linéaire à débit fixé. L'identification de cette loi à la relation (25) conduit respectivement à :

$$n_e \approx 5,34 \cdot 10^{10} \xi_1 p \quad \text{et} \quad 6 \cdot 10^{10} \xi_1 p$$

( $n_e$  en  $\text{cm}^{-3}$  et  $p$  en mbar) pour les débits 30 et 60 sccm.

Bien que la proportionnalité de  $n_e$  à  $p$  n'ait pas été vérifiée par Zeller et Pointu (1989), les valeurs données pour  $n_e$ , de l'ordre de  $10^{11} \text{ cm}^{-3}$  à 0,3 mbar (cf. fig. 14), sont cohérentes avec les relations précédentes si l'on prend  $\xi_1 = 10$ , ce qui n'est pas déraisonnable.

### III.3.2. Bilan de l'oxygène atomique dans la décharge

L'oxygène atomique est essentiellement produit par les électrons rapides suivant les deux réactions :



dont les s.e respectives  $\sigma_2$  et  $\sigma_3$  obéissent aux lois approximatives (Fournier et al. (1982)).

$$\sigma_j \approx \sigma_{j0} / V_D^{0,75} (\text{kV}). \quad (28)$$

avec

$$\begin{cases} \sigma_{20} \approx 3 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \\ \sigma_{30} \approx 1,8 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \end{cases}$$

A faible pression, il est généralement admis que le principal processus de perte est la recombinaison sur les parois, de coefficient  $k_{pl}$ .

En utilisant la relation (21), l'équation bilan conduit à la relation :

$$\left( \frac{N_a}{N_o} \right)_D = 72,5 \cdot \xi_{23} \cdot \frac{I_D (\text{A})}{V_D^{0,75} (\text{kV}) \cdot k_{pl} (\text{s}^{-1})} \quad (29)$$

### III.3.3. Equation de transport de l'oxygène atomique

Contrairement au cas de l'oxygène singulet, il n'est pas possible d'identifier  $(N_a/N_o)_D$  à la valeur mesurée dans la post-décharge sans tenir compte des pertes des atomes au cours de leur transport.

L'équation du transport de ces atomes dans la post-décharge s'écrit :

$$\frac{d}{dz} (N_a u) = -P \quad (30)$$

où P représente le terme des pertes dues aux collisions sur les parois :

$$P = -k_{p2} N_a \quad (31)$$

$k_{p2}$  est en général plus petit que  $k_{p1}$ , le coefficient correspondant dans la décharge, en raison d'une plus faible température.

En supposant une température à peu près constante dans la post-décharge, la solution de l'équation (30) est :

$$\frac{N_a}{N_o} = \left. \frac{N_a}{N_o} \right|_0 e^{-\frac{k_{p2}}{u} z} \quad (32)$$

où  $\left. \frac{N_a}{N_o} \right|_0$  est la valeur de  $N_a/N_o$  à l'entrée du tube d'absorption et u est la vitesse d'écoulement, supposée grande devant la vitesse de diffusion.

On admettra que :

$$\left. \frac{N_a}{N_o} \right|_0 = \left. \frac{N_a}{N_o} \right|_D \quad (33)$$

La valeur moyenne mesurée est donc

$$\left\langle \frac{N_a}{N_o} \right\rangle = \frac{N_a}{N_o} \Big|_0 \frac{1 - e^{-\frac{k_{p2}}{u} L}}{\frac{k_{p2} \cdot L}{u}} \quad (34)$$

Soit d'après (29) et (33) :

$$\left\langle \frac{N_a}{N_o} \right\rangle = 72,5 \xi_{23} \frac{I_D (A)}{k_{p1} V_D^{0,75} (kV)} \frac{1 - e^{-\frac{k_{p2}}{u} L}}{\frac{k_{p2} \cdot L}{u}} \quad (35)$$

La vitesse d'écoulement  $u$  et les coefficients de perte sur les parois  $k_{p1}$  et  $k_{p2}$  sont donnés par :

$$u = 2,7 \cdot \frac{Q(\text{sccm})}{p(\text{mb})} \frac{T}{T_o} \quad (\text{cm/s}). \quad (36)$$

$$k_{pj} = \frac{\gamma_j}{2R} \sqrt{\frac{8kT_j}{\pi M}} = 2,26 \cdot 10^4 \gamma_j \sqrt{\frac{T_j}{T_o}} \quad (37)$$

où  $j = 1, 2$

$\gamma_j$  est la probabilité de réassociation de l'oxygène atomique sur les parois à la température  $T_j$ .

Des travaux publiés donnent la valeur de  $\gamma$  pour le pyrex et le quartz. Sabadil et Pfau (1985) ont mesuré dans une post-décharge spatiale dans un tube en pyrex une valeur de  $\gamma = 4,6 \cdot 10^{-4}$ . De même, G. Gousset et al. (1987) ont obtenu dans une décharge continue et en colonne positive dans le pyrex, une probabilité  $\gamma$  de l'ordre de  $2,1 \cdot 10^{-3}$ . Cette différence est due essentiellement à la température et à l'état de surface des parois. Ainsi dans le quartz, J.C. Greaves et al. (1959) ont mesuré  $\gamma$  en fonction de la température. Nous en déduisons les valeurs suivantes pour deux valeurs de  $T_j$  supposées être respectivement égales à celle de la décharge et de la post-décharge :

$$T_1 = 600 \text{ K} \quad \gamma_1 = 1,4 \cdot 10^{-2}$$

$$T_2 = 300 \text{ K} \quad \gamma_2 = 2 \cdot 10^{-4}$$

En utilisant (36) et (37), nous obtenons :

$$\left( k_{p1} \right)_{\text{théo.}} = 447 \text{ s}^{-1}$$

$$\frac{k_{p2} L}{u} = 100 \frac{p}{Q} \quad (38)$$

### III.3.4. Comparaison théorie-expérience

#### III.3.4.1. Influence du débit

Afin d'estimer la valeur de  $k_{p1}$  à partir de la relation (35), on se réfère à des conditions expérimentales telles que le facteur :

$$\left( 1 - \exp \left( - \frac{k_{p2} L}{u} \right) \right) / \frac{k_{p2} L}{u} \text{ soit voisin de 1. C'est le cas en}$$

particulier lorsque  $p = 0,1 \text{ mbar}$  et  $Q = 60 \text{ sccm}$ .

Alors un ordre de grandeur de  $k_{p1}$  peut être déduit de nos mesures :

$$\left( k_{p1} \right)_{\text{exp}} = 140 \xi_{23}$$

En prenant  $\xi_{23} = 4$ , une valeur raisonnable, l'accord entre les valeurs expérimentales et théoriques de  $k_{p1}$  est satisfaisant.

Nous avons mesuré le rapport  $N_a/N_o$  dans la post-décharge pour différentes conditions de fonctionnement de la décharge. Si les valeurs expérimentales de  $N_a/N_o$  sont du même ordre de grandeur que les valeurs théoriques obtenues par la relation (35), deux désaccords apparaissent cependant entre théorie et expérience : ils concernent les lois paramétriques régissant les variations de  $N_a/N_o$  en fonction des caractéristiques de la décharge.

Dans la relation (35), la concentration relative  $\langle N_a/N_o \rangle$  apparaît comme devant augmenter avec la vitesse d'écoulement  $u$  qui, elle-même, est proportionnelle au débit (cf. (36)). Or l'expérience nous donne une loi inverse (fig. 30) c'est à dire que lorsque  $Q$  augmente  $\langle N_a/N_o \rangle$  diminue. Nous l'interprétons par le fait que lorsque le débit augmente, la température dans la post-décharge augmente aussi (au

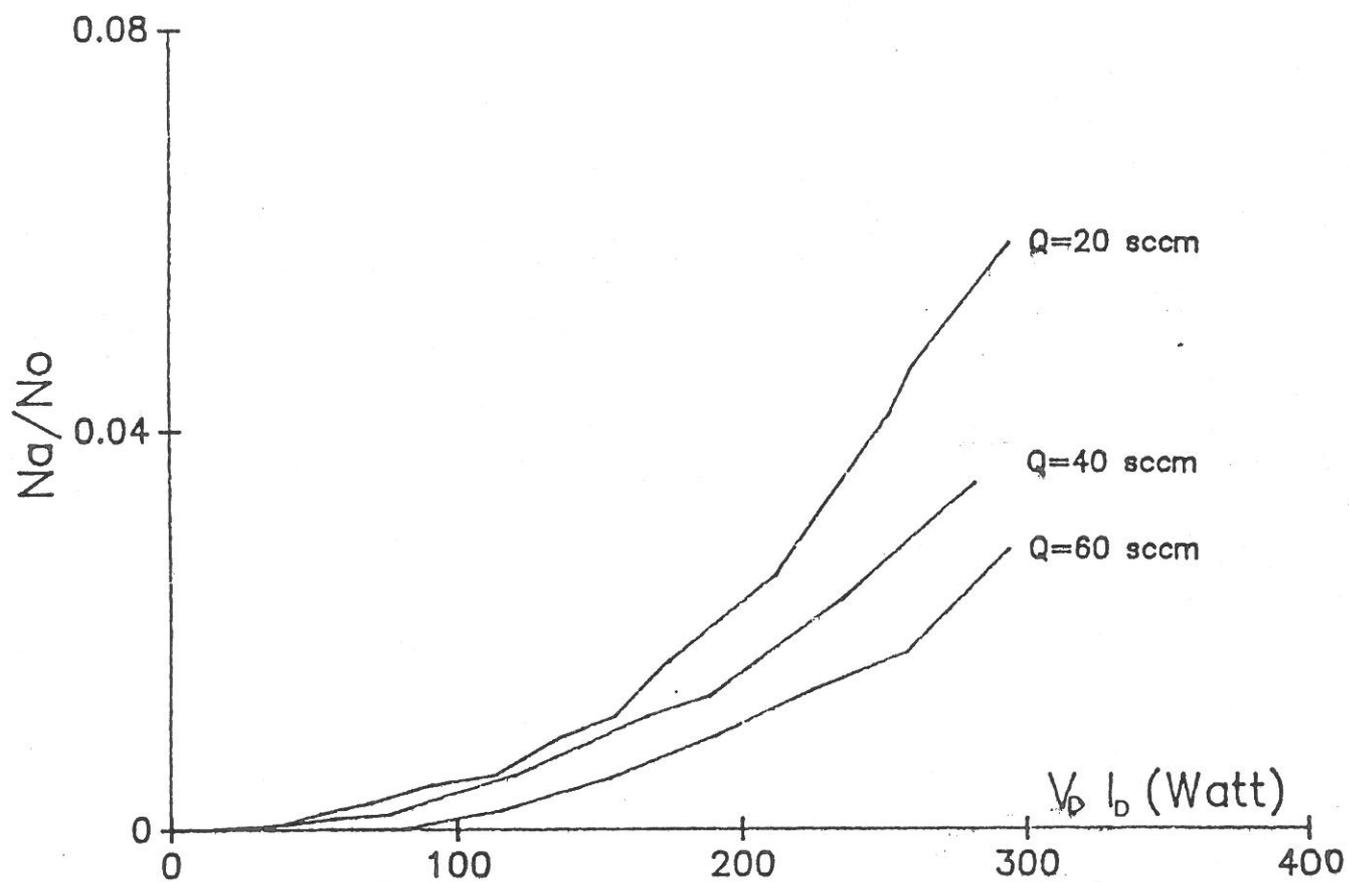


Fig. 30 : Influence du débit sur les mesures de  $Na/No$  par la méthode directe pour  $L=67$  cm



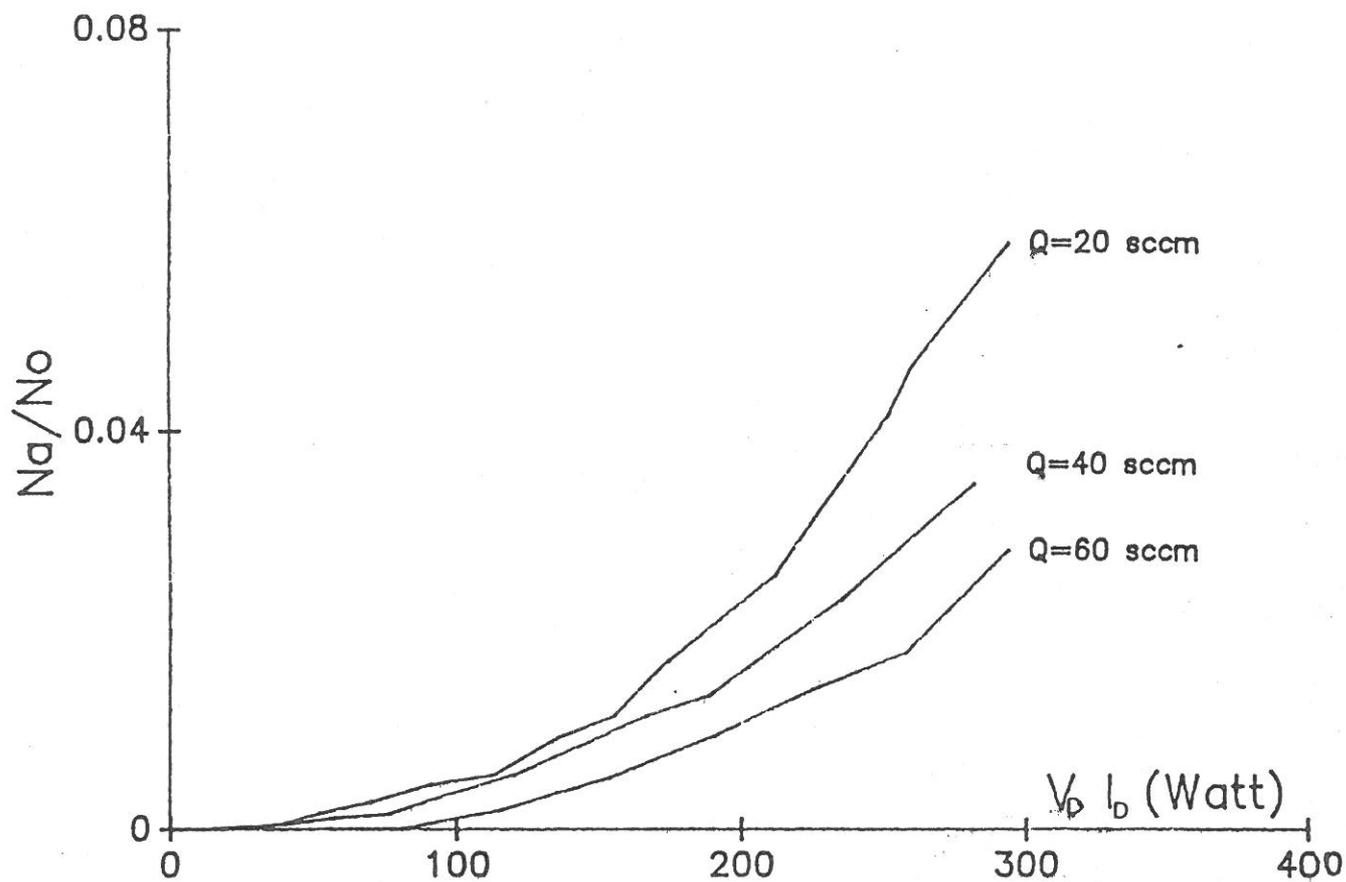


Fig. 30 : Influence du débit sur les mesures de  $Na/No$  par la méthode directe pour  $L=67$  cm



travers du transport de la chaleur), ce qui est pratiquement confirmé par les mesures de la température dans la post-décharge effectuées par la méthode indirecte (fig. 31) utilisant l'absorption des neutres (cf. § II.2.2.3). Comme, lorsque T augmente, le coefficient de perte sur les parois augmente aussi, ceci entraîne une augmentation des pertes d'atomes et  $\langle N_a / N_o \rangle$  s'en trouve diminué.

### III.3.4.2. Influence de $V_D$ et $I_D$

Les lois paramétriques mises en évidence aux paragraphes (III.3.1 et 2) pour les valeurs mesurées de  $N_a$  sont différentes selon la méthode expérimentale : de plus elles ne correspondent pas à la loi théorique (35). Nous ne disposons actuellement d'aucune explication sur ces lois paramétriques.

En ce qui concerne la différence entre les deux méthodes, on peut penser à l'explication suivante : dans la méthode indirecte nous avons supposé que la variation en  $O_2$ , dans la décharge, n'est due qu'à la production de O et  $O_2(^1\Delta)$ , et que, dans la post-décharge, la recombinaison sur les parois de O et de  $O_2(^1\Delta)$ , redonne  $O_2$ .

Soit, à pression constante,

$$N'_o + N_* + N_a = N_o = \text{cste.}$$

L'intensité mesurée :

$$I = I_{oo} \exp \left\{ - \int_0^L (N'_o \sigma_o + N_* \sigma_*) dz \right\} \quad (40)$$

conduit, grâce à cette hypothèse, à la relation :

$$\ln \frac{I}{I_o} = (\sigma_o - \sigma_*) L \langle N_* \rangle + \sigma_o L \langle N_a \rangle \quad (41)$$

Dans le cas où O et  $O_2(^1\Delta)$  redonneraient, dans la post-décharge, des espèces autres que  $O_2$  avec respectivement des probabilités  $1 - a$  et  $1 - b$  ( $0 < a, b < 1$ ), il conviendrait de changer la formule (41).



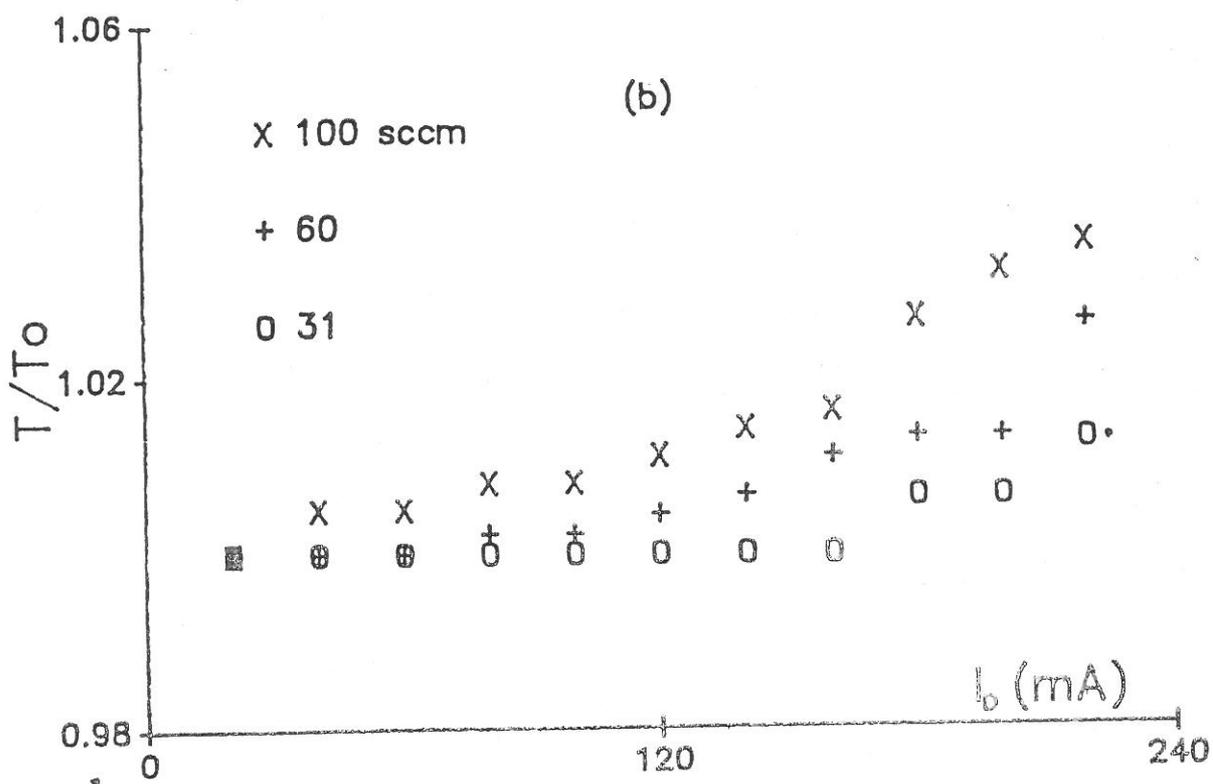
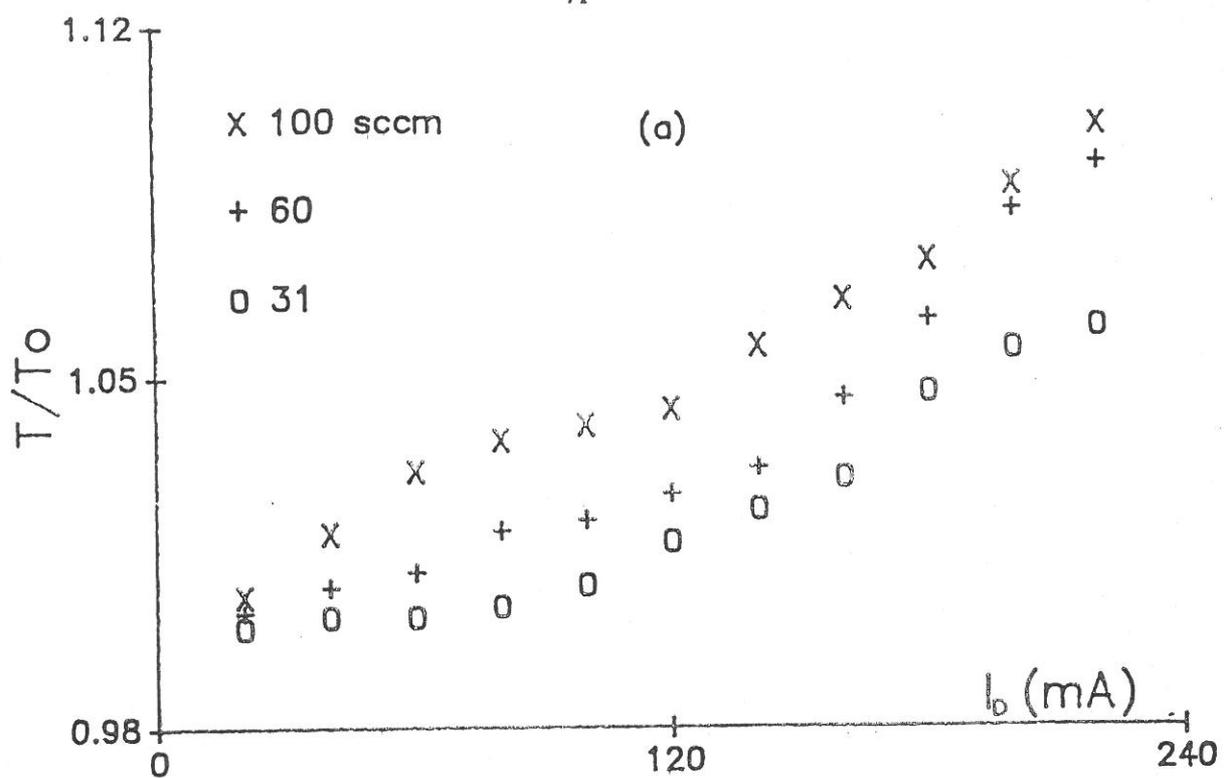


Fig. 31 : Influence du débit sur la température dans la post-décharge en fonction du courant pour deux pressions différentes (a)  $p=0.5$  mbar , (b)  $p=0.9$  mbar



Soient  $\alpha$  et  $\beta$  les coefficients de pertes respectifs de  $O$  et  $O_2(^1\Delta)$  sur les parois, correspondant à une évolution axiale des densités telles que :

$$\begin{aligned} N_a &= N_{a0} e^{-\alpha z} \\ N_* &= N_{*0} e^{-\beta z} \end{aligned}$$

Le bilan de  $O_2$  est :

$$\frac{dN'_o}{dz} = a \alpha N_a + b \beta N_*$$

En résolvant cette équation avec la condition qu'en  $z = 0$ , nous avons :

$$N'_o + N_a + N_* = N_o$$

et en remplaçant  $N'_o$  par sa nouvelle expression dans (40), nous obtenons:

$$\begin{aligned} \ln \frac{I}{I_o} = \sigma_o L \left\{ \left[ (1-a)N_{a0} + (1-b)N_{*0} \right] - \left[ (1-a)\langle N_a \rangle + (1-b)\langle N_* \rangle \right] \right\} \\ + (\sigma_o - \sigma_*) L \langle N_* \rangle + \sigma_o L \langle N_a \rangle \end{aligned} \quad (42)$$

Ainsi nous pouvons retrouver l'équation (41) :

$$\begin{aligned} \text{si} \quad \alpha = \beta = 0 \quad \forall a \text{ et } b \\ \text{ou} \quad \text{si} \quad a = b = 1 \quad \forall \alpha \text{ et } \beta. \end{aligned}$$

Il est raisonnable de supposer que  $\beta L \ll 1$ , ce qui entraîne :

$$N_{*0} \approx \langle N_* \rangle .$$

l'équation (42) devient :

$$\ln \left( \frac{I}{I_o} \right) = \sigma_o L \left[ (1-a)N_{a0} + a \langle N_a \rangle \right] + (\sigma_o - \sigma_*) L \langle N_* \rangle \quad (43)$$

$$\text{Si l'on pose :} \quad N'_a = (1-a)N_{a0} + a \langle N_a \rangle$$

tout se passe comme si l'on avait remplacé  $\langle N_a \rangle$  par  $N'_a$  dans la relation (41).



Sachant que

$$\langle N_a \rangle = N_{ao} \cdot \frac{1 - e^{-\alpha L}}{\alpha L}$$

$$\implies N'_a = \langle N_a \rangle \left[ a + (1 - a) \frac{\alpha L}{1 - e^{-\alpha L}} \right]$$

Si  $a \ll 1 \implies N'_a \approx N_{ao}$  donc supérieur à  $\langle N_a \rangle$

Si  $a = 1 \implies N'_a \approx \langle N_a \rangle$

De fait, une comparaison entre les résultats de la méthode directe et de la méthode à deux longueurs d'onde montre bien que la valeur de  $\langle N_a \rangle$  mesurée par cette dernière méthode est toujours plus grande (fig. 32 a,b). Le produit  $\alpha L$  s'identifie à  $k_{p2} L/u$  donnée par la relation (38). Le rapport  $N'_a / \langle N_a \rangle$ , de l'ordre de 1,4 de la figure (32 b), correspondrait à une probabilité  $a$  de 0,95.

#### III.4. Conclusion

Si les résultats des mesures de O, quelle que soit la méthode utilisée, correspondent à l'ordre de grandeur habituel de la concentration de l'oxygène atomique, en revanche la décharge semble peu adaptée à la production de l'oxygène singulet. Malgré certaines lois paramétriques qui restent incomprises, l'interprétation de ces résultats a montré que ce sont essentiellement les électrons de la queue de la fonction de distribution qui interviennent dans le processus de création de ces deux espèces. Ce sont aussi ces électrons qui jouent un rôle prépondérant dans les processus d'excitation et d'ionisation.



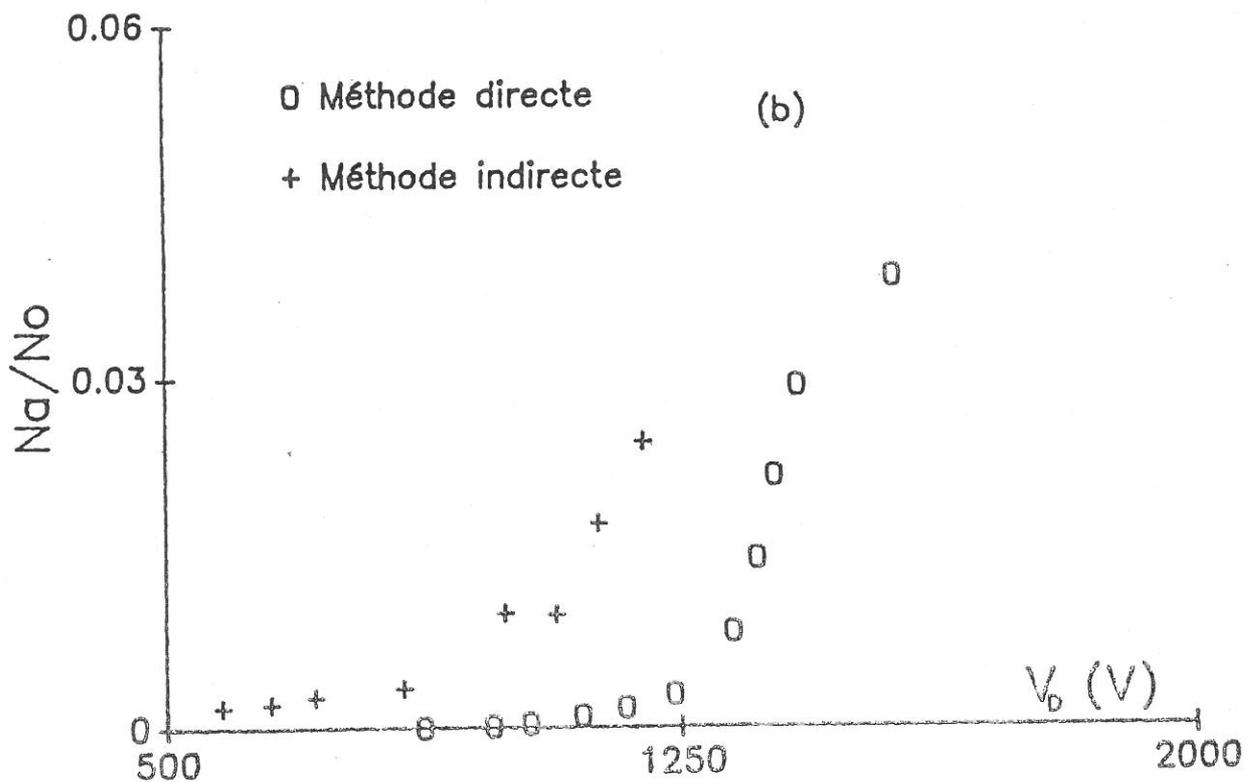
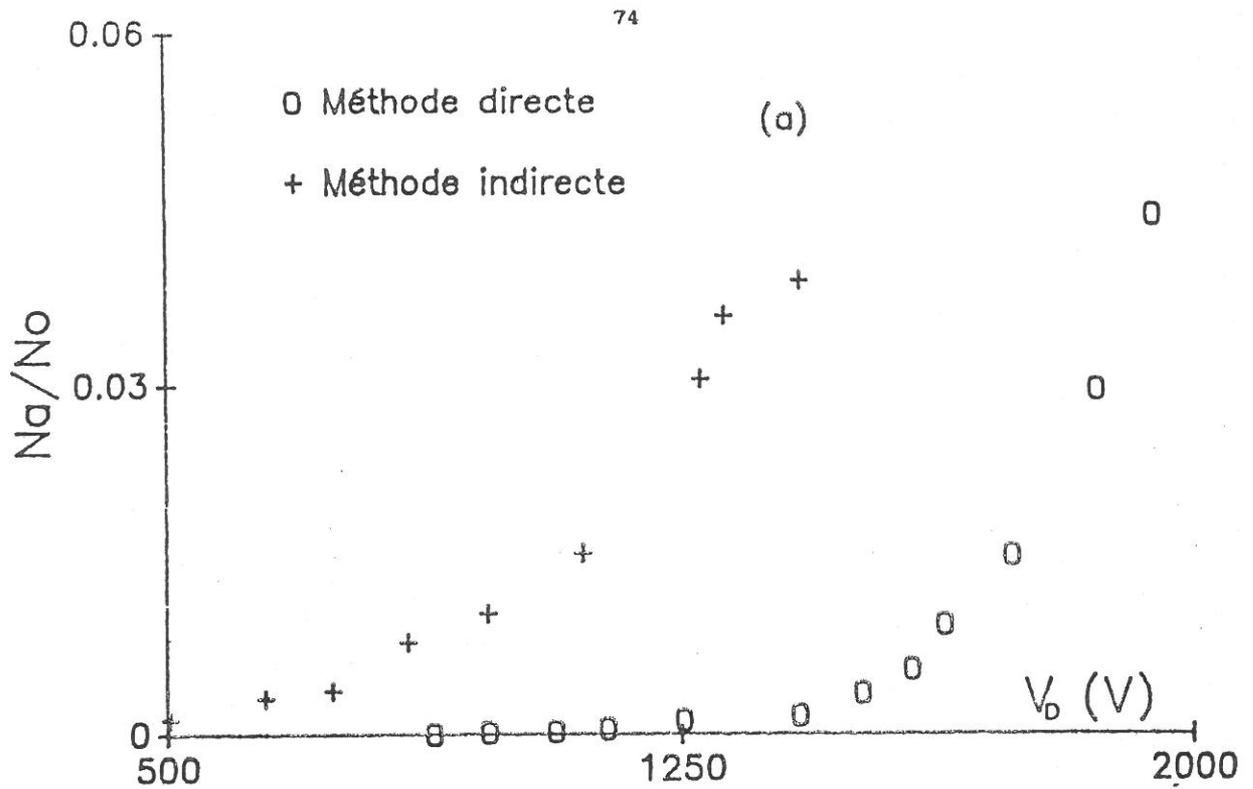


Fig. 32 : Comparaison des mesures de Na/No par les deux méthodes pour un débit de 60 sccm et deux pressions différentes (a)  $p=0.5$  mbar , (b)  $p=0.8$  mbar







## TROISIEME PARTIE : EMISSIVITE DE LA LUEUR NEGATIVE

La lueur négative tire son nom de son aspect lumineux qui, dans une décharge luminescente classique (cf. § I.4.b ) la distingue des zones adjacentes : gaine cathodique et colonne positive. Il est donc naturel d'étudier son émission optique pour analyser cette "différence" sur le plan spectroscopique. La longueur importante de notre décharge rend également tentante son analyse axiale, notamment pour mettre en évidence l'hétérogénéité de son émission et la confronter aux modèles présentés dans le paragraphe II de la première partie.

### I. DISPOSITIF ET SPECTRES

#### I.1. Dispositif expérimental

L'émission lumineuse de la lueur négative est étudiée dans le domaine visible, au moyen d'une fibre optique mobile permettant une analyse selon le rayon et l'axe de la décharge

##### I.1.1. La décharge

La partie de décharge est la même que pour les mesures d'absorption sauf que le tube n'est plus en croix. Les paramètres importants de la décharge sont la pression variant de 0,2 à 1 mbar, le courant de 20 à 150 mA et la tension de 400 à 2000 V

##### I.1.2. Système d'analyse

La fibre est couplée à un système O.M.A (Optical Multichannel Analyzer type HR 320 Jobin Yvon) Le spectromètre de 320 mm de focale

comporte un réseau de 1200 traits/mm et une barrette de 1024 photodiodes. Sa résolution est de 0.1 à 0.5 nm et la gamme de longueurs d'onde analysables s'étend jusqu'à 1300 nm. Il est couplé à un microordinateur qui en commande le balayage en longueurs d'onde, lit les tensions des photodiodes et en permet le traitement graphique et numérique.

## I.2. Aspect général du spectre d'émission

Nous avons enregistré dans les mêmes conditions de décharge, le spectre de l'oxygène de 230 nm à 950 nm et pour la LN et la colonne positive (CP) en mettant l'anode en position (2) (cf. fig. 1). Ces spectres (fig. 33 et 34) montrent que plusieurs raies ioniques (atomiques et moléculaires) observées dans la LN, ne le sont pas dans la CP. Ceci illustre le fait que les processus d'excitation et d'ionisation sont très différents dans les deux cas.

## II. EVOLUTION AXIALE DE L'EMISSIVITE DE LA LUEUR NEGATIVE

Les raies étudiées sont deux raies de l'oxygène atomique (777 et 844 nm) et une raie de l'ion atomique (465 nm).

### II.1. Résultats

L'étude de l'évolution axiale de l'intensité de ces trois raies montre l'existence de deux régions distinctes. L'une adjacente à la cathode ( $z < z_m$ ) et l'autre lui faisant suite ( $z > z_m$ ),  $z_m$  étant la valeur de  $z$  limitant les deux régions.

Globalement ces intensités décroissent exponentiellement. Cependant quelques particularités et différences entre les trois raies existent dans la première région.