

ORSAY
n° d'ordre :

UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

THESE

présentée

Pour obtenir

Le Titre de DOCTEUR de 3ème Cycle

Spécialité : Physique des Gaz et des Plasmas.

PAR

.....
Pierre PANAFIEU
.....

—♦—
SUJET: ETUDE D'UNE DECHARGE LUMINESCENTE D'OXYGENE PAR SPECTROSCOPIE V.U.V.

soutenu le 2 Juillet 1986 devant la Commission d'examen

MM. M. FITAIRE Président

A. CATHERINOT
.....

M. LECUILLER
.....

M. TOUZEAU
.....
.....

Cette page est pour moi l'occasion de remercier toutes les personnes qui m'ont permis de réaliser ce travail.

Monsieur M. TOUZEAU qui m'a proposé ce sujet et a accepté d'en assurer la direction en me faisant bénéficier de son expérience et de ses conseils durant tout le déroulement de ce travail.

Monsieur M. FITAIRE qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse ainsi que Messieurs A. CATHERINOT et M. LECUILLER pour leur participation à ce jury.

Mademoiselle M. VIALLE pour sa compétence et son soutien amical tout au long de ces deux années.

Monsieur G. GOUSSET pour sa collaboration précieuse et efficace.

Mademoiselle LAUNAY et tout le personnel du laboratoire de Spectrométrie de Meudon pour leur accueil et leur gentillesse. Sans eux une grande partie des diagnostics présentés n'aurait pu être réalisée.

Monsieur G. CERNOGORA pour les fructueuses discussions que nous avons eues.

Monsieur E. LEDUC dont les connaissances et la compétence technique m'ont permis de mener à bien la partie expérimentale.

Monsieur M. POUJY pour ses précieux conseils.

Mesdames E. CLAUDON et C. VERGAND ainsi que tout le Secrétariat pour leur gentillesse et leur disponibilité lors de l'élaboration de ce mémoire.

Messieurs Y. BEELDENS, D. LE RUYET et G. MICHEL qui ont contribué à la réalisation technique de l'expérience.

Enfin tous mes camarades du laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas d'Orsay pour leur aide matérielle et morale dans l'élaboration de ce mémoire.

ABSTRACT

This work deals with the study of the positive column of a d.c. low pressure (0,2 - 5 Torr) oxygen discharge.

The concentrations of $O_2(X^3\Sigma)$, $O_2(^1_a\Delta)$, O and O_3 have been measured by V.U.V. absorption spectroscopy.

The variation of these concentrations with the reduced electric field E/N and the discharge current are presented.

The electric field and the electronic density are measured by electrostatic probes and R.F. cavity.

A simple kinetic model including O_2 , $O_2(^1\Delta)$, O , O_3 , n_e , O_2^+ and O^- , has been developed.

A numerical integration of the system of 13 differential equations is presented.

The experimental results are compared to the results of this model and to the results of literature.

S O M M A I R E

| | <u>Pages</u> |
|--|--------------|
| Chapître I : INTRODUCTION. | 1 |
| Chapître II : OBJECTIFS ET METHODES DE MESURE. | 4 |
| II - 1. Introduction. | 4 |
| II - 2. Espèces actives d'une décharge d'oxygène. | 5 |
| II - 2. 1. Oxygène atomique. | 5 |
| II - 2. 1. 1. Titration par NO. | 5 |
| II - 2. 1. 2. Titration par NO ₂ . | 6 |
| II - 2. 1. 3. Méthode calorimétrique. | 7 |
| II - 2. 1. 4. Titration par jauge Wrede-Harteck. | 8 |
| II - 2. 1. 5. Titration par l'ozone. | 8 |
| II - 2. 1. 6. Mesure de la concentration d'oxygène atomique par fluorescence laser à deux photons. | 10 |
| II - 2. 1. 7. Influence des impuretés. | 11 |
| II - 2. 2. Oxygène singulet. | 13 |
| II - 2. 2. 1. Photoionisation. | 13 |
| II - 2. 2. 2. Calorimétrie. | 13 |
| II - 2. 2. 3. Emission optique. | 13 |
| II - 2. 2. 4. Influence des impuretés. | 14 |
| II - 2. 2. 5. Influence de la nature des parois. | 14 |
| II - 2. 3. Espèces ioniques et densité électronique. | 15 |
| II - 2. 4. Ozone. | 16 |
| II - 3. Choix de la décharge étudiée : colonne positive. | 17 |
| II - 4. Choix d'une méthode de mesure : spectroscopie d'absorption. | 18 |
| II - 4. 1. Avantages de la méthode. | 18 |
| II - 4. 2. Description de la méthode. | 19 |
| II - 4. 3. Choix de la longueur d'onde incidente. | 19 |

| | |
|---|----|
| Chapitre III : DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET MESURES. | 20 |
| III - 1. Dispositif expérimental. | 20 |
| III - 1. 1. La décharge luminescente | 20 |
| III - 1. 2. La source de lumière U.V. | 23 |
| III - 1. 3. Le système de détection. | 25 |
| III - 2. Mesure du champ électrique - Modes de la décharge luminescente dans l'oxygène. | 29 |
| III - 2. 1. Méthode de mesure. | 29 |
| III - 2. 2. Résultats expérimentaux. | 29 |
| III - 3. Densité électronique. | 32 |
| III - 3. 1. Méthode de mesure. | 32 |
| III - 3. 2. Résultats expérimentaux. | 35 |
| III - 4. Mesure de la température du gaz. | 42 |
| III - 5. Paramétrisation de la décharge. | 49 |
| III - 6. Mesure de l'oxygène atomique. | 54 |
| III - 6. 1. Détermination du coefficient d'absorption. | 54 |
| III - 6. 2. Profil de la source. | 60 |
| III - 6. 3. Variation du coefficient d'absorption en fonction de la densité d'atomes. | 60 |
| III - 6.4. Résultats. | 64 |
| III - 7. Mesure de la concentration de $O_2(^1\Delta)$. | 70 |
| III - 7. 1. Principe. | 70 |
| III - 7. 2. Description de la mesure. | 70 |
| III - 7. 3. Résultats. | 74 |
| III - 8. Mesure de O_3 | 74 |

| | |
|---|-----|
| Chapitre IV : INTERPRETATION | 78 |
| IV - 1. Introduction | 78 |
| IV - 2. Réactions dominantes. | 79 |
| IV - 2. 1. Position du problème. | 79 |
| IV - 2. 2. Réactions de bilan des électrons. | 82 |
| IV - 2. 3. Réactions de bilan des ions négatifs O^- . | 84 |
| IV - 2. 4. Réactions de bilan des ions positifs O_2^+ . | 84 |
| IV - 2. 5. Réactions de bilan des molécules métastables $O_2(^1\Delta)$. | 87 |
| IV - 2. 6. Réactions de bilan des atomes O . | 91 |
| IV - 2. 7. Réactions de bilan de l'ozone. | 94 |
| IV - 2. 8. Réactions de bilan de $O_2(X^3\Sigma)$. | 94 |
| IV - 3. Equations de bilan. | 95 |
| IV - 4. Estimation de k_2 | 96 |
| IV - 5. Résolution numérique. | 98 |
| IV - 6. Modèle de Dettmer. | 98 |
| IV - 6. 1. Description du modèle. | 98 |
| IV - 6. 2. Comparaison des résultats de Dettmer et de nos mesures. | 107 |
| IV - 7. Modèle de Mašek, Láska, Ružička. | 110 |
| IV - 7. 1. Description du modèle. | 110 |
| IV - 7. 2. Comparaison avec nos résultats. | 111 |
| IV - 8. Conclusion. | 115 |
| Chapitre V : CONCLUSION | 116 |

APPENDICES

| | |
|--|-----|
| Appendice 1 : Programme de calcul de la densité d'atomes d'oxygène. | 118 |
| Appendice 2 : Principales réactions intervenant dans la cinétique d'une décharge d'oxygène à basse pression. | 120 |
| Appendice 3 : Etude de la diffusion des différentes espèces chargées. | 129 |
| Appendice 4 : Programme de calcul numérique des concentrations des différentes espèces. | 133 |

REFERENCES

137

Chapitre I
I N T R O D U C T I O N

Le travail présenté dans cette thèse est relatif à l'étude physico-chimique d'une décharge continue d'oxygène. Les plasmas d'oxygène ont de nombreuses applications dont on peut citer quelques exemples.

L'utilisation de l'ozone dans le traitement de l'eau est un procédé très communément employé. Les recherches actuellement menées dans ce domaine concernent la mise au point d'ozoneurs plus performants [50, 30]..

Sous forme d'état excité $O_2(^1\Delta)^*$, l'oxygène intervient dans de nombreux domaines. Cet état métastable à longue durée de vie (44 mn [55]) est susceptible de jouer le rôle de réservoir d'énergie. Ainsi stockée cette énergie peut être transférée, à l'iode par exemple, dans le but d'obtenir un effet laser [53, 54, 10], ce qui est réalisable d'après Heidner [56] si $O_2(^1\Delta)/O_2(X^3\Sigma_g) > 0,17$.

L'industrie des microprocesseurs s'intéresse également beaucoup aux plasmas d'oxygène dont l'activité dans des domaines tels que le traitement de surface [57, 58, 59], le délaquage et le dépôt de films minces est démontrée [60]. Le traitement de polymères est également un domaine où les plasmas d'oxygène motivent de nombreuses recherches [61 à 64].

De nombreux travaux ont été menés concernant les décharges d'oxygène. Cependant les modèles cinétiques développés (Dettmer [1]), Fournier [51], Capitelli [52], Masek [15, 16]) ne sont pas en général

* Pour ce qui concerne l'oxygène singulet on pourra se reporter à la revue "Singulet O_2 " [10] qui résume les travaux concernant les aspects physico-chimiques (Vol. 1), les réactions avec différentes molécules (Vol. 2, 3) et l'oxydation des polymères et des molécules biologiques (Vol. 4).

étayé par la mesure simultanée de plusieurs espèces. D'autres auteurs s'intéressent seulement à la production d'une espèce particulière. On peut citer par exemple les travaux de Dumas [11] concernant l'oxygène singulet, ceux de Lecuiller [50] concernant l'ozone, ceux de Thomson [5, 6] portant sur la production des ions négatifs, et ceux de Sabadil [13].

Nous avons pour ce qui nous concerne choisi une approche expérimentale visant à mesurer les concentrations des principales espèces actives d'une décharge continue d'oxygène. Un modèle cinétique s'appuyant sur ces résultats expérimentaux est ensuite développé.

Dans un premier temps les espèces neutres excitées ou non, O , $O_2(^1\Delta)$, O_3 ont été dosées. Le choix de la décharge étudiée ainsi que des techniques expérimentales est exposé au chapitre II.

Le milieu étudié est la colonne positive d'une décharge luminescente pour une gamme de pressions variant de 0,2 à 5 Torr et des courants de 0 à 80 mA.

Les caractéristiques électriques de la décharge (champ électrique et densité électronique) sont mesurées par sondes électrostatiques et cavité R.F. respectivement.

Les concentrations de $O_2(X^3\Sigma)$, $O_2(^1\Delta)$, O , O_3 sont déterminées par spectroscopie d'absorption dans l'ultra violet sous-vide.

La température des neutres T_g , paramètre important de la décharge est déduite de la mesure de la concentration de l'état fondamental $O_2(X^3\Sigma)$.

Le chapitre III décrit le montage expérimental et les méthodes de mesures adoptées. Les problèmes spécifiques à l'absorption dans l'U.V. lointain sous-vide sont exposés (choix de la longueur d'onde incidente, mise au point de la source U.V., problèmes liés à l'autoabsorption) ainsi que les solutions expérimentales retenues.

Une attention particulière est portée à la description de la méthode de dosage de l'oxygène atomique, laquelle a nécessité la mesure du profil de la raie source avec une grande précision.

Les résultats expérimentaux obtenus sont présentés.

Pour chacune des espèces O , $O_2(^1\Delta)$, O_3 , n_e l'influence des paramètres de la décharge (E/N et I) est mise en évidence.

Un modèle cinétique simple destiné à rendre compte des résultats expérimentaux est décrit au chapitre IV. Ce modèle inclut les espèces dosées, O_2 , $O_2(^1\Delta)$, O , O_3 , n_e et les ions O_2^+ et O^- . Il comprend 13 équations traduisant dans nos conditions expérimentales les réactions prépondérantes pour chacune des espèces citées. Le système d'équations différentielles couplées représentant les processus de gain et de perte pour chaque espèce est résolu par une méthode numérique à pas variable (Adams-Moulton). Les résultats numériques obtenus sont comparés aux résultats expérimentaux ainsi qu'aux résultats d'autres modèles.

Enfin on fait le point des résultats les plus importants obtenus et des perspectives de cette étude.

Chapitre II
OBJECTIFS
ET
METHODES DE MESURES

II - 1. Introduction

Les décharges d'oxygène de par leur vaste champ d'applications, on l'a vu, ont fait l'objet de nombreux travaux tant d'un point de vue expérimental que d'un point de vue théorique. L'oxygène, élément électronegatif, intervient sous de nombreuses formes dans une décharge électrique. Les principales espèces actives neutres présentes dans une décharge d'oxygène sont, outre l'oxygène singulet $O_2(^1\Delta)$ dont l'importance a déjà été soulignée, l'oxygène $O_2(^3\Sigma)$, l'oxygène atomique O excité ou non et l'ozone O_3 . Parmi les espèces ioniques présentes O^+ , O_2^+ , ..., O^- , O_2^- , O_3^- , O^- et O_2^+ sont généralement les espèces dominantes.

Les concentrations des diverses espèces citées ont été mesurées dans différents types de décharge (colonne positive, décharge micro-onde, décharge couronne...) et l'influence des paramètres de la décharge sur ces concentrations a été mise en évidence. Il faut cependant noter que si, des modèles numériques de résolution des équations différentielles traduisant la cinétique du plasma ont été développés, peu d'expériences donnent accès à la mesure simultanée de plusieurs espèces actives. Les paragraphes suivants font le point sur les différentes méthodes de mesure utilisées et les résultats obtenus pour chaque espèce.

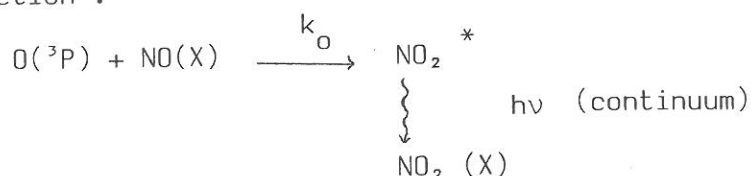
II - 2. Espèces actives d'une décharge d'oxygène

II - 2. 1. Oxygène atomique

Il existe de nombreuses méthodes pour doser l'oxygène atomique dans une décharge. Un aperçu de celles qui sont le plus utilisées est donné ci-dessous.

II - 2. 1. 1. Titration par NO [19]

Cette méthode consiste à mesurer l'intensité lumineuse émise par la réaction :



l'intensité de l'émission produite qui est constituée d'un continuum entre 385 et 1400 nm est directement proportionnelle au produit [O].[NO] et indépendante de la pression pour des pressions supérieures à 0,2 Torr.

L'oxyde d'azote est introduit en aval de la décharge. Cette technique nécessite donc l'utilisation d'une décharge en écoulement. La concentration mesurée en aval peut être reliée à la concentration dans la décharge. Sabadil [13] montre en effet que le taux de dissociation mesuré en divers points de la post-décharge diminue très lentement avec la distance si bien que l'on peut considérer que la concentration d'oxygène atomique mesurée est très voisine de celle de la décharge.

Pour une longueur d'onde λ , on peut écrire :

$$I_\lambda = K_\lambda [O].[NO] \quad (\text{II - 1})$$

où I_λ est l'intensité lumineuse de continuum à une longueur d'onde λ
[O] est la concentration d'oxygène atomique et
[NO] est la concentration d'oxyde d'azote

K_λ est une constante d'étalonnage qui dépend de la géométrie, de la constante de réaction k_0 et de la sensibilité du système de détection. Une procédure pour obtenir cette constante d'étalonnage consiste à utiliser une décharge d'azote [19].

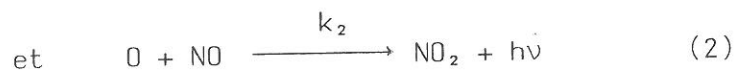
Par cette méthode, Kaufman et Kelson [20] mesurent un taux de dissociation $\frac{[O]}{2[O_2]}$ de l'ordre de 0,9 % dans une décharge microonde, à une pression de 0,8 T, une puissance de 800 W, et dans les conditions de pureté maximale (cf § II - 2.1.7).

II - 2. 1. 2. Titration par NO₂ [34][47]

La méthode de titration par le dioxyde d'azote est basée sur les deux équations de réactions suivantes :



$$k_1 = 3,3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3/\text{mole} \cdot \text{sec} \quad \text{à } 300^\circ \text{ K}$$



conduisant à l'émission d'un continuum centré sur 0.6 μ

$$k_2 = 1,5 \cdot 10^7 \text{ cm}^3/\text{mole} \cdot \text{sec} \quad \text{à } 300^\circ \text{ K.}$$

La réaction (1) où les atomes d'oxygène réagissent avec NO₂ pour former de l'oxyde d'azote est très rapide comparée à la réaction (2). Si le flux de NO₂ est inférieur à celui de O produit par la décharge, la réaction (2) qui produira une lueur verte remplissant l'espace entre la sortie de la décharge et le point d'introduction de NO₂ pourra avoir lieu. Le principe de la titration consiste à régler le débit d'introduction de NO₂ de manière à ce que la réaction (2) cesse d'avoir lieu, tous les atomes d'oxygène ayant été "consommés". Dans ces conditions, pour la réaction (1) le débit massique de NO₂ est égal à celui des atomes d'oxygène créés par la décharge et on peut écrire :

$$[O] = \Omega \dot{P}_{NO_2} \quad (\text{II} - 2)$$

$$\text{où } \Omega = \frac{V_{NO_2}}{K T_{NO_2} v A} \quad \text{avec } v \text{ vitesse des molécules de NO}_2$$

A section du tube

$$\text{et } \dot{P}_{NO_2} = \frac{dP}{dt}$$

Un taux de dissociation $\frac{[O]}{2[O_2]}$ de 70 % a ainsi pu être mesuré à 1 cm

en aval d'une décharge microonde pour une pression de 12 T, un flux de 0,4 cm³/s et une puissance absorbée de 500 W [34][47].

II - 2. 1. 3. Méthode calorimétrique

Son principe est basé sur une mesure de la chaleur libérée par la recombinaison de l'oxygène atomique sur une paroi catalytique. En pratique, on introduit une spire de platine dans la décharge. Avant que celle-ci ne fonctionne on fait passer un courant électrique connu i_0 dans la spire dont on peut alors mesurer la résistance R. On allume la décharge. Pour que la résistance du fil et donc sa température soit constante, il faut abaisser le courant électrique qui passe dans le fil jusqu'à la valeur i de manière à compenser l'élévation de température du fil due à la recombinaison des atomes d'oxygène sur le platine. On peut alors écrire :

$$\Delta E = R (i_0^2 - i^2) \quad (\text{II} - 3)$$

$$\text{et } N_O = \frac{\Delta E}{\Delta H} \times 6,02 \cdot 10^{23} \quad (\text{II} - 4)$$

où N_O est le nombre d'atomes qui se déséxcitent sur la spire et ΔH la chaleur fournie par la déséxcitation d'une mole d'atomes d'oxygène

$$\Delta H = 58,5 \text{ Kcal/mole}$$

connaissant le flux d'oxygène à travers la spire, on détermine le taux de dissociation.

Dans la colonne positive d'une décharge luminescente Kocian [21] mesure par cette méthode un taux de dissociation compris entre 5 et 10 % en régime H* pour des pressions variant de 0,4 T à 2 T en entre 0 et 3 % en régime T*, dans un tube de 6 cm de diamètre pour une gamme de courants de 20 à 150 mA et un flux d'oxygène de 2 cm³/s.

* Les régimes H et T de la décharge d'oxygène sont définis au paragraphe III - 2

II - 2. 1. 4. Titration par jauge Wrede-Harteck

Le principe de cette méthode est décrit par Sabadil à la référence [13]. Il est basé sur la mise en évidence de la variation de pression résultant de la dissociation $e + O_2 \longrightarrow 2O + e$.

La méthode consiste à mesurer une différence de pression entre deux parties d'un tube relié à la décharge. Dans l'une des parties l'oxygène atomique est éliminé par recombinaison sur une paroi poreuse de cuivre. fig. (II - 1).

Le taux de dissociation x_D est alors proportionnel à la différence relative des pressions entre les deux parties du tube

$$x_D = \frac{[O]}{[O] + [O_2]} \propto \frac{P_t - P_2^*}{P_t} \quad (\text{III} - 5)$$

où $P_t = P_{O_2} + P_O$ représente la pression totale dans la branche du tube relié à la décharge

et P_2^* représente la pression partielle d'oxygène moléculaire dans l'autre branche du tube

$P_t - P_2^*$ est mesuré à l'aide d'un manomètre différentiel.

Kocian mesure par cette méthode une proportion d'oxygène atomique de 10 % inférieure à celle donnée par la méthode calorimétrique. Cette différence est vraisemblablement due à la présence de l'oxygène singulet $O_2(^1\Delta)$ dont la concentration a été estimée à environ 10 % par Foner et Hudson [22] ainsi que par Herron et Schiff [23].

II - 2. 1. 5. Titration par l'ozone

Une autre manière de doser l'oxygène atomique est basée sur la réaction entre atomes d'oxygène et molécules d'oxygène sur une paroi (5) refroidie à la température de l'azote liquide [13].



Une mesure de la pression partielle d'ozone permet d'accéder à la concentration d'oxygène atomique. Sabadil montre [13] que la concentration

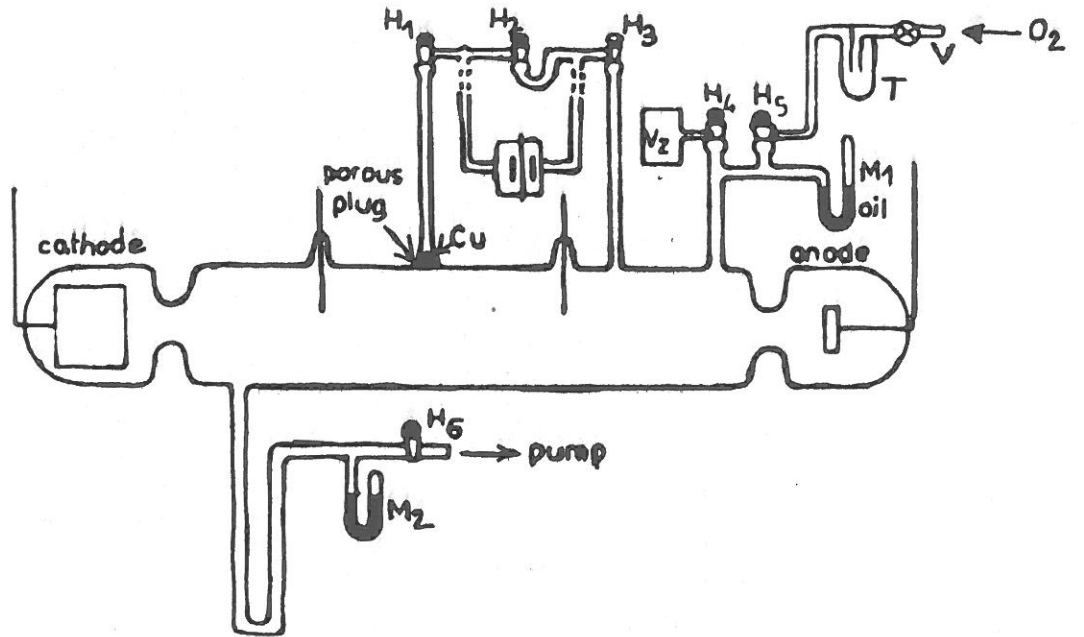


Fig. II-1 - d'après Sabadil [13].

relative d'oxygène atomique x_D est donnée par la relation :

$$x_D = \frac{[O]}{[O] + [O_2]} = \left(\frac{tF}{P_{O_3}V} + \frac{1}{2} \right)^{-1} \quad (\text{II} - 6)$$

où t est le temps de fonctionnement de la décharge de volume V , F le flux d'oxygène et P_{O_3} la pression partielle d'ozone produit conformément à la réaction (1).

Sabadil par cette méthode obtient des taux de dissociation x_D compris entre 0,1 et 0,5 pour des pressions de fonctionnement entre 0,5 T et 2 T et des courants variant entre 0 et 100 mA. Une bonne concordance existe entre ces valeurs et celles mesurées par la méthode Wrede-Hartek.

II - 2. 1. 6. Mesure de la concentration d'oxygène atomique par fluorescence laser à deux photons [36][37]

Cette méthode permet de mesurer "in situ" la concentration d'atomes O. Le principe 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.

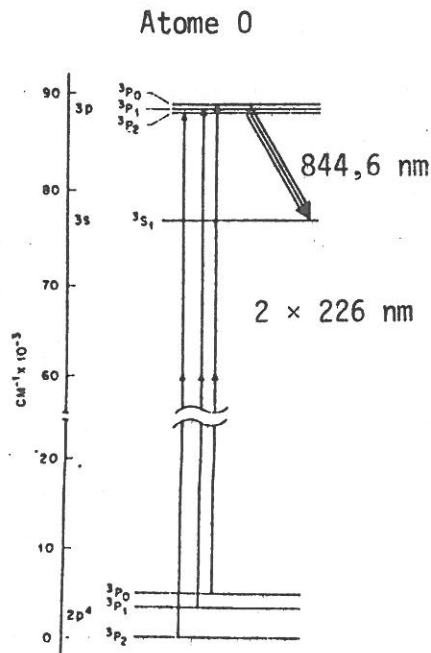


Fig. II-2.

Les photons autorisant le pompage entre les niveaux $2p^4^3P$ et $3p^3P$ sont fournis par un laser à colorant pulsé générant des impulsions à 226 nm de 5 ns avec une énergie de 2 mJ par impulsion.

La figure ci-dessous montre un spectre de fluorescence obtenu dans une décharge R.F. à 13,56 MHz pour une pression de 0,4 T avec un gaz contenant 92 % O_2 , 5 % CF_4 et 3 % Ar.

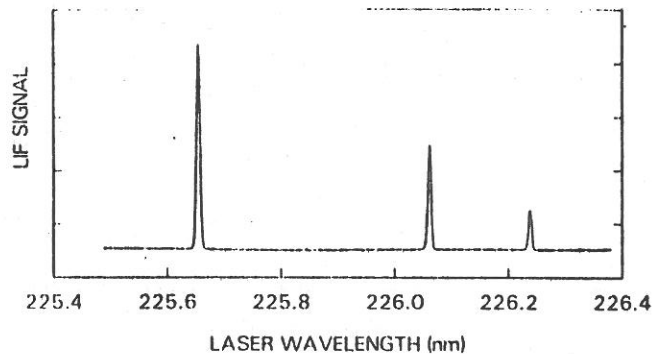


Fig. II-3.

Les 3 pics qui apparaissent sur la figure proviennent de la structure fine de l'atome d'oxygène dans son état fondamental (La structure fine du niveau excité n'est pas résolue).

La population de l'atome d'oxygène dans son niveau fondamental est proportionnelle à la somme des intensités de ces trois pics. Une calibration est effectuée en enregistrant un signal de fluorescence correspondant à une concentration connue d'atomes d'oxygène mesurée par une autre méthode.

Walkup, Saenger et Selwyn [36] obtiennent une densité d'oxygène atomique de l'ordre de $5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ dans une décharge d'oxygène pur avec les conditions de fonctionnement suivantes :

- Pression : $P_0 = 400 \text{ mT}$,
- Puissance R.F. : $P = 85 \text{ W}$,
- flux d'oxygène : $F = 6 \text{ sccm}$.

II - 2. 1. 7. Influence des impuretés

La présence d'impuretés dans le flux d'oxygène a une grande répercussion sur la production d'oxygène atomique.

J. W. Linnett et P. G. H. Marsden [18] ont pu montrer que la présence de vapeur d'eau dans l'oxygène augmente considérablement le taux de production d'oxygène atomique. Le radical OH jouerait un rôle prépondérant en modifiant le cycle des réactions produisant O.

Kaufmann et Kelso [20] trouvent que N₂, NO, N₂O et H₂ ont également un effet catalytique important sur la production d'oxygène atomique. Ils en concluent que les forts taux de dissociation observés dans les décharges microondes ($\frac{[O]}{[O_2]}$ de 10 à 20 %) comparés à leur meilleur taux de dissociation pour le gaz le plus pur provient de la présence d'impuretés : azote N₂ ou eau H₂O. Un article de Robert C. Brown [25] nous fournit une indication sur l'efficacité de certains gaz à augmenter la production d'oxygène atomique.

Le tableau ci-dessous indique le nombre d'atomes d'oxygène produits par molécule "d'impureté" :

| GAZ AJOUTE | Atomes d'oxygène produits/ Molécule de gaz ajouté |
|------------------|--|
| N ₂ | 80 - 90 / 80 - 100 |
| N ₂ O | 80 - 90 |
| NO | 40 - 45 |
| H ₂ | 160 - 200 ; 150 - 195 |
| He | ≤ 0,2 |
| Ar | ≤ 0,2 |
| CO ₂ | ≤ 0,2 |
| H ₂ O | 90 - 130 |
| D ₂ O | 90 - 130 |

De manière générale, on peut conclure, comme P.D. Burrow [24] que plus le gaz est pur moins l'oxygène est dissocié.

II - 2. 2. Oxygène singulet

La plupart des auteurs estiment comme Foner et Hudson [22] qu'environ 10 à 20 % des molécules d'oxygène dans une décharge électrique sont dans l'état $O_2(^1\Delta)$. Plusieurs techniques de mesure sont employées pour en déterminer la concentration. On trouvera une bonne revue de celles-ci à la référence [10].

II - 2. 2. 1. Photoionisation

Le principe consiste à ioniser sélectivement $O_2(^1\Delta_g)$ sans ioniser O_3 ou $O^2(^3\Sigma_g^-)$ pour une raie de résonance de l'argon à 106,7 nm ou 104,8 nm. Les courants ioniques mesurés sont proportionnels à $[O_2(^1\Delta)]$ dans la zone d'irradiation. R. P. Wayne trouve un montant d'oxygène singulet compris entre 5 et 25 % en aval d'une décharge. Une valeur typique est de l'ordre de 10 %.

II - 2. 2. 2. Calorimétrie

Le principe en a déjà été exposé à propos de l'oxygène atomique. Comme l'on veut mesurer la densité d'oxygène singulet, il faut éliminer l'oxygène atomique de la sonde calorimétrique. Ceci est effectué par la présence d'une petite quantité de mercure placée sur le trajet de l'oxygène atomique afin de le neutraliser suivant la réaction :



Dumas [11] obtient par cette méthode à la sortie d'une décharge H.F. une concentration

$$\frac{[O_2(^1\Delta)]}{[O_2]} = R \quad \text{avec } 8,5 \% < R < 14,2 \%$$

pour des pressions comprises entre 1,2 T et 4 T et une puissance H.F. absorbée comprise entre 18 et 60 Watts.

II - 2. 2. 3. Emission optique

Son principe consiste à détecter l'émission du dimole qui résulte de la collision radiative de deux molécules excitées [48].



l'intensité lumineuse résultante est proportionnelle à $[O_2(^1\Delta_g)]^2$.

Vasil'eva et al. [26] trouvent un rapport $\frac{[O_2(^1\Delta)]}{[O_2]}$ de 0,5 % à 30 T dans une décharge pulsée.

II - 2. 2. 4. Influence des impuretés

La production d'oxygène singlet est très sensible à la présence d'eau dans la décharge. Ainsi, Brown [25] montre que la présence de 3,5 % d'eau dans l'oxygène de la décharge diminue la production d' $O_2(^1\Delta)$ d'environ 23 % (dans le même temps, la concentration d'oxygène atomique augmente d'un facteur 10^3).

II - 2. 2. 5. Influence de la nature des parois

La nature et l'état de surface des parois jouent un rôle important dans les phénomènes physico-chimiques de la décharge. Les pertes au niveau des parois peuvent être caractérisées par un coefficient appelé coefficient de désactivation lequel mesure la probabilité de destruction par collisions sur les parois. Le tableau ci-dessous donne la valeur du coefficient de désactivation de l'oxygène singlet $O_2(^1\Delta)$ pour des parois de différentes natures [11].

| | Quartz | Pyrex | Téflon | Acier Inox |
|-----------------|---|---|---------------------|---|
| $O_2(^1\Delta)$ | $1,3 \cdot 10^{-5}$ à $4 \cdot 10^{-5}$ | $1 \cdot 10^{-5}$ à $2,3 \cdot 10^{-5}$ | $1,6 \cdot 10^{-5}$ | $7 \cdot 10^{-6}$ à $1,3 \cdot 10^{-5}$ |
| $O_2(^1\Sigma)$ | $3 \cdot 10^{-5}$ à $5 \cdot 10^{-3}$ | $2 \cdot 10^{-3}$ | | |

L'oxygène singlet, par exemple, effectuera quelques 10^5 collisions sur une paroi de pyrex avant de se désactiver. Il lui en faudra 10^6 sur une paroi en inox.

II - 2. 3. Espèces ioniques et densité électronique

La détection des ions présents dans un plasma d'oxygène a été effectuée par divers auteurs généralement par spectrométrie de masse. Thompson [5] détecte dans la colonne positive d'un plasma d'oxygène, dans la gamme de pression 0,01 T - 0,05 T la présence des ions O^- , O_2^- , O^+ , O_2^+ et montre que les ions O^- et O_2^+ constituent 90 % de la population en ions. Les rapports de concentrations suivants sont donnés pour une pression de 0,04 T en un courant de 4 mA :

$$\frac{[O^-]}{[O_2^+]} = 90 \% \quad \frac{[O^+]}{[O_2^+]} = 1,4 \% \quad \frac{[O_2^-]}{[O^-]} = 10 \%$$

La densité d'ions négatifs mesurée par sonde électrostatique est de l'ordre de $4 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$.

Moruzzi et Phelps [27] ont concentré leur étude sur la détermination par spectrométrie de masse des ions négatifs formés par impact d'électrons issus d'un filament d'iridium sur les molécules neutres d'oxygène. leurs mesures indiquent que l'ion dominant est l'ion O_2^- lorsque $\frac{E}{P} < 2 \text{ Vcm}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$.

O_2^- est formé par attachement électronique : $e + 2O_2 \longrightarrow O_2^- + O_2$.

Lorsque $\frac{E}{P} > 2 \text{ Vcm}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$, l'ion négatif dominant est l'ion O^- formé par attachement dissociatif : $e + O_2 \longrightarrow O^- + O$.

Arutunyan, Galechyan et Tavakalyan [28] montrent d'autre part que la forme de la distribution radiale électronique de la colonne positive d'une décharge d'oxygène dépend de la concentration relative des ions négatifs $\alpha = \frac{n^-}{n_e}$ dans le plasma. Plus précisément, ils montrent que le profil électronique radial est plat si $\alpha \geq 10$ alors qu'il est parabolique si $\alpha < 10$.

Voir fig. page suivante.

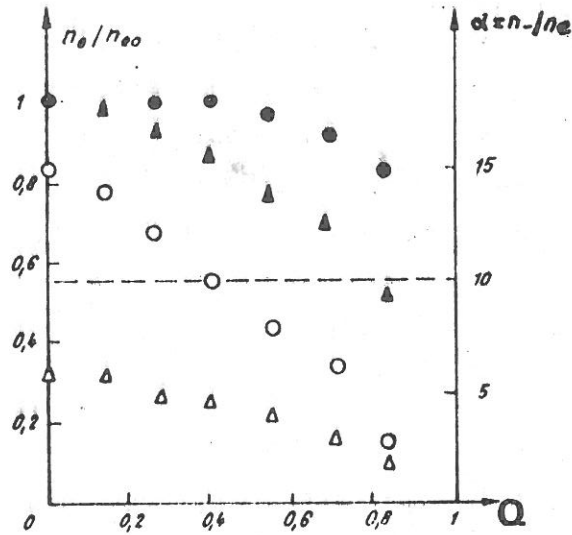


Fig. II-4 - d'après [28].

Variation de la densité électronique normalisée au centre $\left(\frac{n_e}{n_{e0}}\right)$ en fonction de l'abscisse réduite $\frac{r}{R} = Q$ à 1 T

$\alpha = \frac{n_-}{n_e}$ o : I = 2 mA
 Δ : I = 20 mA
 $\frac{n_e}{n_{e0}}$ ● : I = 2 mA
 ▲ : I = 20 mA

II - 2. 4. Ozone

La concentration d'ozone produit dans une décharge d'oxygène peut être mesurée à l'aide de nombreuses méthodes dont on peut trouver une revue à la référence [12].

On peut citer parmi les plus employées :

- L'oxydation de l'iodure de potassium :

Le barbotage de l'ozone dans une solution d'iodure de potassium libère de l'iode qui est ensuite dosé par spectrophotométrie à 352 nm.

- La chimiluminescence :

Le principe de la méthode utilise la réaction de l'ozone avec l'éthylène .



le formaldéhyde est produit dans un état excité et on observe l'émission lumineuse



- L'analyse spectrophotométrique :

On peut employer une méthode de spectroscopie d'absorption à 253,7 nm (Absorption de l'ozone dans la bande de Hartley).

En conclusion, les données expérimentales disponibles dans les décharges d'oxygène sont assez disparates comme on vient de le voir. En particulier, il n'existe pas actuellement de faisceau de mesures simultanées des espèces actives neutres ou chargées présentes dans un plasma froid d'oxygène. C'est pourquoi il est apparu souhaitable de mettre au point une expérience permettant de mesurer la concentration des espèces actives prépondérantes dans une décharge luminescente d'oxygène.

II - 3. Choix de la décharge étudiée : colonne positive.

La colonne positive d'une décharge luminescente présente de nombreux avantages lorsque l'on veut étudier un plasma. Il s'agit d'un milieu dont la modélisation dans les gaz rares à basse pression est maintenant bien établie. Le fonctionnement de la décharge est alors régi par l'équilibre entre l'ionisation et la diffusion ambipolaire. Dans ce cas, la température électronique est reliée au produit NR du rayon du tube par la densité d'espèces neutres, par la courbe de Brown - Von Engel avec les hypothèses d'une distribution électronique maxwellienne et d'une ionisation directe [35][38]. Le champ électrique est constant, pour un produit NR fixé et indépendant du courant de la décharge à la condition de négliger les collisions inélastiques. La modélisation est plus compliquée dans les gaz moléculaires du fait de l'importance de ces collisions inélastiques. (En particulier de l'excitation des vibrations et de la dissociation des molécules.)

Une décharge de type colonne positive nous permet de construire un milieu homogène en densité électronique de longueur donnée. Il suffira d'augmenter la distance entre les électrodes pour augmenter d'autant

la longueur de la colonne positive. Dans un tel milieu, le champ électrique reste constant longitudinalement et peut être facilement mesuré par deux sondes électrostatiques disposées le long du tube.

Le principal inconvénient de ce type de décharge est celui lié à la présence d'électrodes. Linnett et Marsden [8] ont ainsi montré qu'un dépôt d'oxyde d'aluminium provenant de leurs électrodes en aluminium se formait sur les parois de leur tube. On a vu précédemment combien l'effet des impuretés peut-être important sur les taux de production des espèces.

En résumé, la colonne positive présente donc l'avantage d'être un milieu dont les caractéristiques sont bien connues. Elles constituent à ce titre une première étape dans l'étude des décharges d'oxygène.

II - 4. Choix d'une méthode de mesure : Spectroscopie d'absorption

II - 4. 1. Avantages de la méthode

La spectroscopie d'absorption, on l'a vu est bien adaptée à la géométrie de notre expérience. Elle présente de plus de nombreux avantages.

- C'est une technique de mesure "in situ" qui ne perturbe pas le plasma étudié. Ce n'est pas le cas d'autres techniques comme la titration par NO, la calorimétrie ou tout autre dosage physico-chimique.

- Elle permet des mesures en "temps réel". En effet, les enregistrements de l'absorption des espèces considérées rendent compte de la concentration de ces espèces au moment où elles sont formées.

- Les densités mesurées sont des densités absolues qui ne sont pas reportées en fonction de la densité d'oxygène moléculaire initiale par exemple.

- Enfin, elle présente l'avantage d'être de mise en oeuvre simple à condition de disposer d'une source de lumière suffisamment intense à la longueur d'onde étudiée.

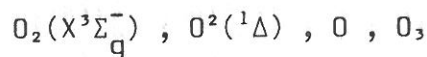
II - 4. 2. Description de la méthode

La spectroscopie d'absorption est une méthode de mesure de la densité d'une espèce couramment employée. Cette méthode décrite par Mitchell et Zemansky [42] permet de déterminer la concentration d'un état à partir de la mesure de l'absorption d'un faisceau de lumière

$$A = 1 - \frac{I_t}{I_0}$$

où I_0 est l'intensité lumineuse incidente source et I_t l'intensité transmise après passage au travers du milieu absorbant de longueur L .

Quatre espèces ont été dosées par cette méthode :



II - 4. 3. Choix de la longueur d'onde incidente.

La mesure de la concentration d'ozone a été effectuée à 253,7 nm, maximum d'absorption dans la bande de Hartley avec comme section efficace d'absorption : $\sigma = 10^{-17} \text{ cm}^2$

On s'affranchit de l'absorption due à l'oxygène moléculaire en prenant comme référence la valeur de l'intensité source après atténuation par l'oxygène moléculaire O_2 . Cette mesure est décrite au chapitre III.

La mesure de la concentration en oxygène singulet a été effectuée à 128,5 nm, longueur d'onde où la section efficace d'absorption de l'état métastable ($\sigma_a = 1,7 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$) est très supérieure à celle du fondamental ($\sigma_x = 4,3 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$) [12].

La mesure de la concentration de O_2 dans l'état fondamental qui permet une bonne estimation de la température de la décharge a été effectuée à 134 nm où $\sigma_x = 2,6 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ et $\sigma_a = 4 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$ (cf. chapitre III).

L'oxygène atomique dans son état fondamental a été dosé par l'absorption de la raie de résonance de l'oxygène atomique :



Cette mesure est décrite au chapitre III.

Chapitre III
DISPOSITIF EXPERIMENTAL
ET
MESURES

III - 1. Dispositif expérimental

le montage expérimental représenté fig. III - 1 se compose de trois parties qui seront décrites successivement : la source de lumière ultraviolette, la décharge électrique, le système de détection.

III. 1. 1. La décharge lumineuse

Comme il a été dit précédemment la décharge étudiée est la colonne positive d'une décharge continue excitée dans un tube de pyrex de 50 cm de longueur et de 16 mm de diamètre intérieur. Quatre électrodes disposées le long du tube permettent de produire des décharges de différentes longueurs.

Trois configurations ont été utilisées dans nos expériences suivant l'espèce étudiée :

- configuration 1 - 4 : Dosage de O,
Dosage de O₂ (³Σ_g⁻)
- configuration 1 - 3 : Dosage de O
- configuration 2 - 4 : Dosage de O₂ (¹Δ)

Le tube est fermé à ses deux extrémités par deux fenêtres en MgF₂ (Diamètre 20 mm, épaisseur 1 mm) autorisant la transmission de l'ultraviolet lointain jusqu'à environ 120 nm (fig. III - 2). Ces fenêtres ne sont pas sensibles à l'humidité et résistent bien au bombardement électronique. Un tube en pyrex spiralé au niveau de l'électrode de

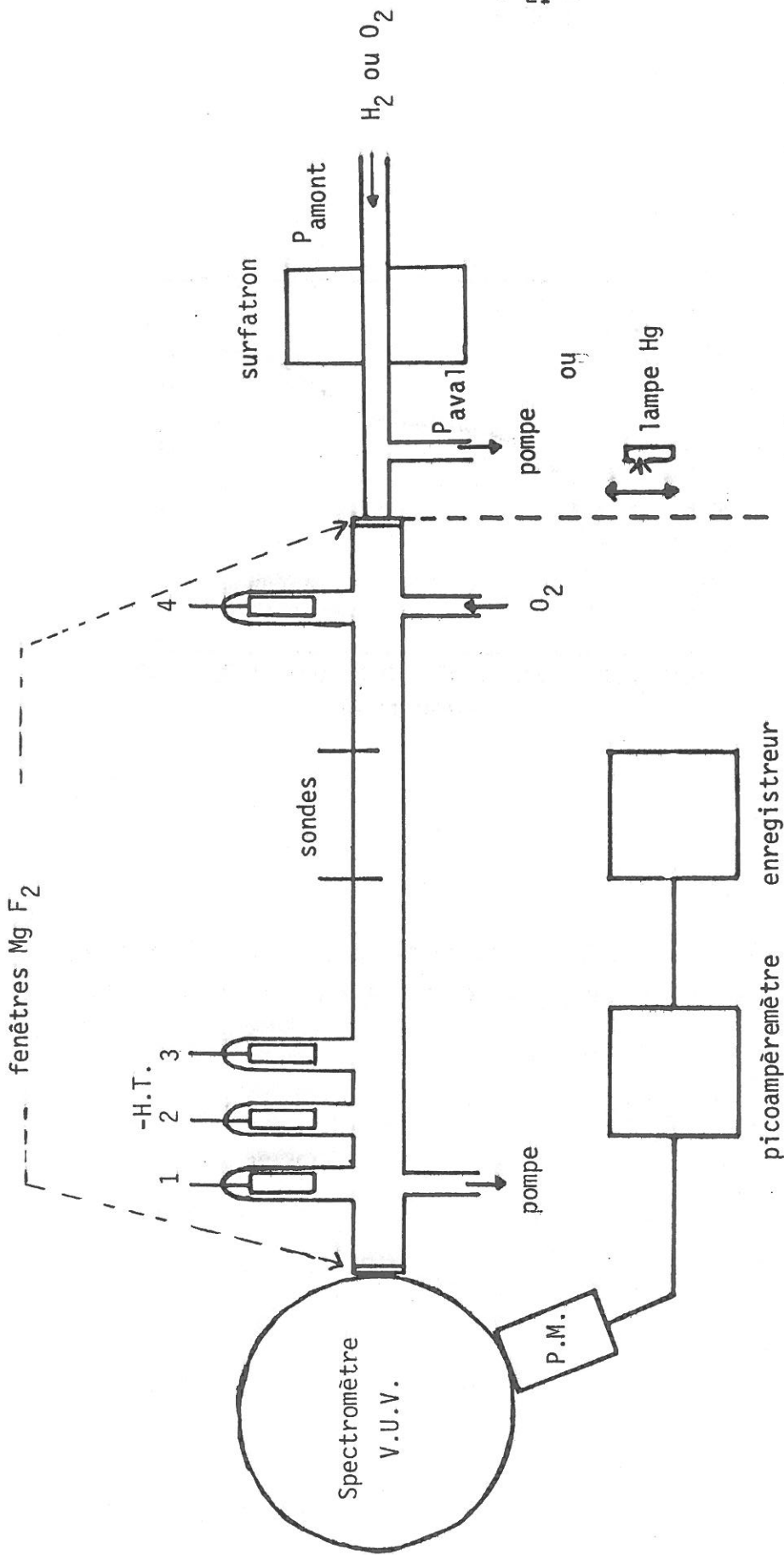


Fig. III-1 - Dispositif expérimental.

- Configurations
- 1-4 Dosage de O_3 à 253 nm et dosage de $O_2(^3\Sigma_g^-)$ à 134 nm.
 - 2-4 Dosage de $O_2(^1\Delta_g)$ à 128 nm.
 - 1-3 Dosage de 0 à 130 nm.

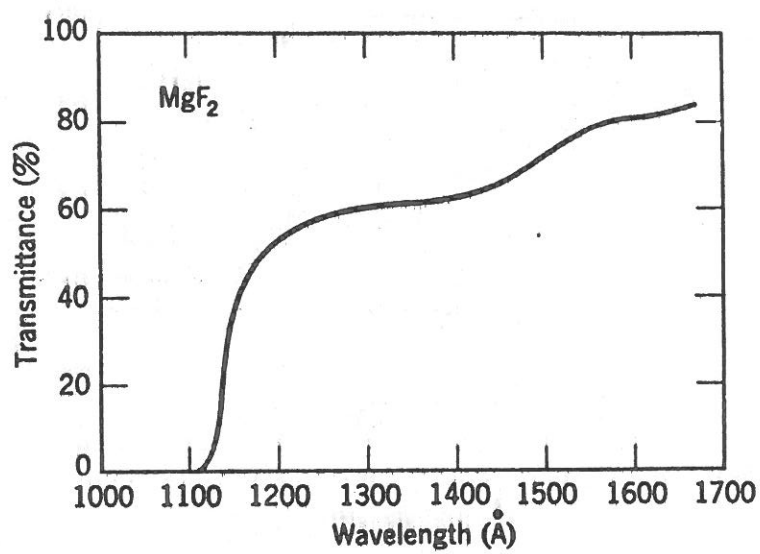


Fig. III-2 - Transmission de MgF_2 (1 mm d'épaisseur) en fonction de la longueur d'onde [46].

masse permet de s'affranchir des problèmes d'amorçage sur le bâti dus aux hautes tensions employées.

L'arrivée d'oxygène dans le tube s'effectue après passage dans l'enroulement de pyrex. Le flux d'oxygène ainsi orienté permet aux espèces formées entre les électrodes 1 et 3 par exemple de ne pas diffuser dans la partie du tube où il n'y a pas de décharge ce qui aurait pour effet de fausser les mesures d'absorption. Un micro débitmètre "Setaram" placé à la sortie de la bouteille d'oxygène, Air liquide N 48, fournit une mesure du débit de gaz. Une jauge de pression absolue "Baratron MKS" permet de connaître la pression à l'entrée du dispositif de décharge.

Le pompage du tube est assuré par une pompe Alcatel de $12 \text{ m}^3/\text{h}$ de débit. Nous avons tenu compte de la perte de charge due au débit d'oxygène dans l'enroulement de pyrex pour mesurer la pression au centre du tube.

Le domaine des pressions étudiées s'étend de 0,2 à 5 T pour des débits variant de $7 \cdot 10^{-2}$ à $3 \text{ cm}^3/\text{s}$ (S.T.P.). (voir fig. III - 3)

Les électrodes sont reliées à une alimentation continue régulée en tension de caractéristiques 0-120 mA pour une tension de 0 à 10 KV par l'intermédiaire d'une résistance de charge. En pratique, cette dernière est constituée d'un panier de 4 résistances de $47 \text{ k}\Omega$ chacune permettant une association en série ou en parallèle. Deux types de configurations ont été employées. L'exploration en courants de 10 à 80 mA a été faite en utilisant deux résistances en parallèle pour former une résistance totale de $23,5 \text{ k}\Omega$. L'association de deux ou trois résistances en série est employée pour l'exploration des bas courants (0 à 10 mA). Un boîtier d'interrupteurs permet d'allumer la décharge entre deux quelconques des électrodes. La mesure du champ électrique régnant dans la colonne positive est fournie par deux sondes électrostatiques en tungstène disposées entre les électrodes 3 et 4 à 10 cm de distance l'une de l'autre.

III - 1. 2. La source de lumière U.V.

La source utilisée est une décharge microonde à 2,45 GHz excitée par une cavité de type "surfatron".

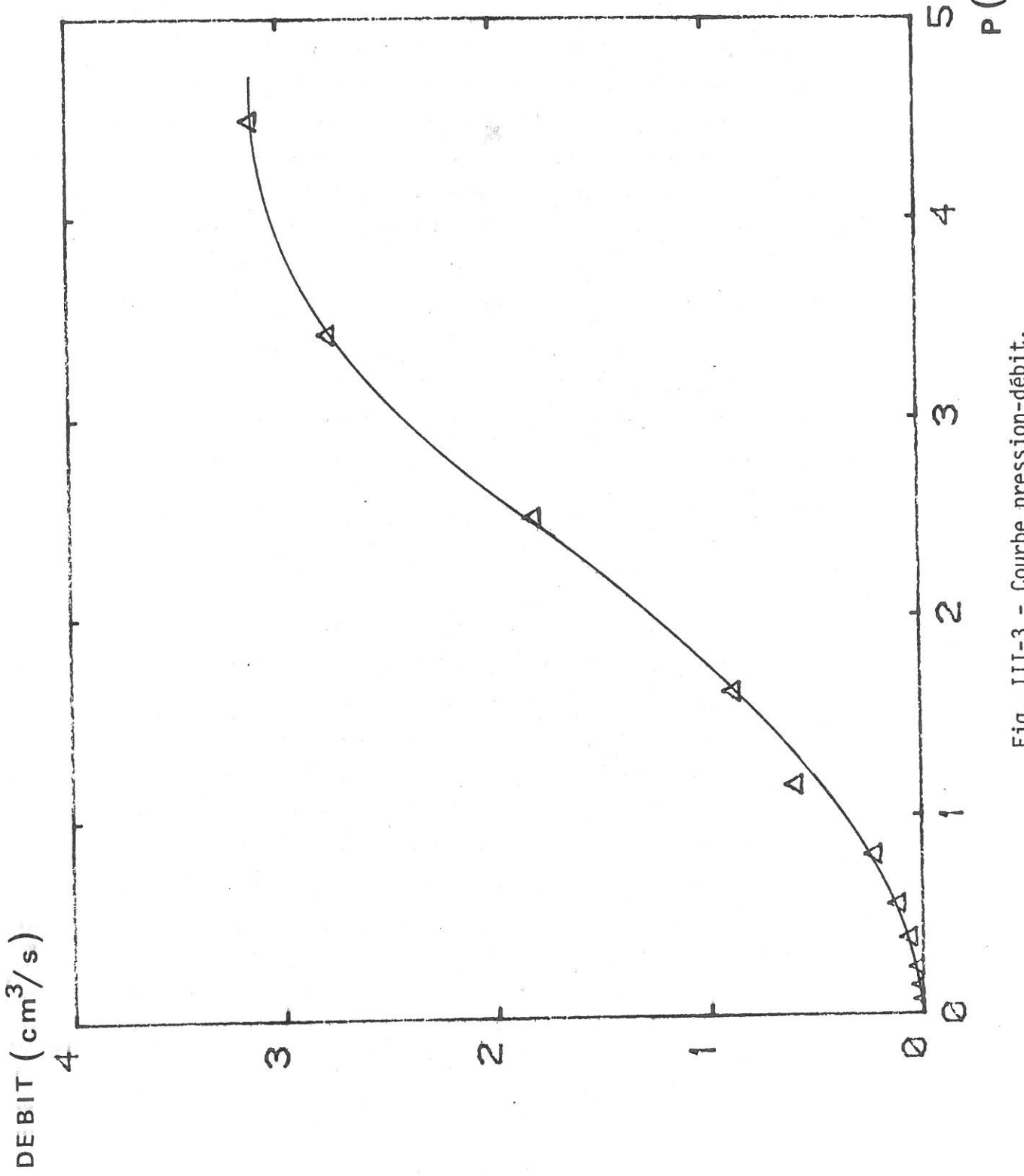


Fig. III-3 - Courbe pression-débit.

L'ensemble est constitué d'une cavité cylindrique en laiton entourant un capillaire de Quartz de diamètre intérieur 4 mm contenant le plasma. (fig. III - 4)

La structure coaxiale du système est responsable de la configuration et de l'orientation du champ électrique. Une antenne permet d'adapter l'impédance du système pour assurer le meilleur transfert de puissance du générateur microonde au plasma. Les conditions de fonctionnement retenues sont les suivantes : la puissance incidente P_i est de 120 W pour un couplage d'environ 85 % ; les pressions amont et aval sont respectivement de 0,75 T et 0,16 T lorsque le surfatron est utilisé dans l'oxygène et de 1,35 T et 0,28 T lorsqu'il est utilisé dans l'hydrogène.

Ce type de décharge présente plusieurs avantages parmi lesquels ceux de ne pas perturber le plasma (absence d'électrode) et d'être de mise en oeuvre aisée. De plus, la géométrie cylindrique de la décharge permet d'obtenir une source dont l'intensité lumineuse est maximale sur l'axe du tube.

Le dosage de l'ozone à 253,7 nm est quant à lui effectué à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure basse pression (Oriol 6035) dans laquelle 90 % de l'énergie est émise à cette longueur d'onde

III - 1. 3. Le système de détection.

L'extrémité du tube d'absorption est placée devant la fente d'entrée d'un monochromateur V.U.V. de 50 cm de distance focale (type A5M Jobin Yvon), équipé d'un réseau holographique torique de 1200 traits/mm. Ce réseau assure une meilleure luminosité qu'un réseau sphérique. La fonction d'appareil pour des fentes d'entrée et de sortie de 20 μ m de largeur, disymétrique de largeur 0,172 nm est représentée fig III - 5. Un scintillateur de Salycilate de Sodium, placé après la fente de sortie, transforme par fluorescence le rayonnement ultra-violet en un spectre continu centré vers 400 nm [46] fig III - 6,

* Le scintillateur est obtenu par dépôt à chaud de salycilate de sodium en solution saturée dans du méthanol sur une pastille de Quartz (diamètre 32 mm ; épaisseur 3 mm)

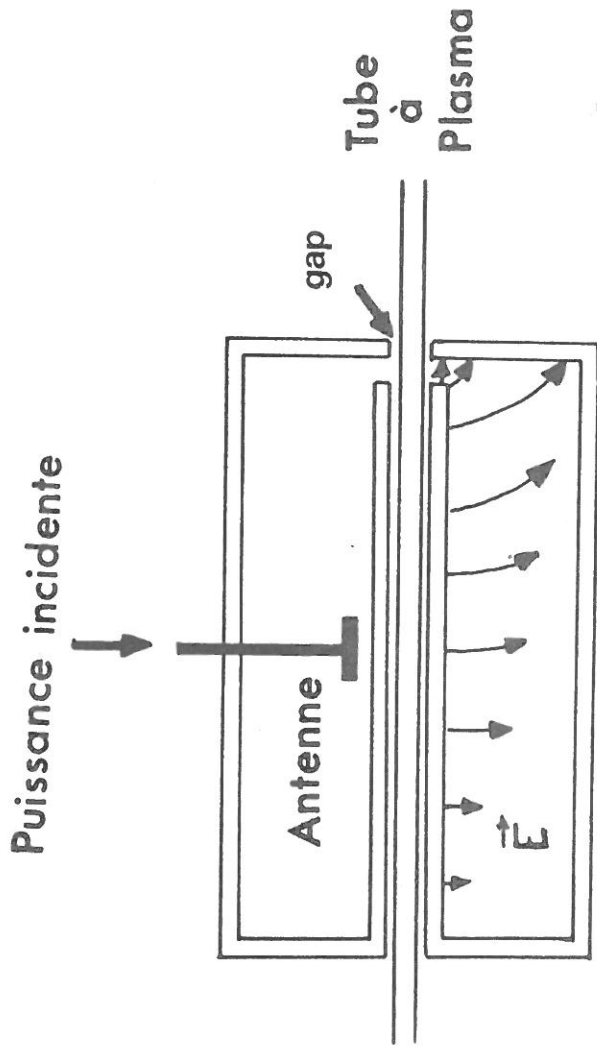


Fig. III-4 - Surfatron.

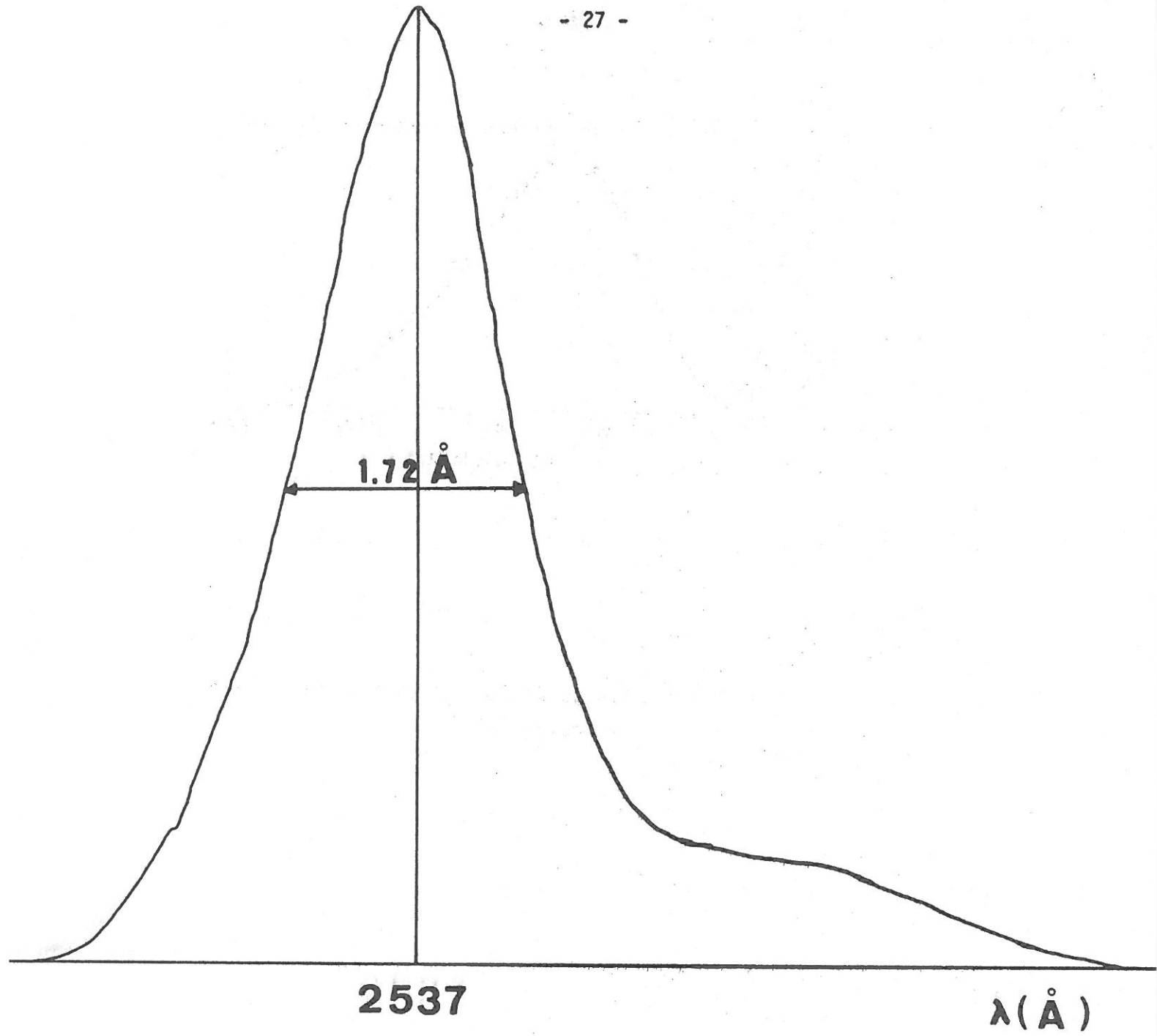


Fig. III-5 - Fonction d'appareil : $F(\lambda)$.

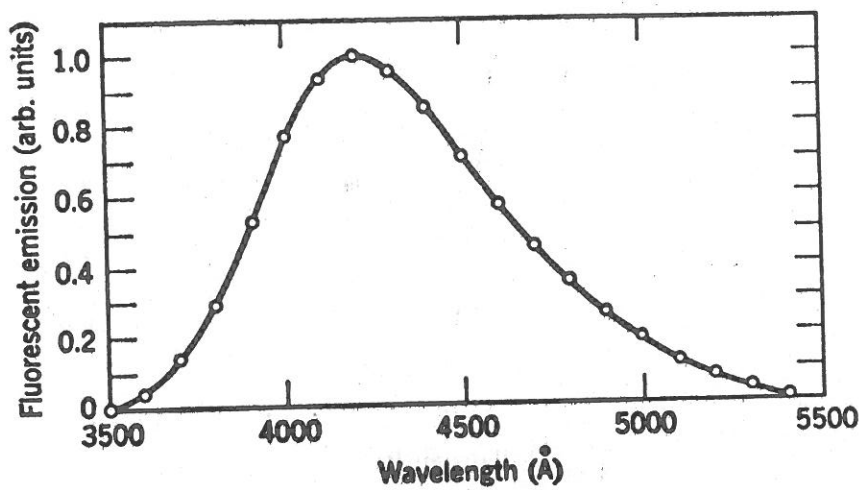


Fig. III-6 - Courbe de fluorescence du salicylate de sodium [46].

lequel est ensuite détecté par un photomultiplicateur Thorn EMI type 9804/B. Une pompe turbomoléculaire assure dans le monochromateur un vide de l'ordre 10^{-5} Torr.

III - 2. Mesure du champ électrique ; Modes de la décharge luminescente dans l'oxygène

III - 2. 1. Méthode de mesure

Le champ électrique est déterminé à l'aide de deux sondes électrostatiques. A cet effet, deux fils de tungstène de 1 mm de diamètre et 5 mm de longueur sont disposés le long du tube à 10 cm de distance. La différence des potentiels flottants entre les deux sondes est mesurée à l'aide d'une sonde T.H.T. de 1000 M Ω reliée à un voltmètre numérique.

III - 2. 2. Résultats expérimentaux

Un exemple de variation du champ électrique E en fonction du courant I de décharge est donné à la figure III - 7 pour différentes pressions. Cette courbe fait apparaître, pour des pressions supérieures à 2 Torr, deux régimes bien distincts de décharge caractérisés par des valeurs très différentes du champ électrique E de maintien de la décharge : un régime à champ électrique élevé (E compris entre 10 et 30 V/cm) dit H (de l'allemand Hoch) et un régime à champ électrique faible (E de l'ordre de quelques Volts par cm) dit T (de l'allemand Tief). La transition entre les deux régimes s'effectue de manière brutale.

Ce comportement du champ électrique E, remarqué pour la première fois en 1927 par Güntherschulze [3] a été observé par la suite par tous les expérimentateurs travaillant sur les colonnes positives d'oxygène.

Comme Seeliger et Wichman [3][4] nous observons (fig. III - 8) que la zone critique de changement de régime se déplace vers les bas courants lorsque la pression diminue. Le plasma très lumineux et de

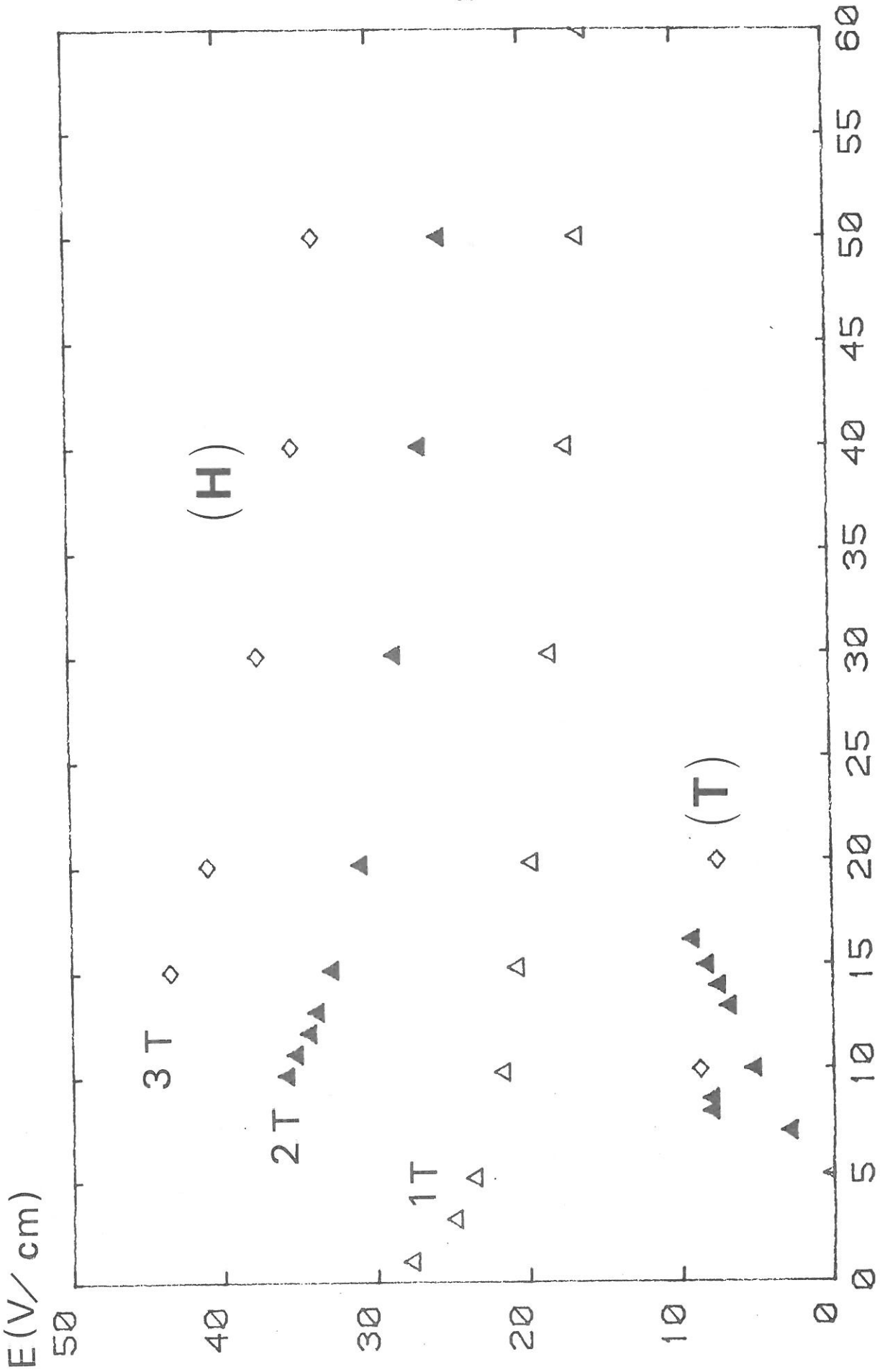


Fig. III-7 - Variation du champ électrique en fonction du courant.

I (mA)

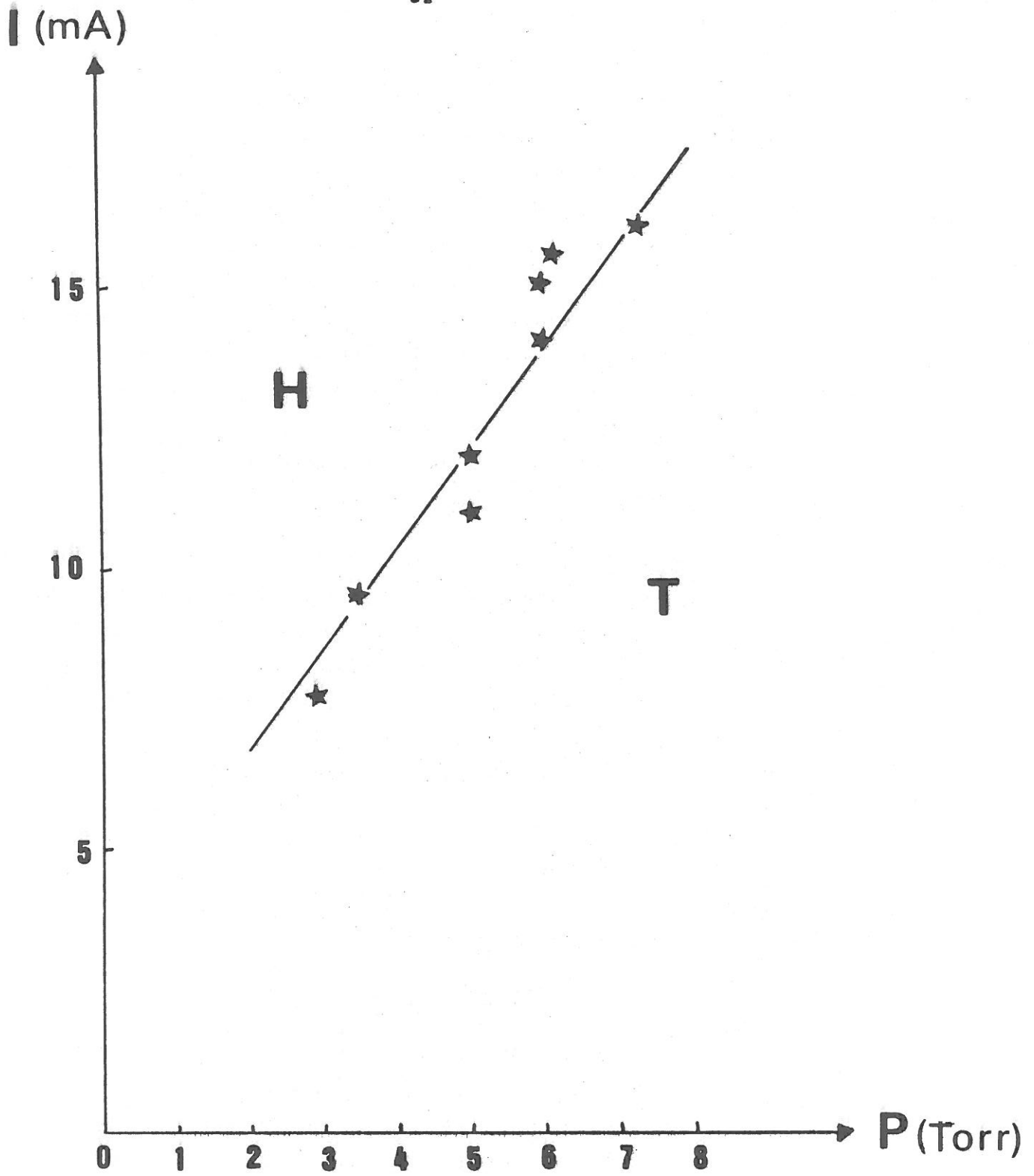


Fig. III-8 - Courbe de transition entre le mode H et le mode T.

couleur rose jusqu'à 1 T et gris bleu pour des pressions supérieures devient alors très peu lumineux et de couleur grisâtre. La présence de ces deux types de régimes est peu aisée à mettre en évidence pour des pressions inférieures à 3 T. En dessous de cette valeur, la transition a lieu à des faibles courants dont l'exploration est difficile en régime bas du fait de l'instabilité de la décharge dans ce mode de fonctionnement. La caractéristique courant-tension est représentée fig III - 9 pour une pression de 3 Torr. Le point de fonctionnement de la décharge correspond à l'intersection de la caractéristique et de la droite de charge. De plus, un phénomène d'hystérésis apparaît à la transition entre les deux régimes : la décharge tend à persister dans la forme existante. Pour une pression donnée, le point de transition dépend du sens de variation de I.

Lorsque I décroît la forme T apparaît à la cathode et progresse vers l'anode. Lorsque I décroît, la forme H apparaît à l'anode et progresse vers la cathode. Ceci signifie que les deux régimes de décharge peuvent être observés simultanément dans la colonne positive. La nature des parois, la distance entre les électrodes, la pollution du plasma par ces mêmes électrodes, le flux de gaz influent sur la présence de ces deux régimes dans la décharge [1].

III - 3. Densité électronique

III - 3. 1. Méthode de mesure

La densité électronique est mesurée d'après le déplacement de la fréquence de résonance (avec et sans plasma) d'une cavité R.F. accordée sur le mode TM_{020} . Cette cavité placée autour du tube à décharge* est excitée à l'aide d'un Wobulateur (Ferisol type GH 300). Le pic de résonance est visualisé sur un oscilloscope.

La cavité utilisée est une cavité cylindrique de diamètre intérieur 144 mm et de longueur 60 mm. La fréquence de résonance pour le

* Les mesures ont été effectuées dans un tube de quartz identique au tube utilisé pour la spectrométrie d'absorption.

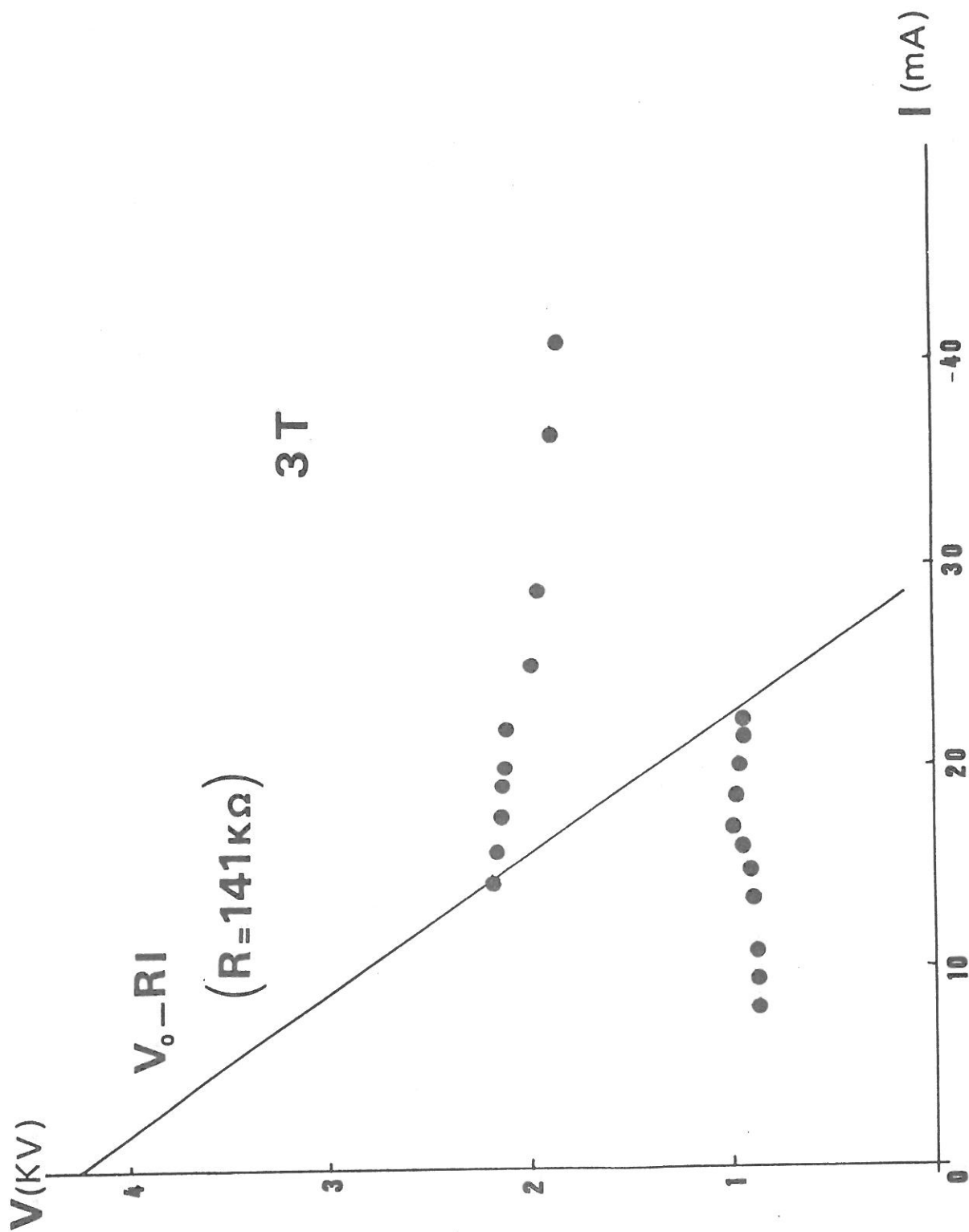


Fig. III-9 -- Caractéristique V-I.

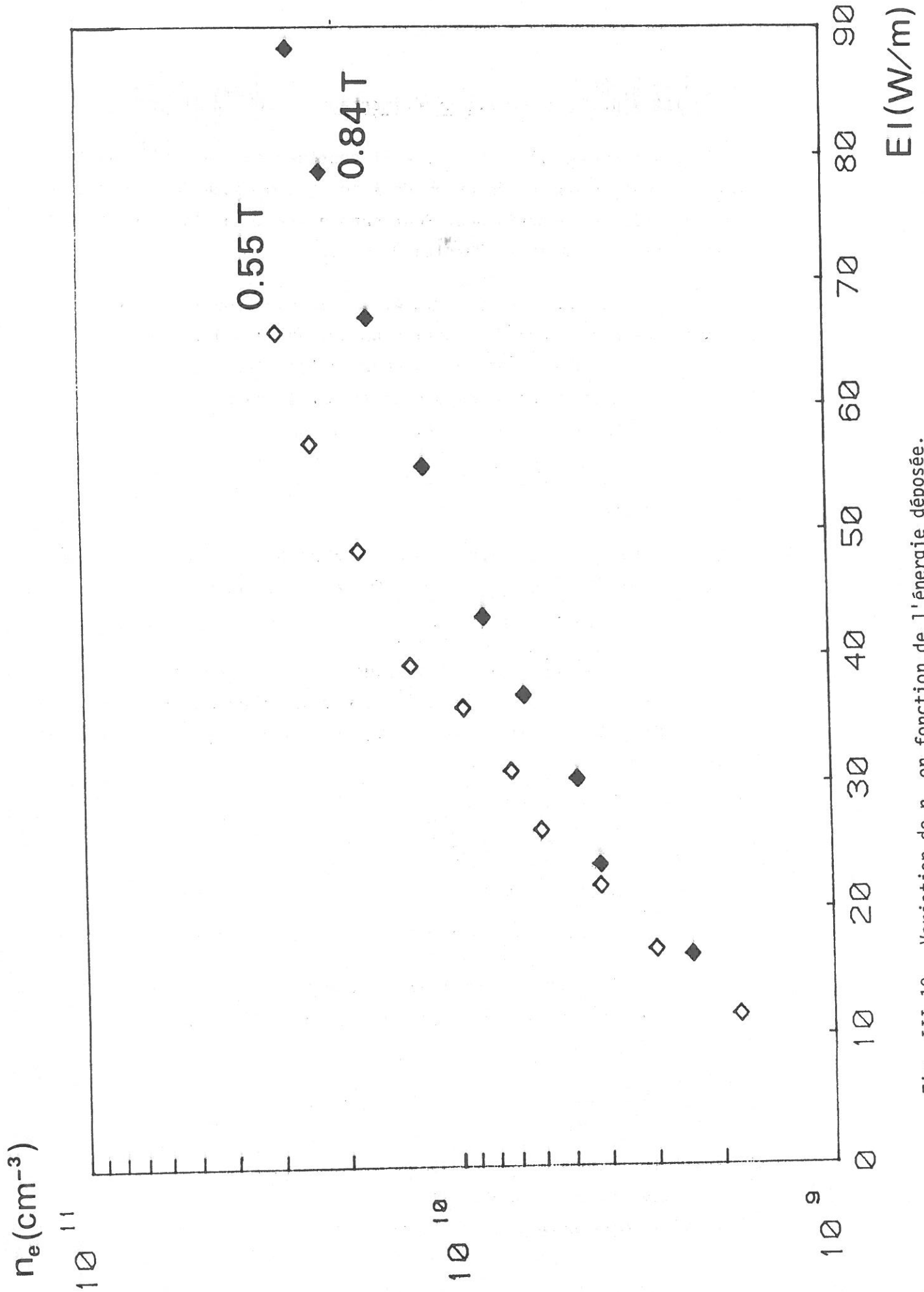


Fig. III-10 - Variation de n_e en fonction de l'énergie déposée.

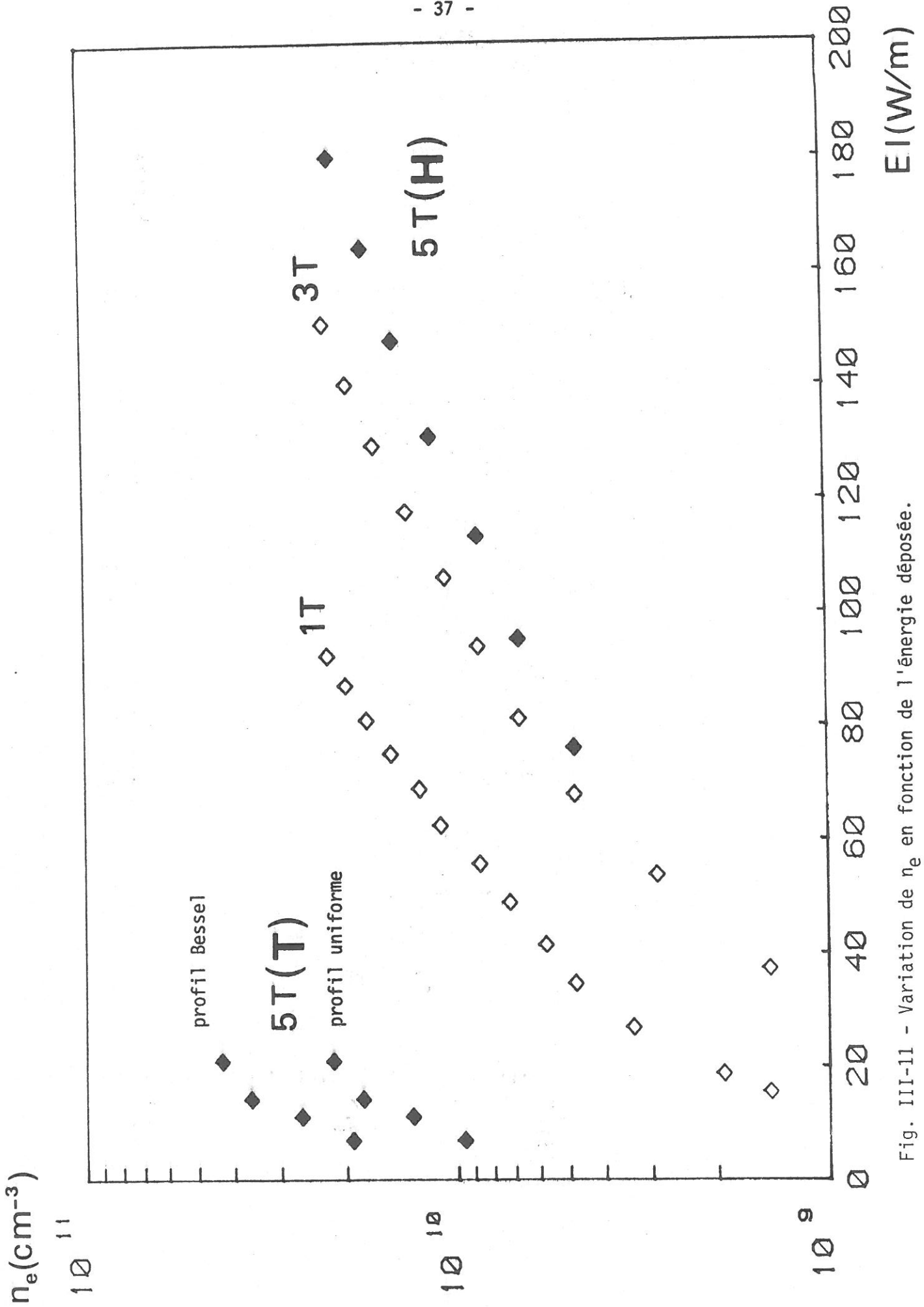


Fig. III-11 - Variation de n_e en fonction de l'énergie déposée.

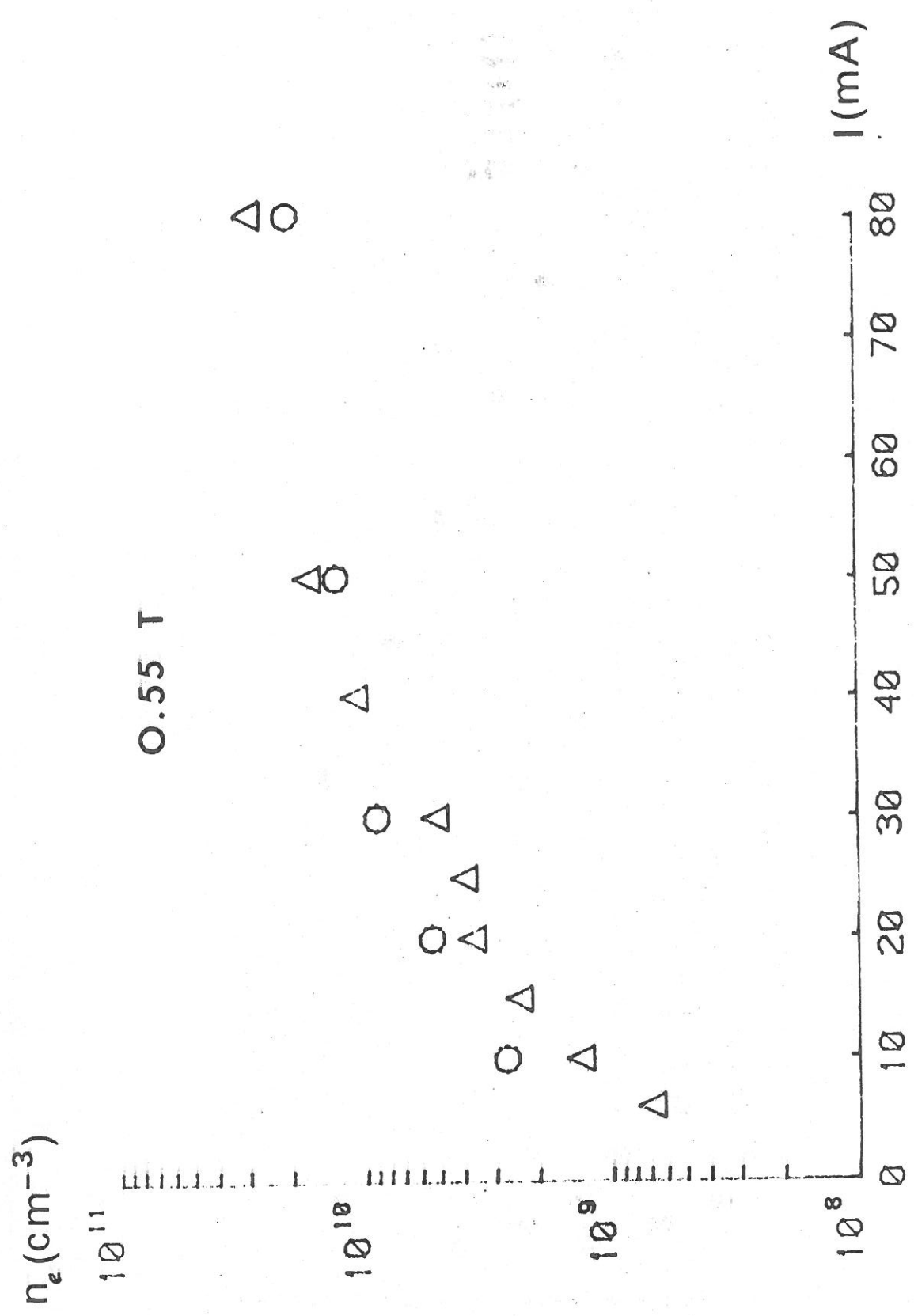


Fig. III-12 - Variation de n_e en fonction du courant ($P = 0.55 \text{ T}$)
(Δ expérience ; O calcul).

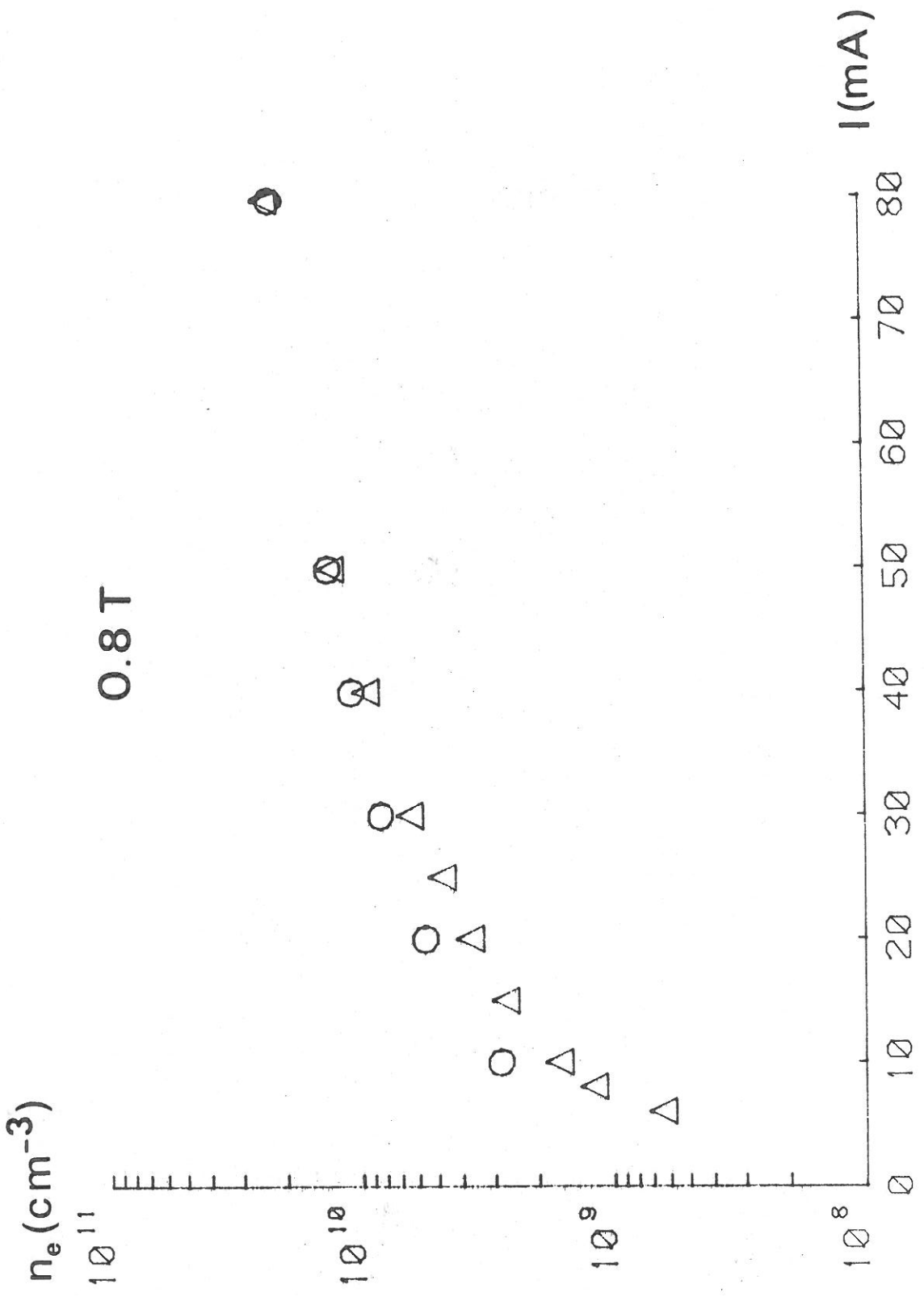


Fig. III-13 - Variation de n_e en fonction de I à P = 0.8 T.
(△ expérience ; ○ calcul).

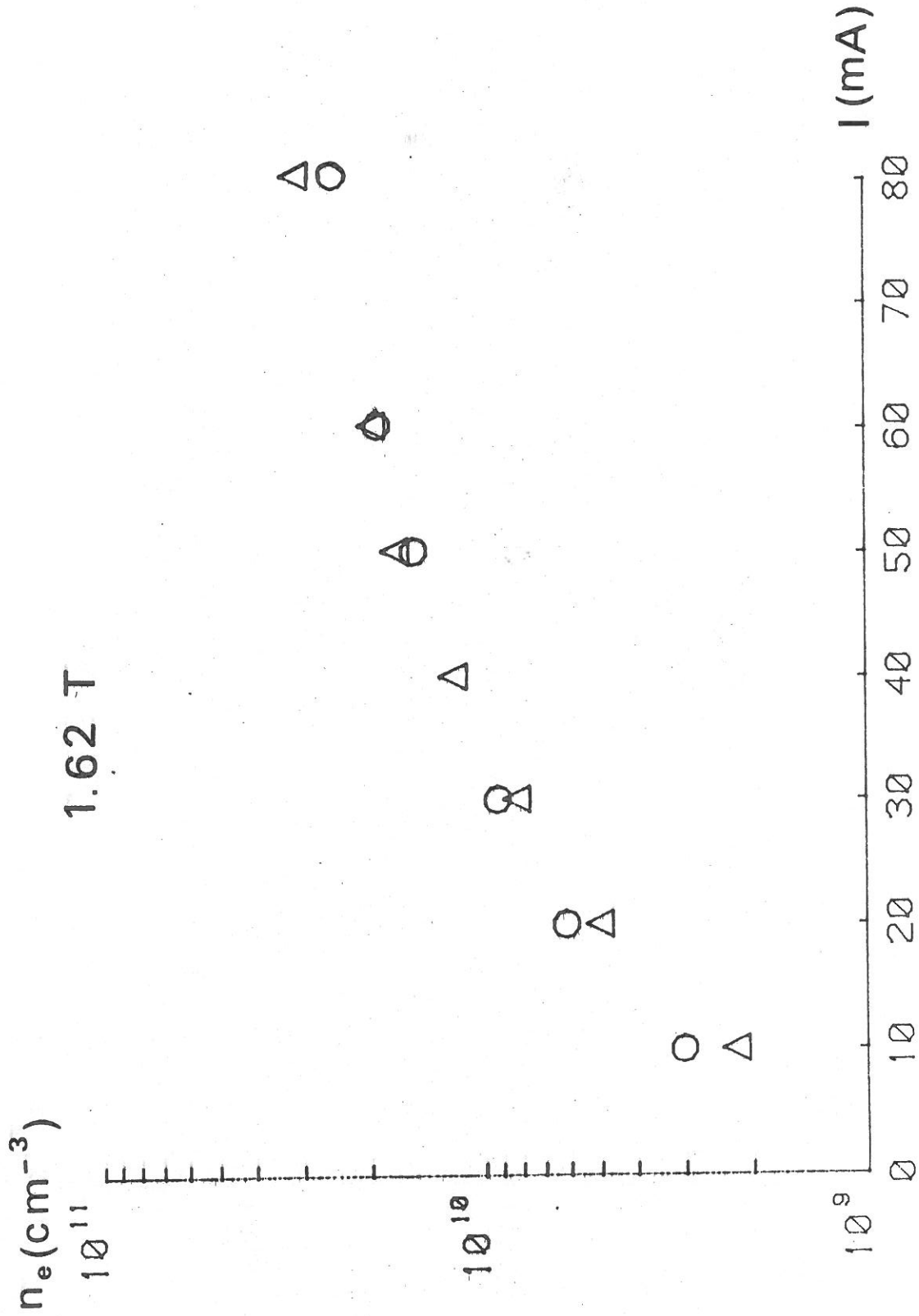


Fig. III-14 - Variation de n_e en fonction de I à 1,62 T.
(Δ expérience ; O calcul).

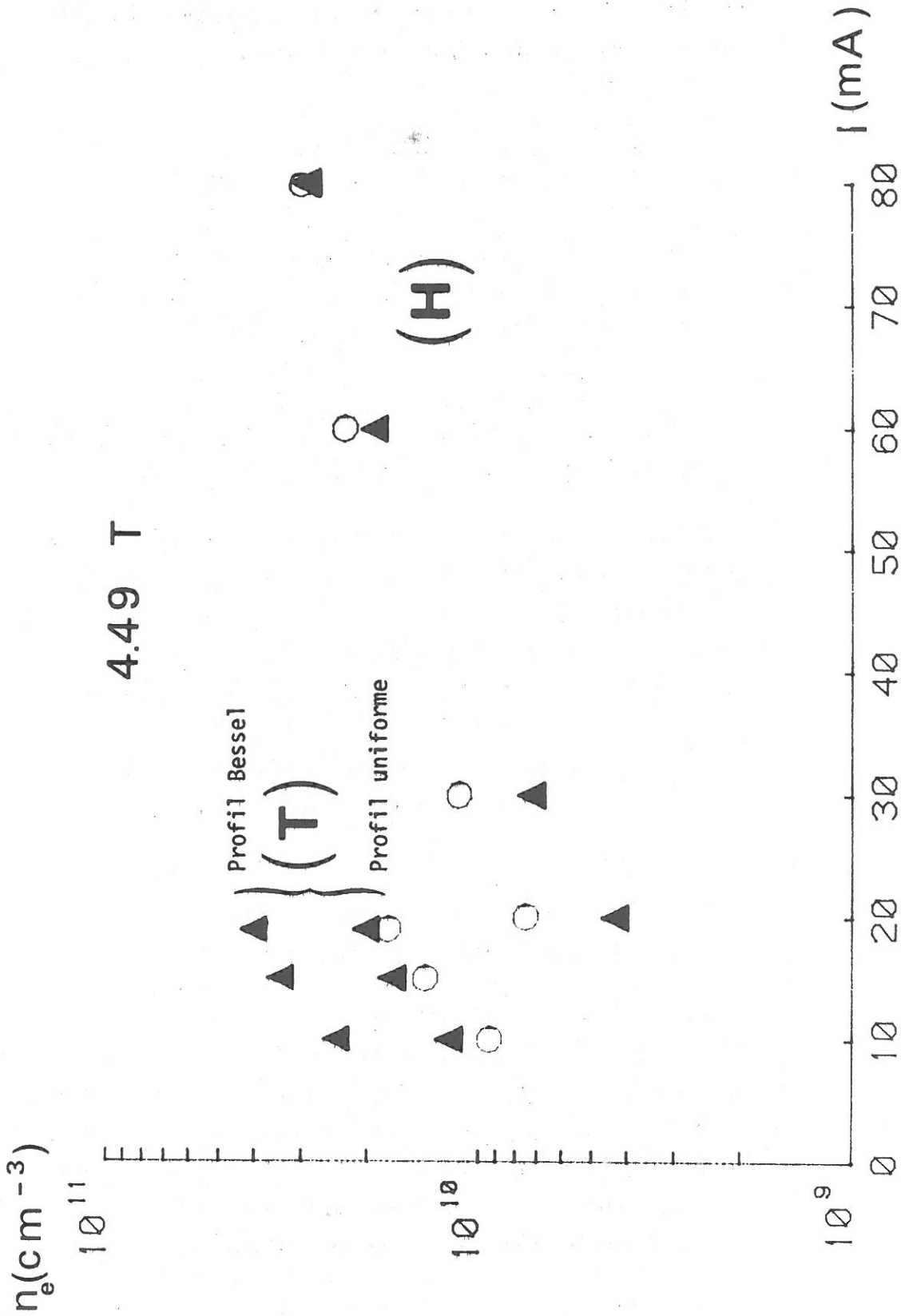


Fig. III-15 - Variation de n_e en fonction de I à 4,49 T.
(Δ expérience ; \circ calcul).

Dans le domaine de champ électrique réduit qui nous concerne (entre 30 et 80 Td) la vitesse de dérive électronique dans l'oxygène est une fonction pratiquement linéaire de $\frac{E}{N}$ [9] comme le montre la fig III - 16.

$$n_e (\text{cm}^{-3}) = \frac{I (\text{mA})}{4,46 \cdot 10^{-11} \frac{E}{N} (\text{Td}) + 1,17 \cdot 10^{-9}} \quad (\text{III} - 2)$$

Pour chaque pression et chaque courant une valeur de $\frac{E}{N}$ est déterminée, avec N^* nombre total de neutres, ce qui permet de calculer la densité électronique correspondante.

$$* \quad (N = [O_2] + [O_2(^1\Delta)] + [O] + [O,])$$

On constate une bonne concordance entre les densités électroniques mesurées et celles calculées.

Le changement de régime est observé à la pression de 5 Torr. En régime bas, la brusque chute du champ électrique induit une brusque diminution de $\frac{E}{N}$ et donc de la vitesse de dérive électronique V_D . La densité électronique, inversement proportionnelle à $\frac{E}{N}$ (équ. III - 2) augmente donc brutalement pour la valeur du courant I caractéristique de la transition H-T (fig. III -15). Il convient de noter que ces résultats expérimentaux sont en bon accord avec les valeurs de densité électronique mesurées par Dettmer [1] à l'aide d'une cavité toroïdale.

III - 4. Mesure de la température du gaz

Les processus cinétiques intervenant en milieu plasma dépendent de la température T des espèces neutres de la décharge. Sa détermination peut-être effectuée à partir de la mesure de la densité des particules neutres $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ de la décharge. L'application de l'équation d'état des gaz parfaits reliant P , N et T permet d'obtenir une estimation de la température. La méthode employée repose sur l'absorption par les molécules neutres à la longueur d'onde de 134 nm.

La section efficace d'absorption de l'oxygène moléculaire dans son état fondamental est déterminée par l'absorption des molécules neutres dans le tube sans allumer la décharge.

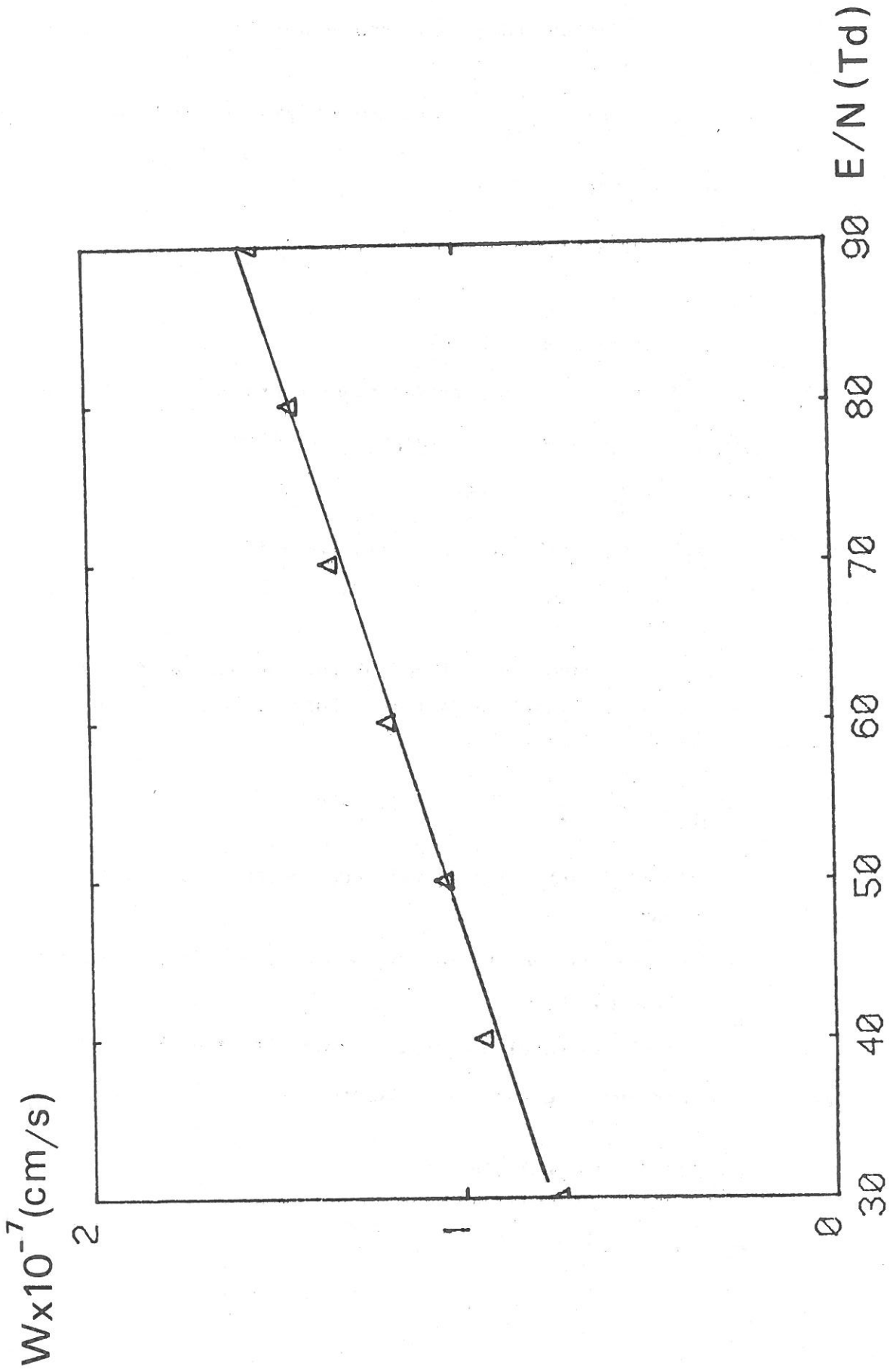


Fig. III-16 - Variation de la vitesse de dérive des électrons en fonction de E/N .

Soit I_{00} l'intensité du faisceau source lorsque le tube est pompé ($p < 10^{-2}$ Torr)

et I_x l'intensité du faisceau source après absorption par le gaz neutre.

On peut écrire :

$$\frac{I_x}{I_{00}} = e^{-n_x \sigma_x L_x}$$

avec L_x longueur du tube = 50 cm

La section efficace σ_x est déterminée expérimentalement par la pente de $\text{Log} \frac{I_{00}}{I_x}$ en fonction de P . La température du gaz est alors de 300°K et $n_x (\text{cm}^{-3}) = 3,21 \cdot 10^{16} P$ (Torr)

Dans ces conditions, on trouve que (fig III - 17)

$$\sigma_x = 2,6 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$$

Revenons au calcul de la température. Lorsque la décharge est en marche, le gaz s'échauffe à la température T , la concentration n_x est alors donnée par $n_x = P/kT$

$$\text{Log} \frac{I}{I_0} = -n_x \sigma_x L \quad (\text{III} - 4)$$

où I_0 représente l'intensité du faisceau source à la traversée du tube pompé

I représente l'intensité du faisceau source à la traversée du tube avec plasma

n_x représente la densité d'oxygène moléculaire $\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$

et L la longueur du plasma : $L = 40$ cm.

La relation (III - 4) peut s'écrire :

$$n_x = \frac{-\text{Log} \frac{I}{I_0}}{\sigma_x L}$$

d'où

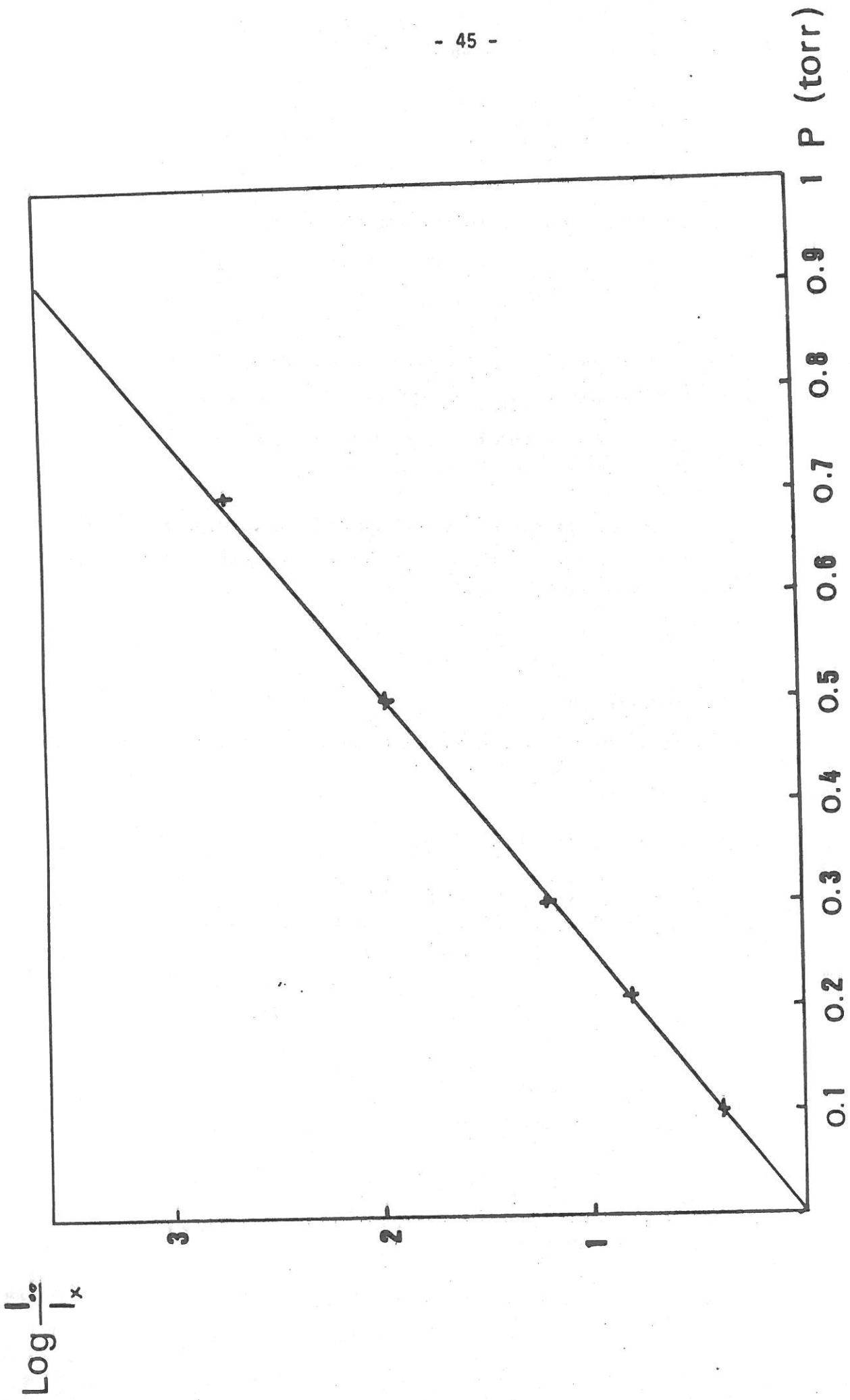


Fig. III-17 - Détermination expérimentale de σ_x .

$$T = \frac{P}{n_x k} = \frac{P \sigma_x L}{-k \text{Log} \frac{I}{I_0}} \quad (\text{III} - 5)$$

c'est à dire, dans nos conditions expérimentales :

$$T = - 1.0.10^3 \frac{P \text{ (Torr)}}{\text{Log} \frac{I}{I_0}} \quad (\text{III} - 6)$$

Cette méthode de mesure a été testée en chauffant le tube par un cordon chauffant à 200° C pour une pression de 1 Torr.

La température ainsi déterminée est entachée d'une certaine erreur du fait d'approximations lors du calcul de n_x .

La première erreur consiste à négliger l'absorption due aux molécules d'oxygène dans l'état excité $O_2(^1\Delta)$. On doit en effet écrire, de manière plus rigoureuse que :

$$\text{Log} \frac{I}{I_0} = - n_x \sigma_x L - n_a \sigma_a L \quad (\text{III} - 7)$$

où n_a = densité de $O_2(^1\Delta)$

σ_a = section efficace d'absorption de $O_2(^1\Delta)$ à 134 nm soit environ
 $\sigma_a \sim 4,7.10^{-19} \text{ cm}^2$

l'erreur effectuée est donc

$$\frac{\Delta n_x}{n_x} = \frac{-\frac{1}{L} \text{Log} \frac{I}{I_0} - \left(-\frac{1}{L} \text{Log} \frac{I}{I_0} - n_a \sigma_a\right)}{\sigma_x} \cdot \frac{\sigma_x}{-\frac{1}{L} \text{Log} \frac{I}{I_0} - n_a \sigma_a} \quad (\text{III} - 8)$$

soit

$$\frac{\Delta n_x}{n_x} = \frac{n_a \sigma_a}{\frac{1}{L} \text{Log} \frac{I}{I_0} + n_a \sigma_a}$$

d'où

$$\frac{\Delta n_x}{n_x} = - \frac{1}{\frac{\text{Log} \frac{I}{I_0}}{Ln_a \sigma_a} + 1} \quad (\text{III} - 9)$$

Comme on a toujours $\ln_a \sigma_a \ll \log \frac{I}{I_0}$, l'erreur commise est négligeable. Pour nous en convaincre, prenons l'exemple d'une mesure effectuée à 1 T et 50 mA. La densité de $O_2(^1\Delta)$ est d'environ 2.10^{15} cm^3 .

Dans ces conditions,

$$\frac{\Delta n}{n_x} = \frac{\Delta T}{T} = 1,7 \%$$

cette erreur ne serait plus que de 0,9 % à 10 mA.

La deuxième erreur, beaucoup plus importante celle-là, tient à la signification de la pression P dans l'équation d'état servant à déterminer T. La pression P mesurée par un baratron indique une pression totale. Elle prend donc en compte toutes les espèces neutres et on peut écrire :

$$P = (N_{O_2} + N_{O_2^*} + N_O + N_{O_3})kT \quad (\text{III} - 10)$$

où P est la pression totale
et T la température des neutres.

On suppose dans cette expression que les températures des espèces neutres sont égales c'est-à-dire que $T_{O_2} = T_{O_2^*} = T_O = T_{O_3}$,

Dans notre cas, comme nous le verrons, N_{O_3} est trop faible pour intervenir réellement.

La température T' que nous avons considérée est celle tirée de l'équation d'état :

$$P = N_{O_2} k T' \quad (\text{III} - 11)$$

où P est la pression totale.

Nous avons donc surestimé T puisque nous n'avons pas pris en compte l'influence des autres particules neutres

de (III - 10 et 11) on tire :

$$N_{O_2} k T' - N_{O_2} k T - N_{O_2^*} k T - N_O k T = 0 \quad (\text{III} - 12)$$

$$\text{d'où} \quad \frac{\delta T}{T} = \frac{N_{O_2^*} + N_O}{N_{O_2}}$$

l'erreur sur T dans nos mesures s'échelonne de quelques % à 20 %.

Elle diminue lorsque la pression augmente et le courant diminue comme le montre le tableau ci-dessous

| P (Torr) / I (mA) | 0,55 | 1,15 | 2,5 |
|-----------------------|--------|-------|------|
| 80 | 26,4 % | 24 % | 19 % |
| 50 | 20 % | 19 % | 14 % |
| 10 | 8 % | 7,2 % | 4 % |

La température de la paroi T_p est relevée par l'intermédiaire d'une sonde à résistance de platine (Chauvin - Arnoult) au contact de la paroi externe du tube pour différentes pressions et différents courants. Cette température est sensiblement la même que celle régnant sur la paroi interne du tube. En effet, soit δT la variation de température au travers du tube de pyrex pour un courant de décharge de 50 mA et un champ caractéristique E de 15 V/cm.

La conductivité thermique λ est définie par l'expression vectorielle

$$\vec{Q} = -\lambda \vec{\nabla} T$$

où Q désigne le flux de chaleur
$$= \frac{\text{Energie}}{\text{Surface} \times \text{temps}} = \frac{E}{s \times t} \quad (\text{III} - 13)$$

Si e désigne l'épaisseur de la paroi du tube de pyrex, l'expression (13) permet de calculer la variation de température au travers de cette paroi. On peut écrire :

$$\frac{EI}{2\pi R} = \lambda \frac{\delta T}{e} \quad \text{soit} \quad \delta T = \frac{e}{\lambda} \frac{EI}{2\pi R}$$

$$\lambda_{\text{pyrex}} = 10^{-2} \text{ W/cm/K} \quad [49]$$

$$\delta T \approx 2^\circ \text{ K}$$

L'évolution de la température en fonction de la densité d'énergie déposée dans la décharge est représentée fig III - 18, 19. Pour une pression donnée, $T - T_p$ augmente avec EI . L'augmentation du courant de décharge produit des électrons énergétiques en plus grand nombre. Toutes les réactions du type $e + O_2 \longrightarrow$ produits, vont donc consommer des molécules d'oxygène dans leur état fondamental essentiellement $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ et par suite, la pression étant constante, la température T va augmenter. Pour une densité d'énergie donnée, la température diminue avec la pression. Ceci est à relier avec le fait que le taux de dissociation $\frac{[O]}{[O_2]}$ diminue avec la pression pour une intensité d'énergie fixée.

III - 5. Paramétrisation de la décharge.

L'étude des phénomènes régissant la cinétique d'une colonne positive nécessite de choisir des paramètres indépendants. Les concentrations des espèces mesurées seront reportées en fonction de ces paramètres.

Les figures III - 20, 21, représentent les variations de E/N en fonction de N et de n_e en fonction de N .

E/N varie avec N de manière quasiment indépendante du courant de décharge dans la gamme de champ électrique réduit où l'on travaille

$$30 < E/N < 80 \text{ Td}$$

n_e étant constant en fonction de N pour un courant de décharge donné.

Il apparaît donc que $\frac{E/N}{N}$ ou n_e et n_e constituent les deux paramètres indépendants recherchés.

remarque

On rappelle que N représente le nombre total de molécules

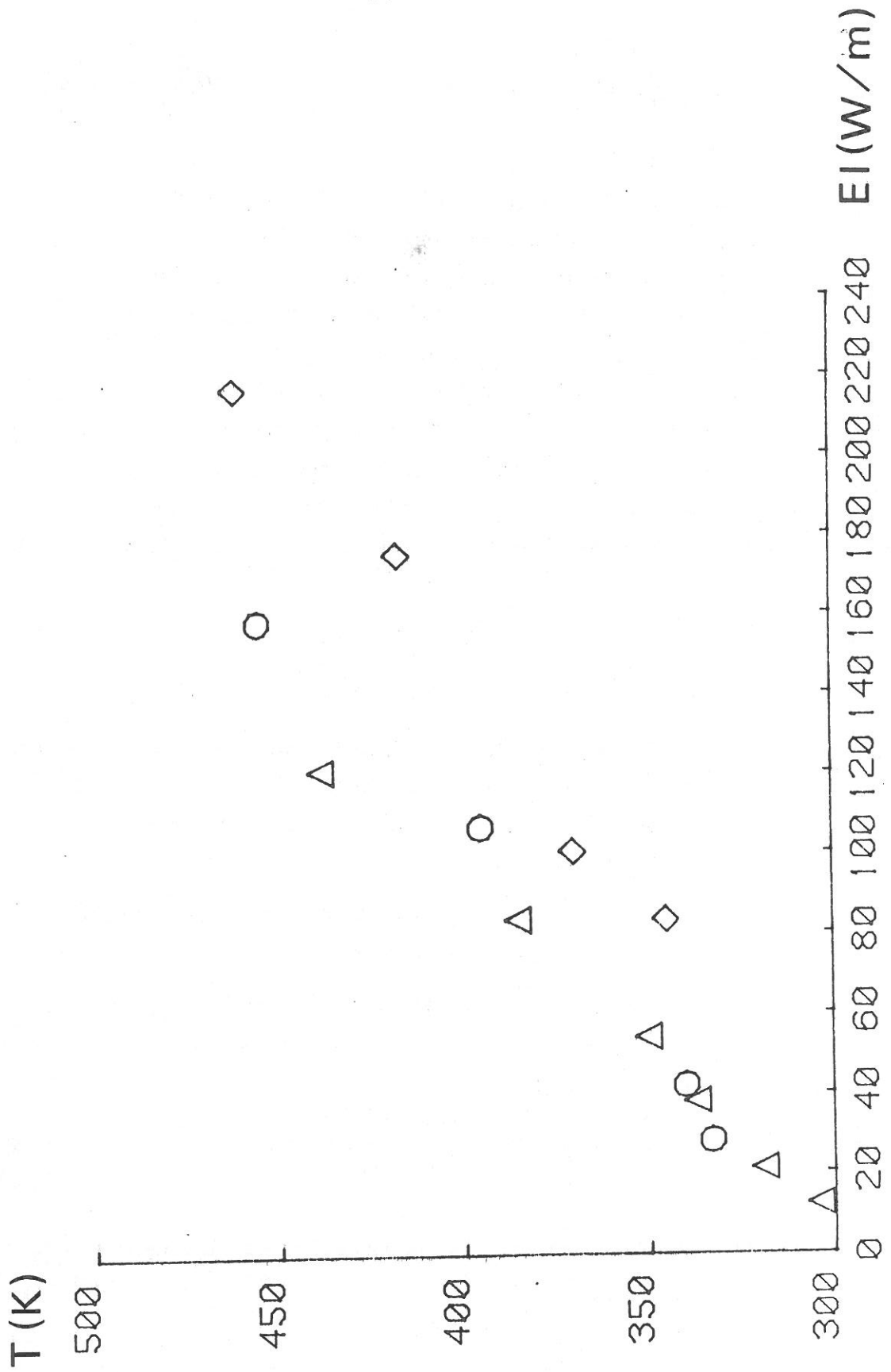


Fig. III-18 - Variation de T en fonction de l'énergie déposée (Δ 1,62 T ; ○ 2,5 T ; ◇ 4,7 T).

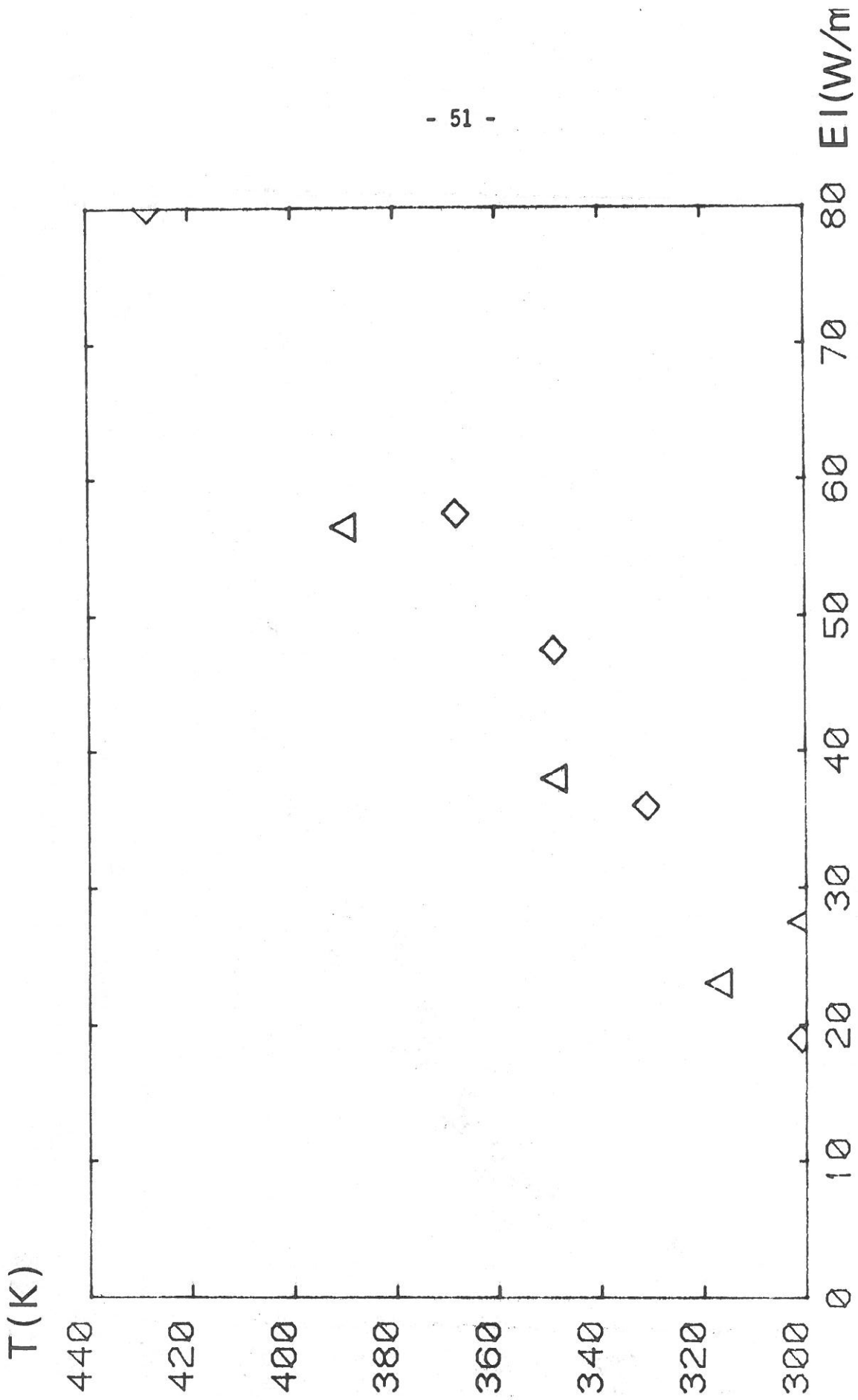


Fig. III-19 - Variation de T en fonction de l'énergie déposée (Δ 0,38 T ; \diamond 0,8 T).

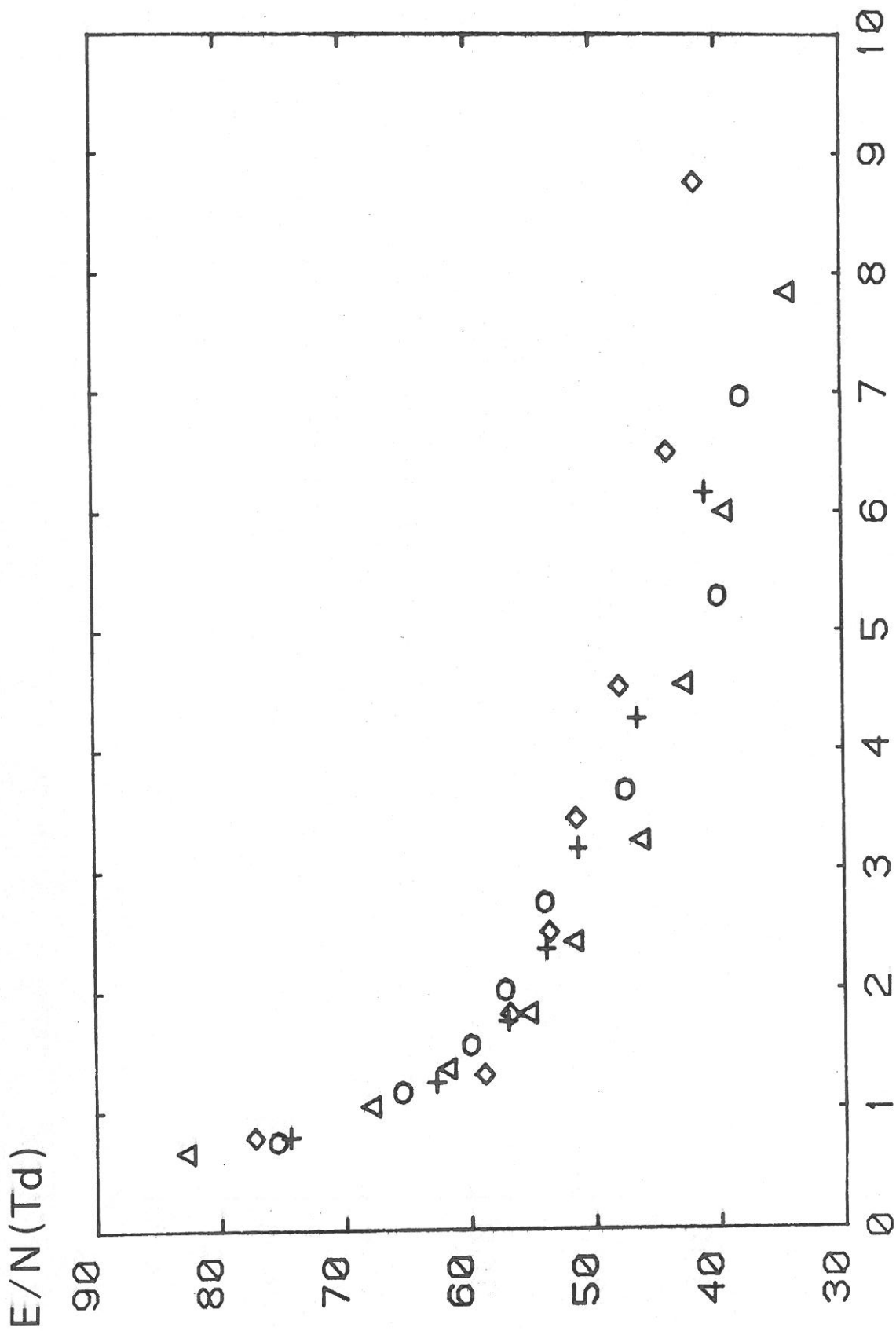


Fig. III-20 - Variation de E/N en fonction de N pour différents courants.
($I = 80 \text{ mA} : \Delta ; 50 \text{ mA} : \circ ; 20 \text{ mA} : + ; 10 \text{ mA} : \diamond$).

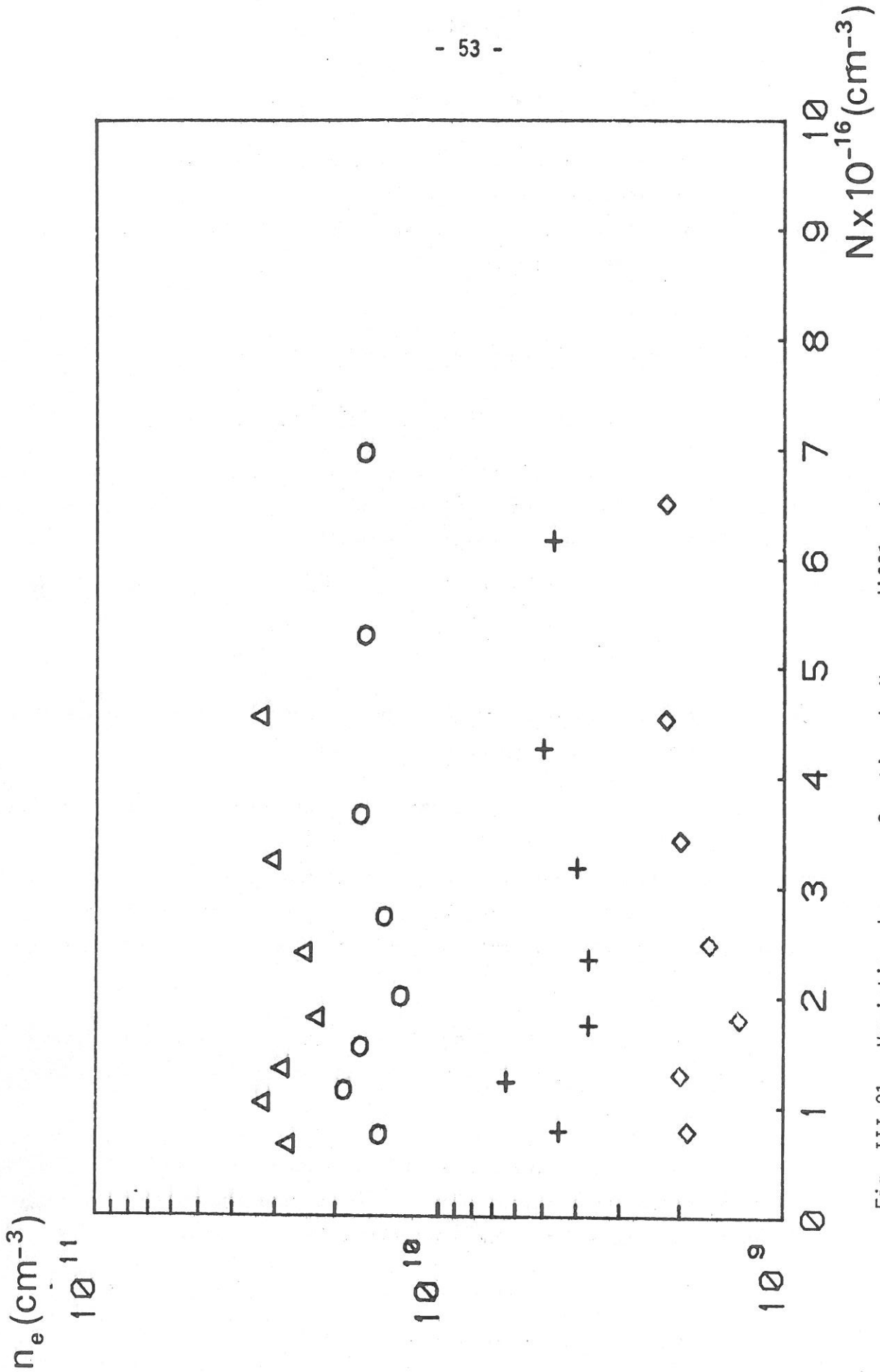


Fig. III-21 - Variation de n_e en fonction de N pour différents courants.
($I = 80 \text{ mA} : \Delta$; $50 \text{ mA} : \circ$; $20 \text{ mA} : +$; $10 \text{ mA} : \diamond$).

$$N = [O_2] + [O_2^*] + [O] + [O_3]$$

E/N n'a donc été calculé qu'après avoir mesuré les concentrations de toutes les molécules neutres excitées ou non. L'influence de O_3 a été négligée dans le calcul de N car sa densité est très faible comparée à celle des autres espèces neutres.

III - 6. Mesure de l'oxygène atomique

III - 6. 1. Détermination du coefficient d'absorption

Comme indiqué au paragraphe II - 4. 3., la mesure de la concentration des atomes d'oxygène s'effectue par absorption optique à 130 nm (raie de résonance de l'oxygène atomique).

On rappelle que le coefficient d'absorption A est défini par :

$$A = 1 - \frac{I_t}{I_0}$$

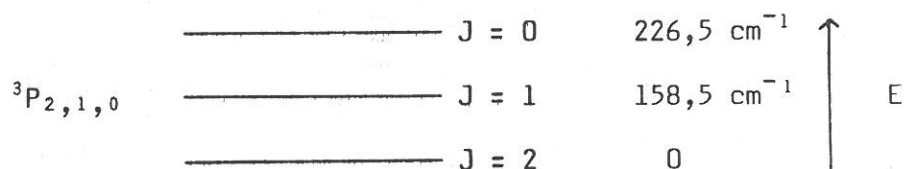
où I_0 est l'intensité lumineuse du faisceau de lumière incident émis par une source spectrale de référence.

I_t est l'intensité transmise après passage dans le milieu absorbant.

Les transitions optiques qui nous concernent ici sont celles reliant le niveau 3S au niveau $^3P_{2,1,0}$ triplet au niveau fondamental de l'atome d'oxygène. Un schéma énergétique de ces niveaux est représenté fig III - 22.

L'oxygène dans son niveau fondamental possède 3 sous niveaux correspondant à $J = 2$; $J = 1$ et $J = 0$ de poids statistiques respectifs 5 ; 3 ; 1.

Le niveau $J = 2$ niveau le plus bas du triplet est celui qui est le plus peuplé. Les niveaux $J = 1$ et $J = 0$ sont situés respectivement à $158,5 \text{ cm}^{-1}$ et à $226,5 \text{ cm}^{-1}$ au dessus du niveau fondamental.



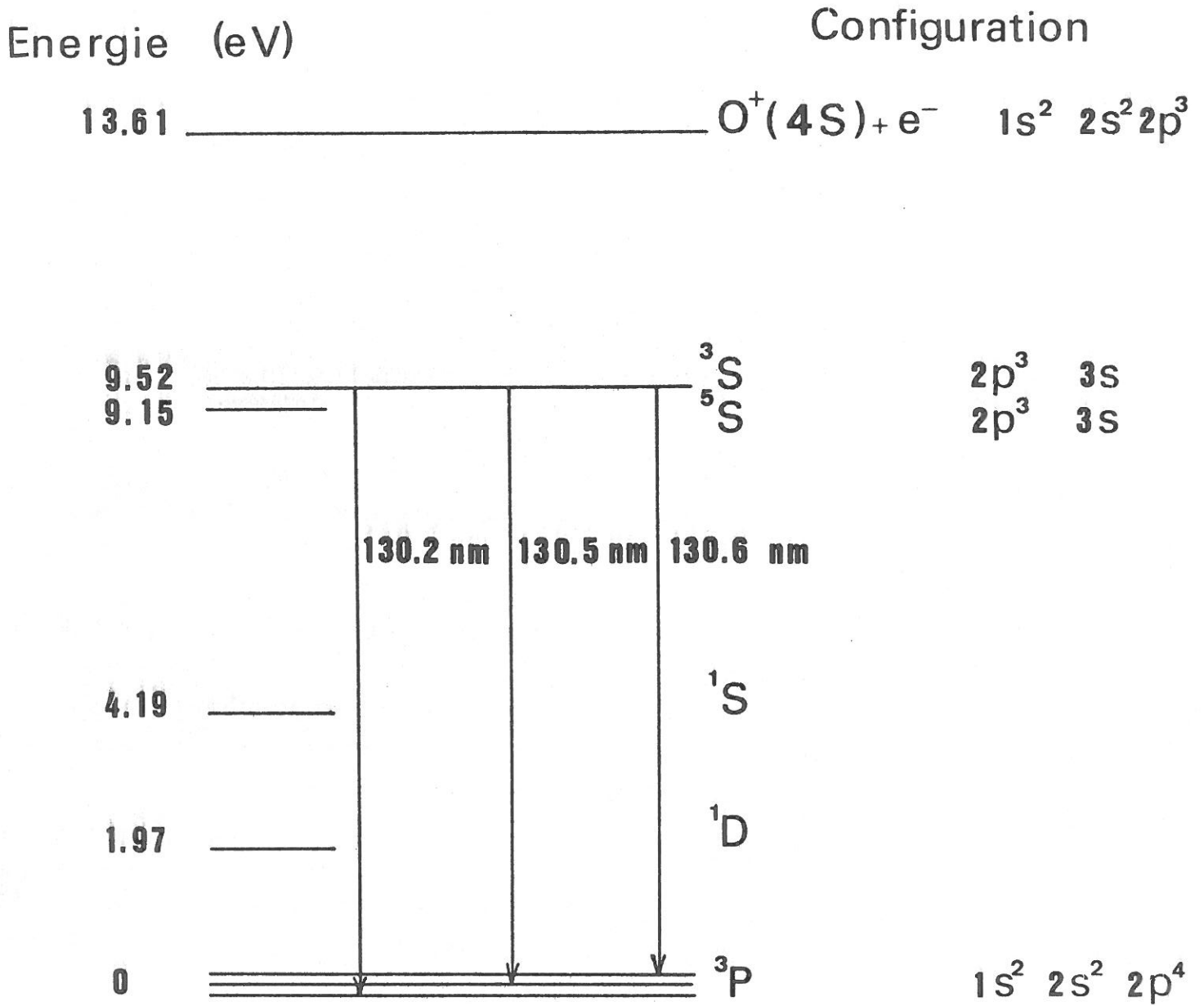


Fig. III-22 - Triplet de l'oxygène.

La distribution de ces états en équilibre de Boltzmann est donc dans les rapports 14,82 ; 4,16 ; 1 à 300 K et 8,61 ; 3,53 ; 1 à 600 K calculés à l'aide des relations suivantes :

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{3}{5} e^{-\Delta E_{12}/KT} \qquad \frac{n_0}{n_2} = \frac{1}{5} e^{-\Delta E_{02}/KT}$$

avec $\Delta E_{12} = E_1 - E_2$

et $\Delta E_{02} = E_2 - E_0$

Les transitions issues du niveau 3S_1 donnent naissance aux trois raies de résonance à 130,217 nm (J = 2) ; 130,487 nm (J = 1) et 130,604 nm (J = 0) de rapport d'intensité respectivement 5 ; 3 ; 1.

La raie à 130,217 nm aboutissant sur le niveau le plus bas, niveau le plus peuplé, sera la raie incidente utilisée pour effectuer les mesures.

Pour une raie incidente monochromatique de longueur d'onde λ l'intensité transmise à la sortie du milieu absorbant s'écrit : [42]

$$I_{\lambda}^t = I_{\lambda}^0 e^{-k_{\lambda}L} \qquad \text{(III - 14)}$$

où k_{λ} est le coefficient d'absorption du milieu pour la valeur λ de la longueur d'onde. L'expression de k_{λ} dépend de la raie sur laquelle a lieu l'absorption, de la concentration des atomes absorbants et le l'élargissement de la raie d'absorption. Plusieurs effets sont susceptibles de contribuer à cet élargissement.

largeur naturelle

$$\Delta\lambda_{\text{Lorentz}} = \frac{\lambda_0^2}{\pi c t} \quad \text{où } t \text{ désigne la durée de vie moyenne de l'atome excité [43]}$$

La durée de vie radioactive de l'atome excité

$$t = (\sum W_{ij})^{-1}$$

où W_{ij} est la probabilité de la transition en s^{-1} $i \longrightarrow j$ donnée par la formule [44]

$$W_{ij} = \frac{2e^2\omega_{ij}^2}{mc^3} f_{ij} \approx 8.10^9 \left(\frac{\hbar\omega_{ij}}{Ry} \right)^2 f_{ij}$$

où $\hbar\omega_{ij}$ est l'énergie des photons émis : Ry : 13,6 eV et f_{ij} un coefficient numérique appelé force d'oscillateur.

Dans le cas de la transition ${}^3P \longrightarrow {}^3S$ où $f = 0,048$ pour les trois longueurs d'onde [45],

$$t = (W_{3P_2 \rightarrow 3S} + W_{3P_1 \rightarrow 3S} + W_{3P_0 \rightarrow 3S}) - 1$$

avec $\hbar\omega_{3P_2 \rightarrow 3S} = 9,53$ eV

$$\hbar\omega_{3P_1 \rightarrow 3S} = 9,51$$
 eV

$$\hbar\omega_{3P_0 \rightarrow 3S} = 9,5$$
 eV

Dans ces conditions,

$$t = 1,8 \cdot 10^{-9} \text{ s}$$

et

$$\Delta\lambda_{\text{Lorentz}} \approx 10^{-4} \text{ \AA}$$

Largeur Doppler

Elle est donnée par la relation [42]

$$\frac{\Delta\lambda_D}{\lambda} = 7,16 \cdot 10^{-7} \sqrt{\frac{T}{M}}$$

T exprimé en ° K

et M est la masse atomique des atomes.

Pour la raie de résonance de l'oxygène atomique et à 300 °K

$$\Delta\lambda_D \approx 4 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$$

Effet des chocs moléculaires

Comme le montre Piper [45], l'élargissement dû aux collisions est négligeable vis à vis de l'élargissement Doppler aux pressions qui sont les nôtres. Dans le cas de l'hélium, par exemple, ces deux causes d'élargissement deviennent comparables lorsque la pression est de l'ordre de 500 T.

Il apparaît donc que la largeur naturelle de la raie d'absorption n'est pas négligeable devant sa largeur Doppler. Dans ce cas,

la raie présente alors un profil de Voigt. Ce profil est la convolution entre les profil gaussien dû à l'élargissement Doppler et le profil de Lorentz provenant de la largeur naturelle.

Le coefficient d'absorption est alors donné par l'expression [42]

$$K_{\lambda} = K_{\lambda_0} P(\lambda)$$

où $P(\lambda)$ est le profil de la raie d'absorption.

Dans le cas d'un profil de Voigt :

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

où

$$a = \frac{\Delta\lambda_L}{\Delta\lambda_D} \sqrt{\text{Ln}2} \quad \text{et} \quad \omega = 2\sqrt{\text{Ln}2} \frac{(\lambda - \lambda_0)}{\Delta\lambda_D}$$

$$K_{\lambda_0} = \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e c^2} \sqrt{\pi \text{Ln}2} \frac{\lambda_0^2}{\Delta\lambda_D} f_n \quad (\text{III} - 15)$$

$$K_{\lambda_0}(\text{m}^{-1}) = 2,9 \cdot 10^{-16} \frac{n(\text{m}^{-3})}{T(^{\circ}\text{K})} \quad \text{à } 1302,17 \text{ \AA} \quad (\text{III} - 15 \text{ bis})$$

$f = 0,048$ [45]

Les raies émises et absorbées sont détectées par un monochromateur possédant une fonction d'appareil dissymétrique $F(\lambda)$. L'expression (III - 14) doit donc être modifiée pour rendre compte de la convolution du profil de la raie d'absorption par cette fonction d'appareil.

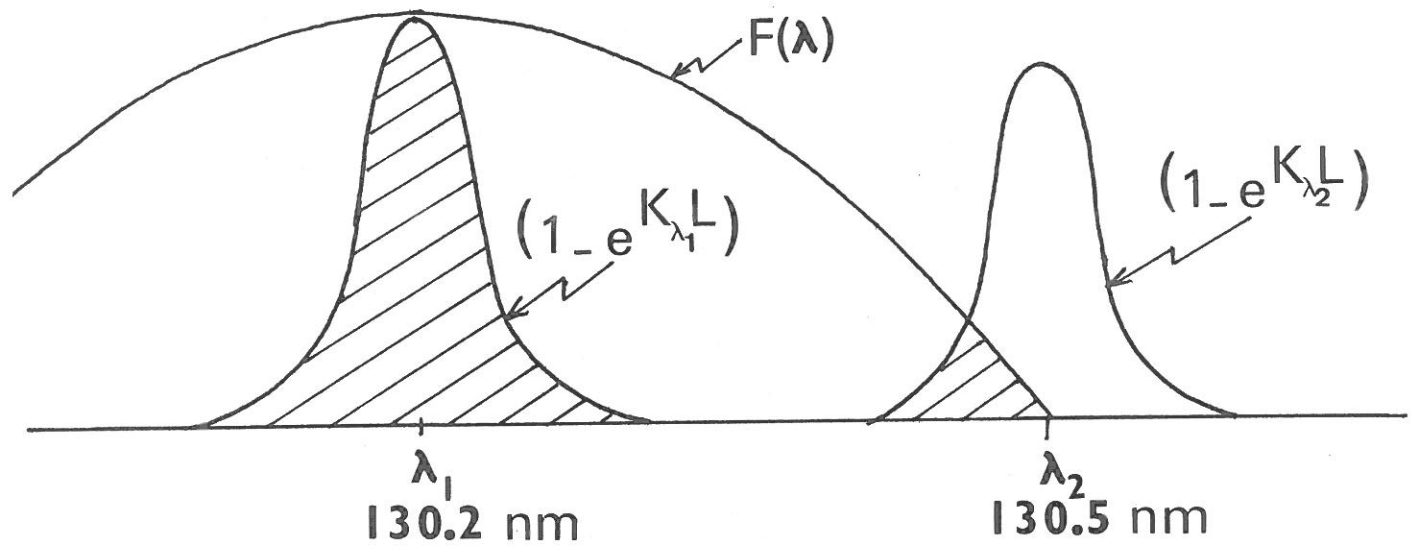
Il faut écrire dans ce cas

$$I_{\lambda}^t = I_{\lambda}^0 F(\lambda) e^{-K_{\lambda} L} \quad (\text{III} - 16)$$

Dans le cas d'une raie d'absorption à une composante, le coefficient d'absorption A s'écrit sous la forme :

$$A = \frac{\int I_{\lambda_1}^0(\lambda) F_{\lambda_1}(\lambda) (1 - e^{-K_{\lambda_1}(\lambda)L}) d\lambda}{\int I_{\lambda_1}^0(\lambda) F_{\lambda_1}(\lambda) d\lambda}$$

Du fait de la multiplicité à 3 composantes de la raie à 130 nm, les coefficients d'absorption mesurés à travers la fonction d'appareil sur la composante à 130,217 nm tiennent compte de la contribution de la seconde composante à 130,487 nm comme le montre le schéma ci-dessous.



La composante $\lambda_3 = 130,604 \text{ nm}$ est trop éloignée de λ_1 pour intervenir efficacement.

Le coefficient d'absorption mesuré est donc donné par l'expression suivante :

$$A = \frac{\int_{\text{source}} I_{\lambda_1}^0(\lambda) F_{\lambda_1}(\lambda) \left(1 - e^{-K_{\lambda_1}(\lambda)L}\right) d\lambda + \int_{\text{source}} I_{\lambda_2}^0(\lambda) F_{\lambda_1}(\lambda - \lambda_2) \left(1 - e^{-K_{\lambda_2}(\lambda)L}\right) d\lambda}{\int I_{\lambda_1}^0(\lambda) F_{\lambda_1}(\lambda) d\lambda + \int I_{\lambda_2}^0(\lambda) F_{\lambda_1}(\lambda - \lambda_2) d\lambda}$$

(III -17)

Le calcul des expressions intégrales dans A exige de connaître les profils de $F(\lambda)$ et des raies incidentes $I_{\lambda_1}^0(\lambda)$, $I_{\lambda_2}^0(\lambda)$.

III - 6. 2. Profil de la source

Le profil de la fonction d'appareil, représenté fig III - 5 est établi sur la raie à 253 nm d'une lampe au mercure.

Les profils des composantes du triplet de la radiation source à 130 nm ont été mesurés à l'aide du spectromètre à haute résolution de l'observatoire de Meudon.

Les hautes performances de cet appareil, qui possède une résolution de 5.10^{-3} \AA entre 0,05 et 0,8 μm de par un réseau concave de 10,685 m de rayon de courbure possédant 3600 traits/mm a permis d'obtenir les spectres représentés sur les figures III - 23, 24, 25. On constate que la distribution d'intensité présente deux maximums symétriques par rapport au centre de la raie. Une telle raie "spontanément renversée" est le signe d'une autoabsorption de la raie incidente dans la source elle-même. Le profil obtenu est alors la convolution de la raie d'émission assez large car provenant d'une région centrale chaude par le profil d'absorption de faible largeur provenant des régions extérieures plus froides entourant la zone centrale.

III - 6. 3. Variation du coefficient d'absorption en fonction de la densité d'atomes.

Le calcul des expressions intégrales de A est effectué si on connaît les valeurs des coefficients d'absorption au centre de la raie considérée K_{λ_0} .

Pour chaque composante, K_{λ_0} est relié à la population sur laquelle aboutit la raie considérée. K_{λ_0} est obtenu en se fixant arbitrairement une valeur n_j du niveau considéré, elle même déduite de la population totale du triplet en supposant une distribution boltzmanienne des niveaux du triplet.

$$n_{\text{Tot}} = n_{j=2} + n_{j=1} + n_{j=0}$$

Ainsi, $K_{130,217 \text{ nm}}$ est obtenu à partir de $n_{j=2}$, déduit de n_{Tot} par l'expression :

$$n_{\text{Tot}} = n_{j=2} \left(g_2 + g_1 e^{-\Delta E_{12}/KT} + g_0 e^{-\Delta E_{20}/KT} \right) / g_1$$

$$g_2 = 5 ; g_1 = 3 ; g_0 = 1 ; \Delta E_{12} = - 158,5 \text{ cm}^{-1} ; \Delta E_{20} = - 226,5 \text{ cm}^{-1}$$

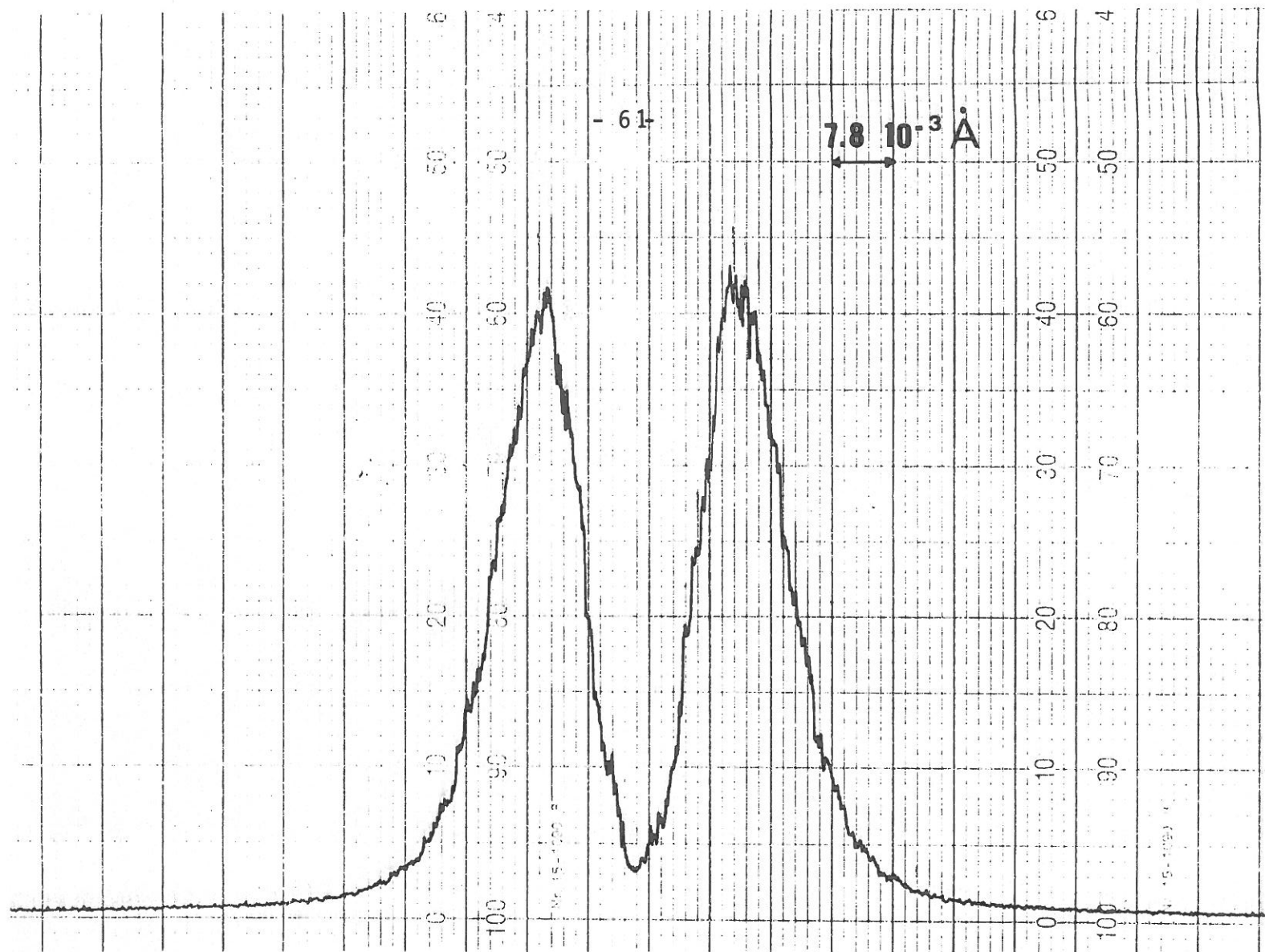


Fig. III-23 - Profil de la raie 130,2 nm.

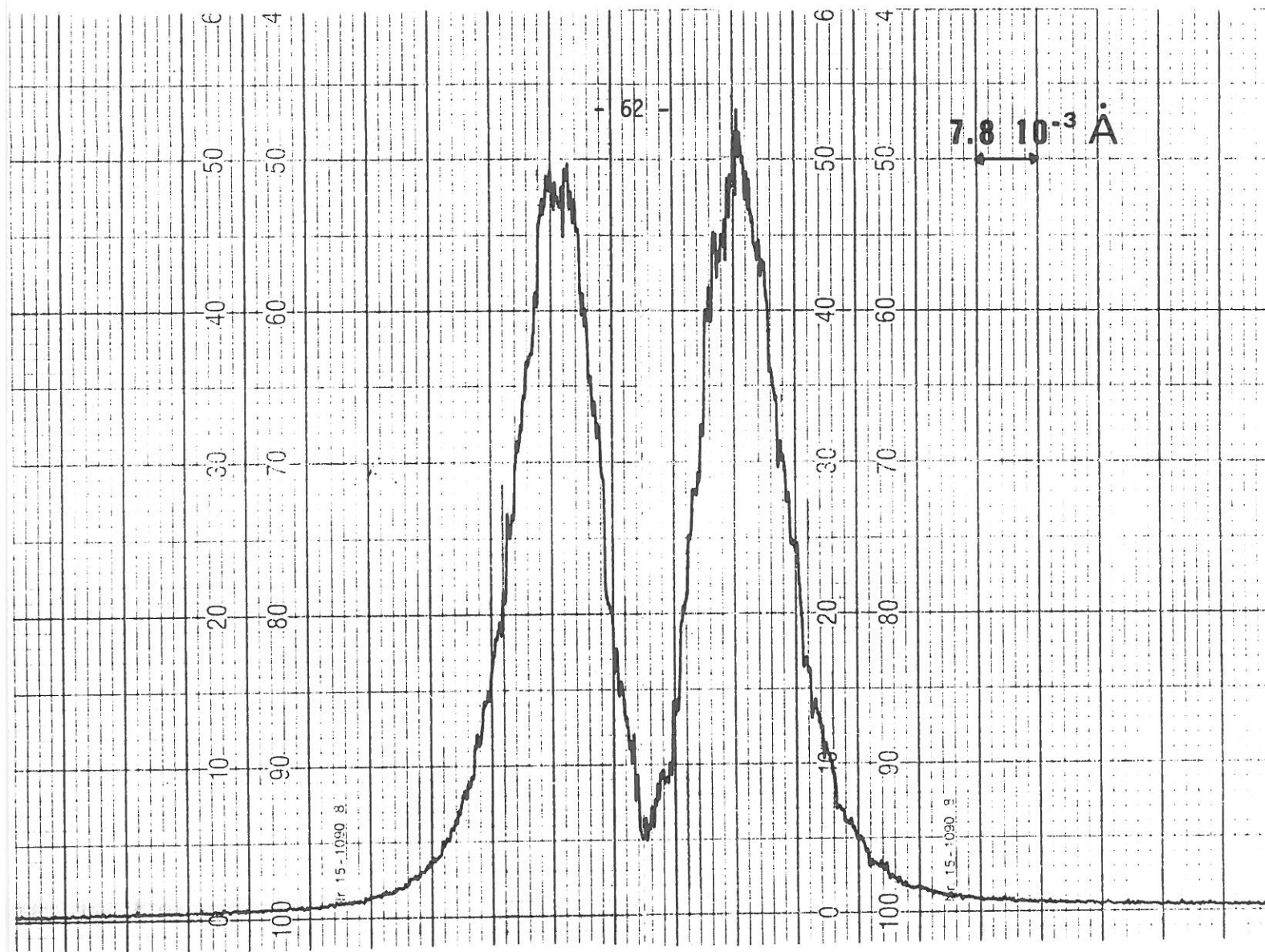


Fig. III-24 - Profil de la raie 130,5 nm.

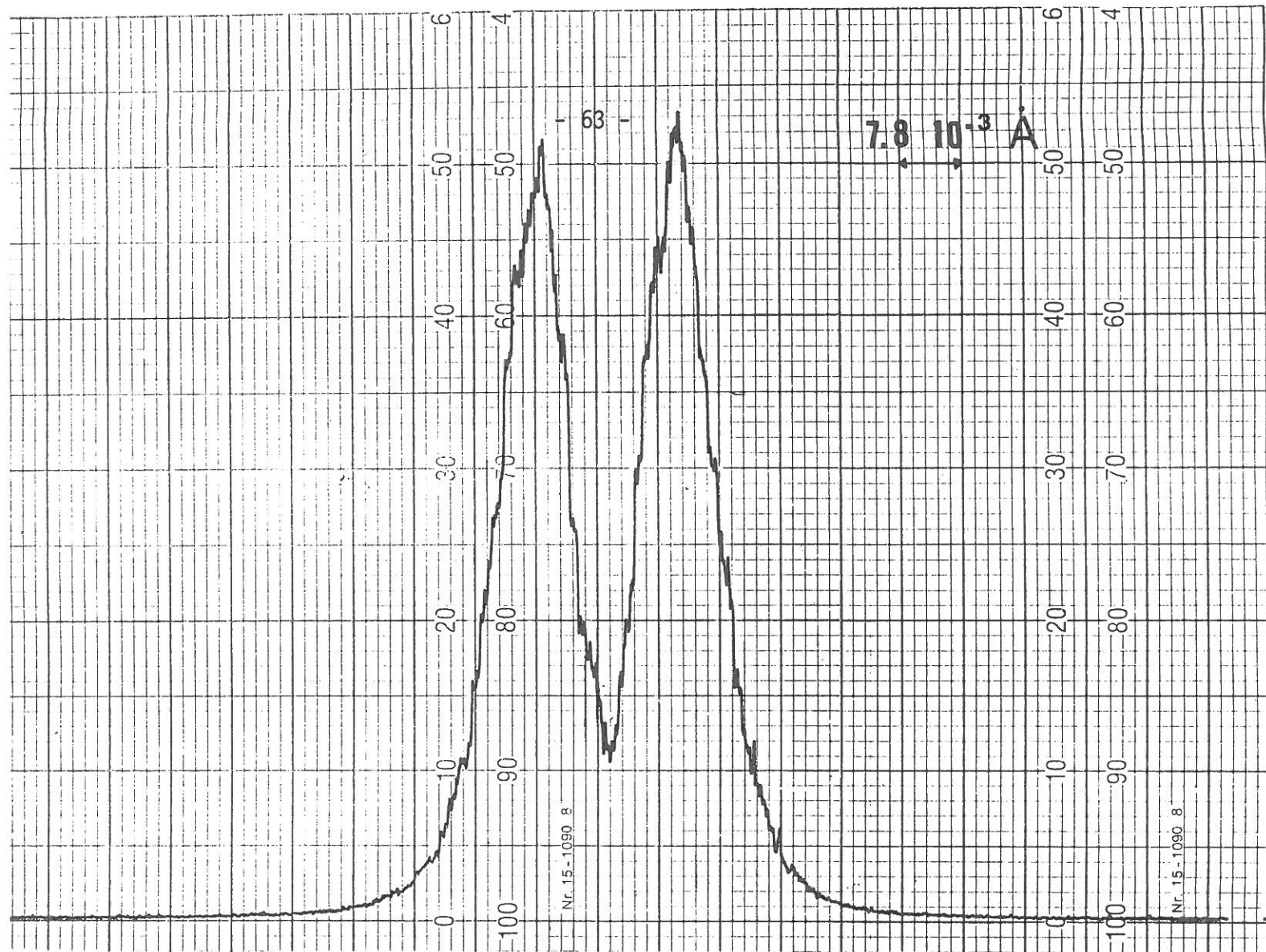


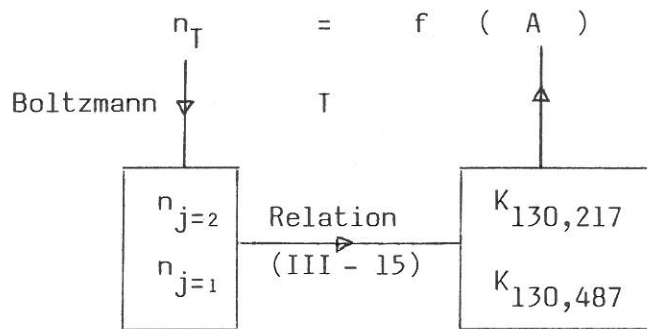
Fig. III-25 - Profil de la raie 130,6 nm.

$n_{j=2}$ remplacé dans l'expression (III - 15 bis) fournit la valeur de $K_{130,217}$ nm.

Le même procédé est employé pour $K_{130,487}$ nm

Enfin, K étant connu ainsi que les divers profils de la fonction d'appareil, des raies sources, on peut tracer des séries d'abaques $n = f(A)$ paramétrées par la température.

Le schéma ci-dessous résume la démarche employée.



Le schéma de résolution a été effectué par un programme donné en Appendice (1). Un réseau de courbes, concentration d'oxygène atomique en fonction du coefficient d'absorption A paramétré par la température avec un pas de 50 K est représenté sur la figure III - 26.

III - 6. 4. Résultats

Les figures III - 27, 28 représentent les variations de la concentration d'atomes en fonction de l'intensité du courant de décharge pour différentes pressions d'oxygène. On distingue très nettement à 3,42 T et 4,5 T la présence des deux régimes H et T. L'évolution de $[O]$ en fonction de N est représentée fig (III - 29)

Le taux de dissociation défini par

$$\zeta_D = \frac{[O]}{2[O_2]}$$

est représenté en fonction de la concentration d'espèces neutres (molécules + atomes) N sur la fig III- 30.

On peut remarquer que ce taux ne dépend que très peu de la densité de neutres N entre 10^{16} et 10^{17} cm^{-3} .

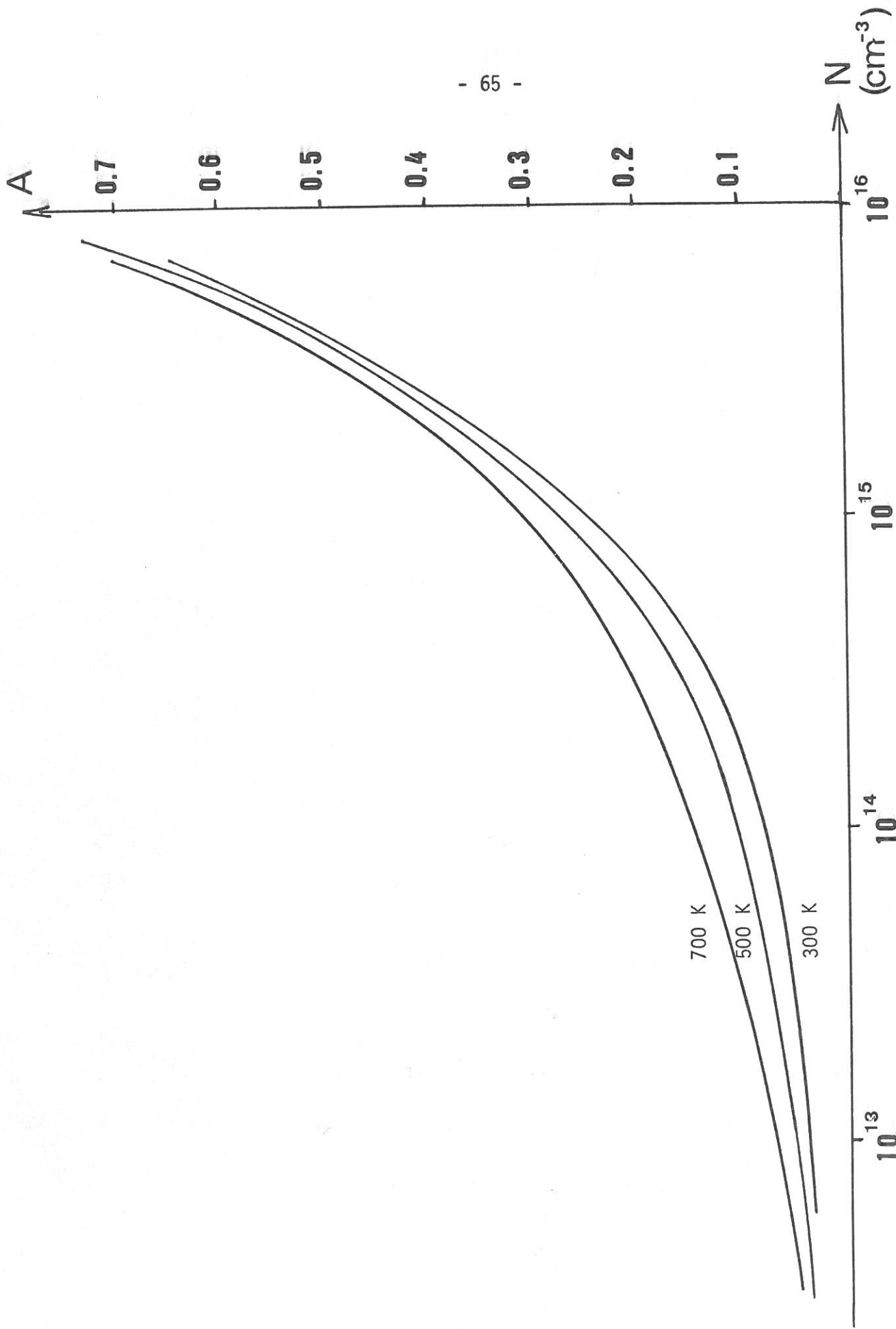


Fig. III-26 - Variation du coefficient d'absorption A en fonction de N.

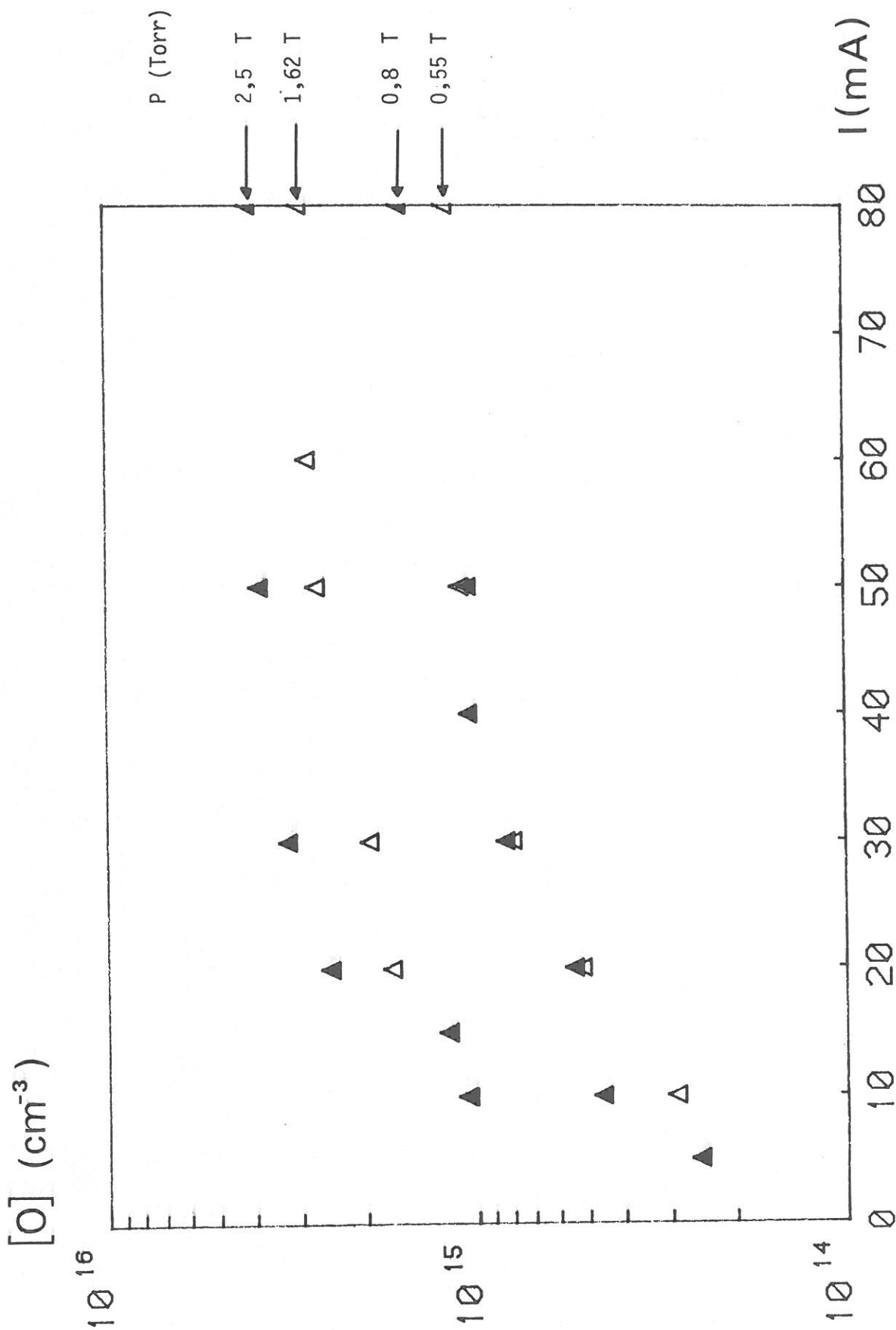


Fig. III-27 - Variation de $[O]$ en fonction du courant.

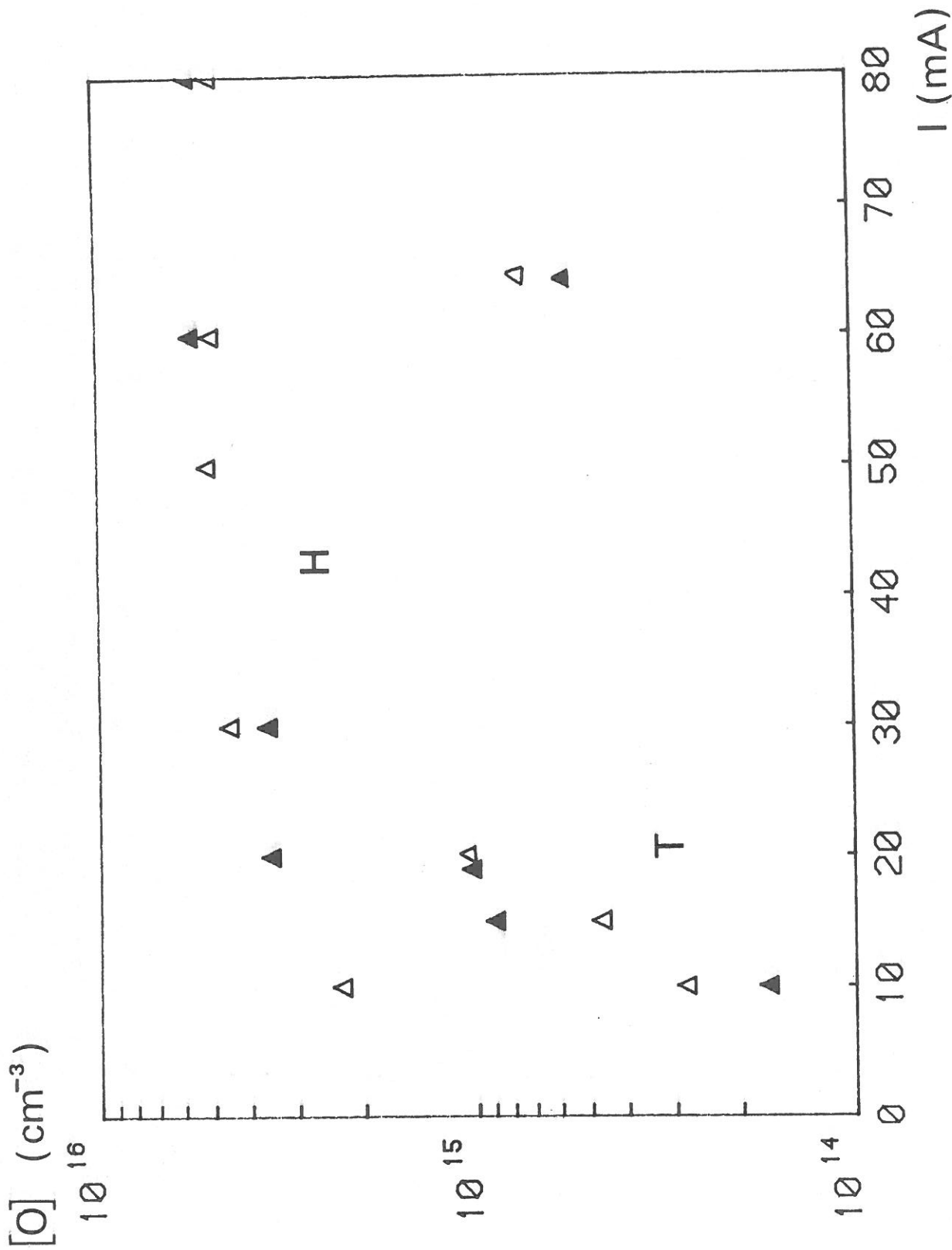


Fig. III-28 - Variation de O en fonction de I pour $P = 3,42 \text{ T}$ \triangle
et $P = 4,49 \text{ T}$ \blacktriangle

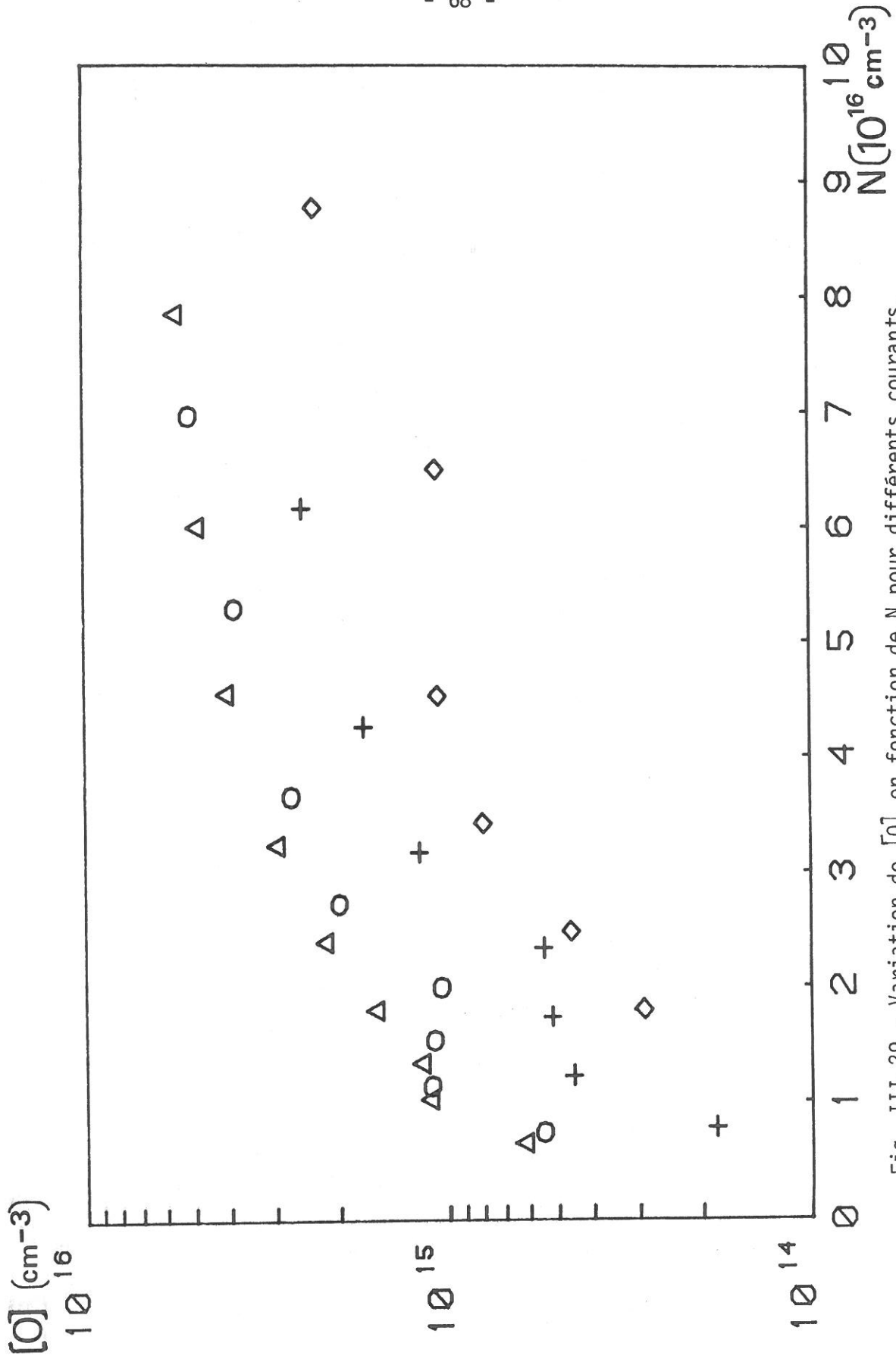


Fig. III-29 - Variation de $[O]$ en fonction de N pour différents courants.

($I = 80 \text{ mA} : \Delta ; 50 \text{ mA} : \circ ; 20 \text{ mA} : + ; 10 \text{ mA} : \diamond$).

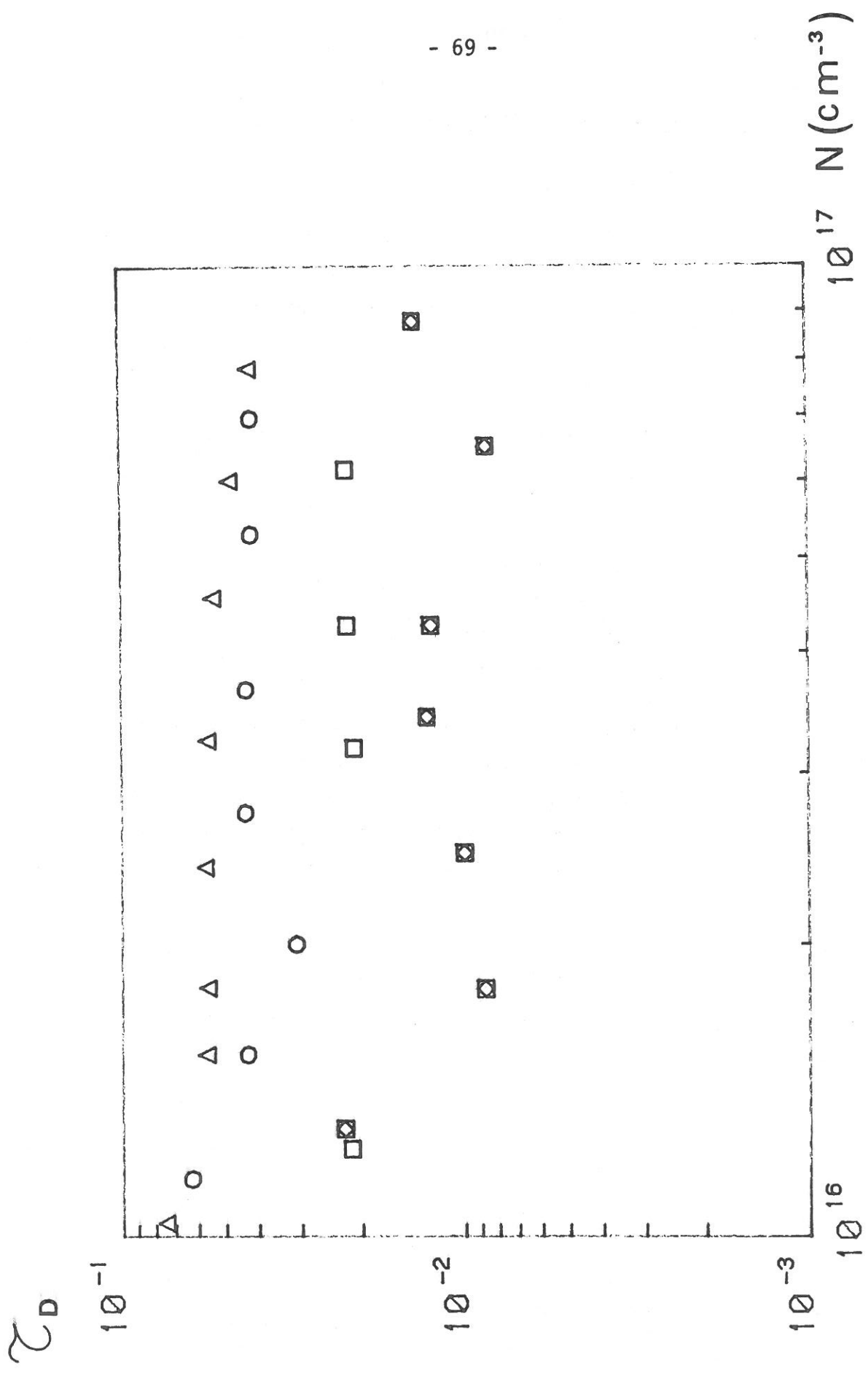


Fig. III-30 - Variation du taux de dissociation en fonction de N, pour les courants :
 Δ 80 mA ; \square 20 mA ; \boxtimes 10 mA.

III - 7. Mesure de la concentration de $O_2(^1\Delta)$

III - 7. 1. Principe

Comme il a été précisé au paragraphe II - 4. 3., la mesure de $[O_2(^1\Delta)]$ s'effectue dans une région où la section efficace d'absorption σ_a de $O_2(^1\Delta)$ est beaucoup plus grande que celle de l'oxygène moléculaire dans son état fondamental (fig III - 31). En effet à 128 nm $\sigma_a = 109.10^{-19} \text{cm}^2$ [12] et $\sigma_x = 2,52.10^{-19} \text{cm}^2$.

La densité de molécules métastables n_a est déduite de la relation :

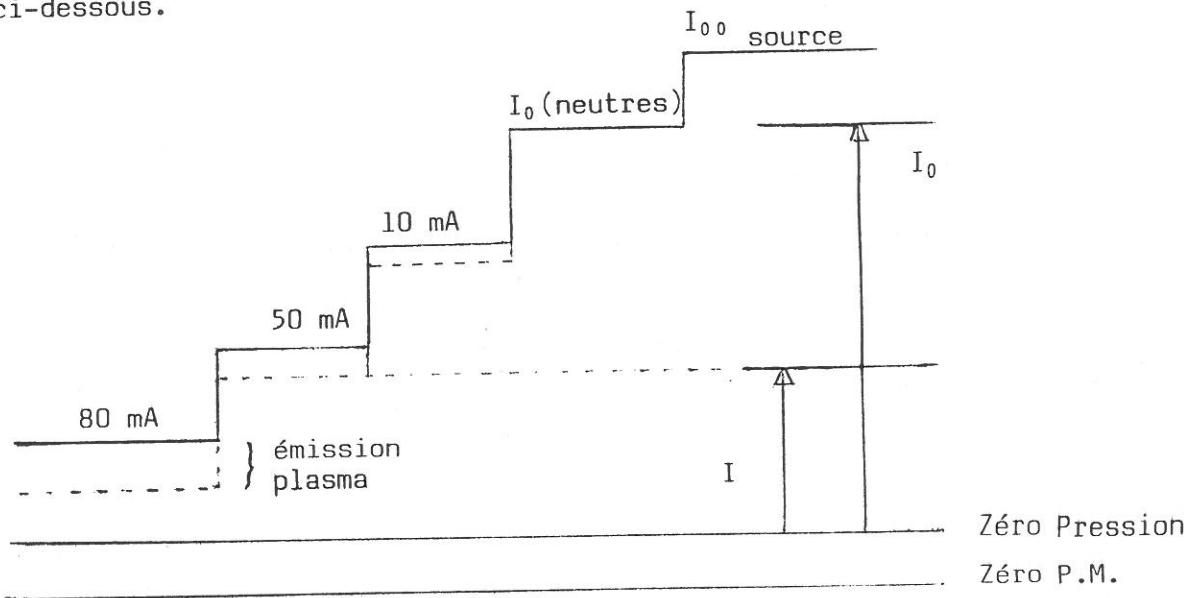
$$\log \frac{I}{I_0} = - n_a \sigma_a L - n_x \sigma_x L \quad (\text{III - 18})$$

où n_x est la densité de molécules dans l'état fondamental, I_0 l'intensité de la raie incidente à 128 nm, I l'intensité de la raie après absorption et L la longueur d'absorption ($L = 36 \text{ cm}$ dans notre expérience, la décharge est formée entre les électrodes 2 et 4).

Nous avons mis au point la source à 128 nm, testé son intensité et sa stabilité dans le temps. La meilleure source pour notre étude s'est avérée être une décharge micro-onde (2450 MHz, 120 W) excitée par un surfatron dans un capillaire de quartz et fonctionnant dans l'hydrogène à des pressions de 1,35 T en amont et 0,28 T en aval de la décharge.

III - 7 . 2. Description de la mesure

La démarche expérimentale suivie est donnée par le schéma ci-dessous.



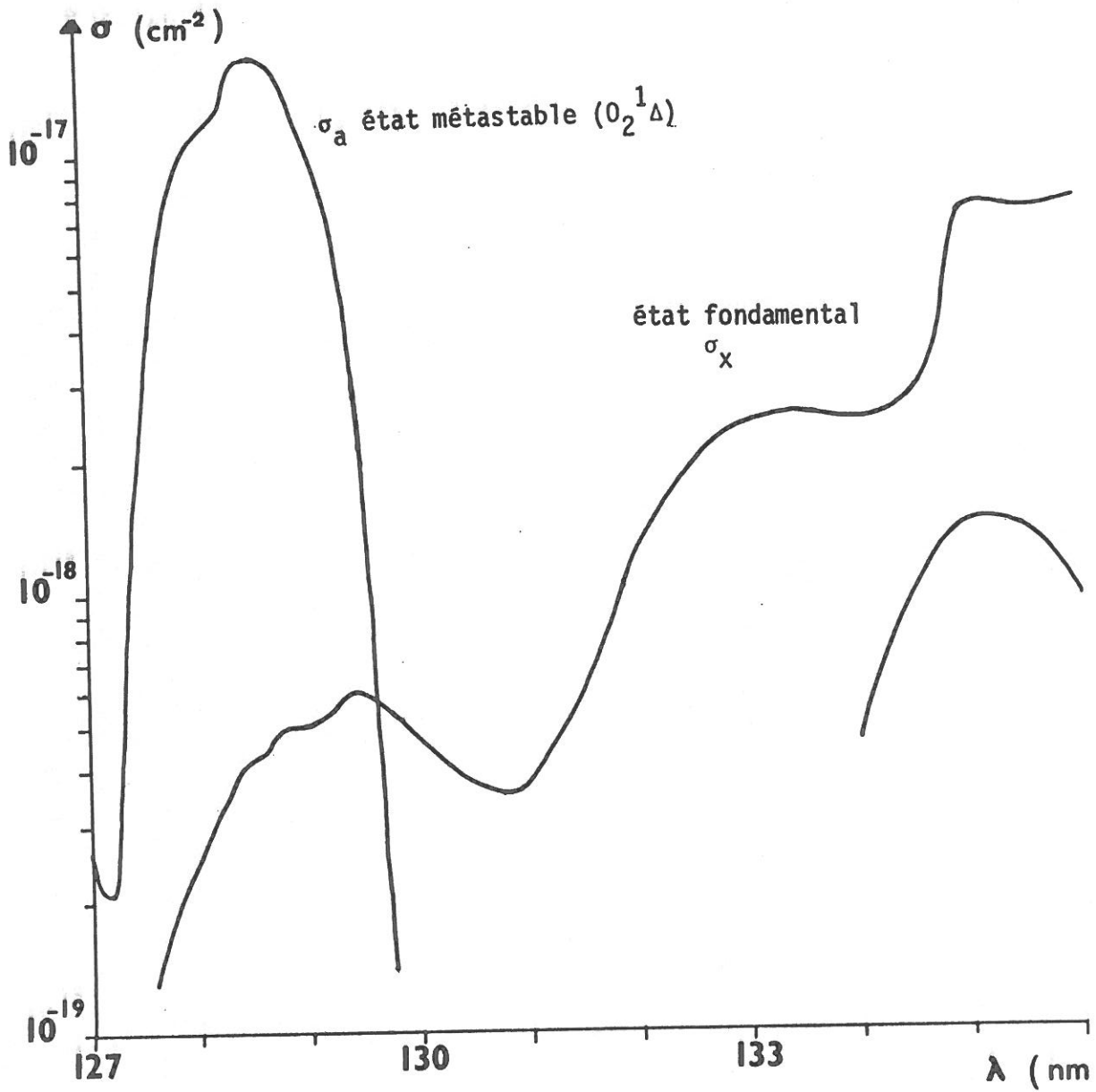


Fig. III-31 - Variation de la section efficace d'absorption de l'oxygène dans l'état $\text{O}_2(^3\Sigma)$ et $\text{O}_2(^1\Delta)$ en fonction de la longueur d'onde. (d'après [12]).

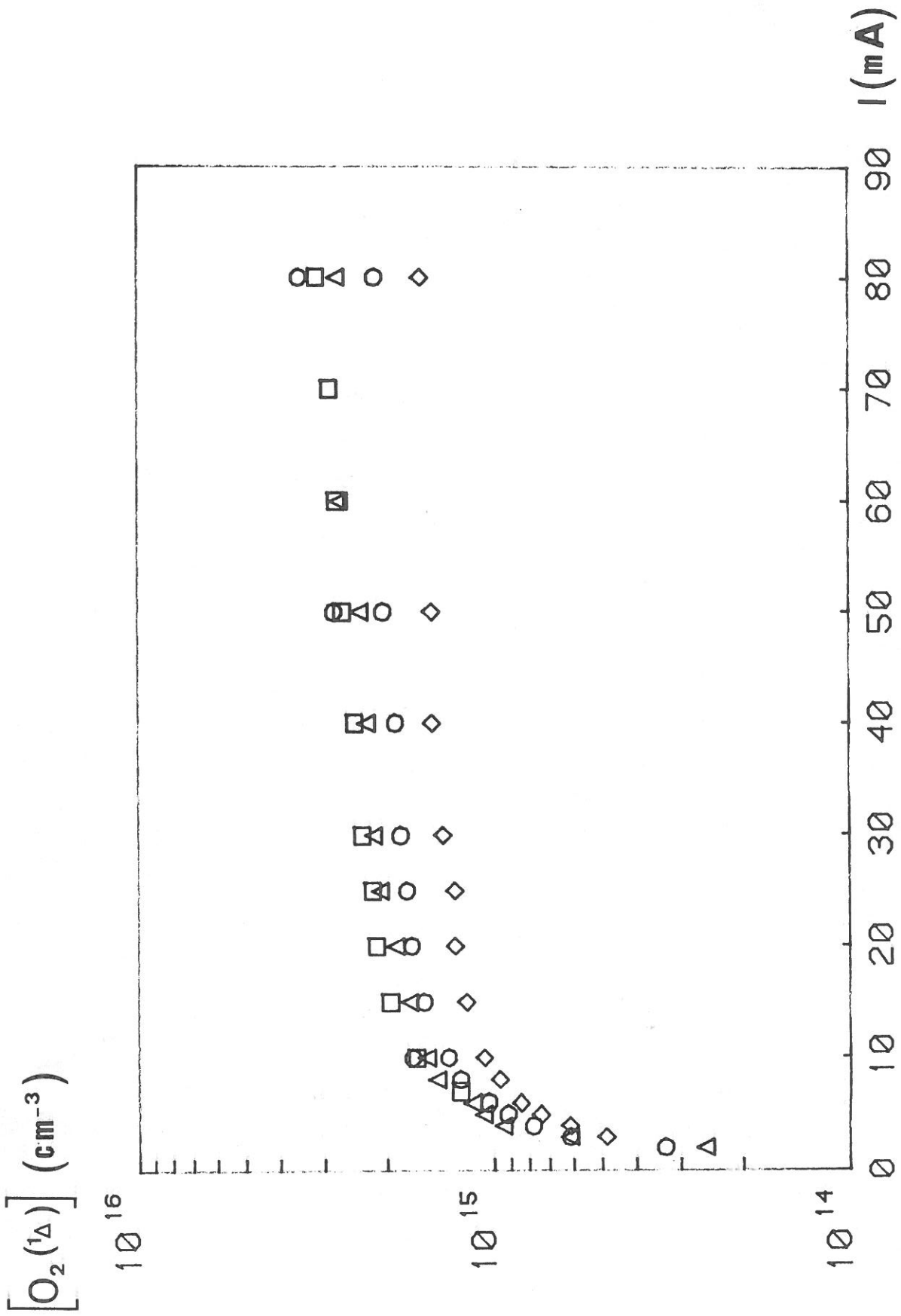


Fig. III-32 - Variation de la concentration de $O_2(\Delta)$ en fonction de I.
○ 0 T ; ◇ 0,8 T ; △ 1,62 T ; □ 3,42 T.

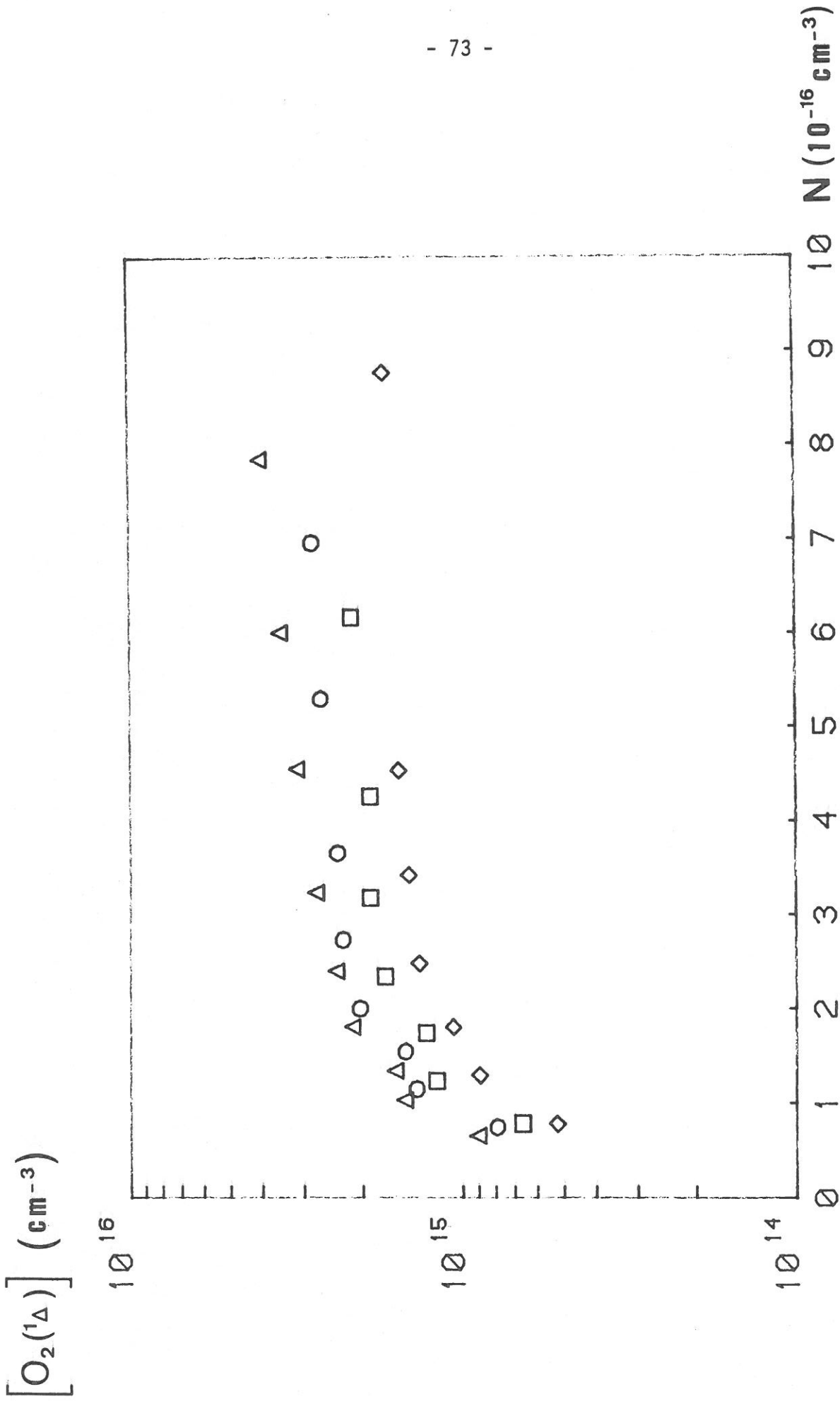


Fig. III-33 - Variation de $[O_2(\Delta)]$ en fonction de N pour différents courants.
 Δ 80 mA ; \square 50 mA ; \diamond 20 mA ; \diamond 10 mA.

Dans le montage utilisé il faut tenir compte de la lumière parasite. Dans ce but une pression d'oxygène de 100 T est introduite dans le tube, à une telle pression la raie incidente est totalement absorbée. On obtient de cette manière le zéro de mesure différent du zéro obtenu en éteignant la lampe source et prenant en compte la lumière parasite.

L'émission du plasma pour chaque mesure est également retranchée de l'absorption observée (cf schéma ci-dessus). I et I_0 étant connus on déduit la densité d'oxygène singulet de la relation III - 18.

III - 7. 3. Résultats

La figure III - 32 représente les variations de la concentration d'oxygène singulet en fonction du courant de décharge I pour des pressions de 0,55 T, 1,15 T et 2,5 T. La densité d'oxygène singulet augmente avec le courant pour arriver à une saturation intervenant vers 20 mA. Les variations de la densité d'oxygène singulet en fonction de N sont représentées à la figure III - 33 pour différents courants.

III - 8. Mesure de l'ozone

Les mesures d'ozone ont été effectuées dans un tube de Quartz de même diamètre que celui utilisé pour déterminer les concentrations de O et $O_2(^1\Delta)$.

Une lampe à vapeur de mercure Oriel fournit une raie source à 253,7 nm. A cette longueur d'onde, la section efficace d'absorption est $\sigma = 10^{-17} \text{ cm}^2$ voir fig III - 34

La gamme de pression explorée s'échelonne de 1T à 6 T. Au dessous de 1T la concentration en ozone est trop faible pour être observée de façon systématique.

La fig III - 35 montre l'évolution de la concentration d'ozone en fonction de la densité d'énergie déposée dans la décharge. Elle augmente avec l'énergie et la pression. Une autre série de mesures *

* effectuées à plus forte pression

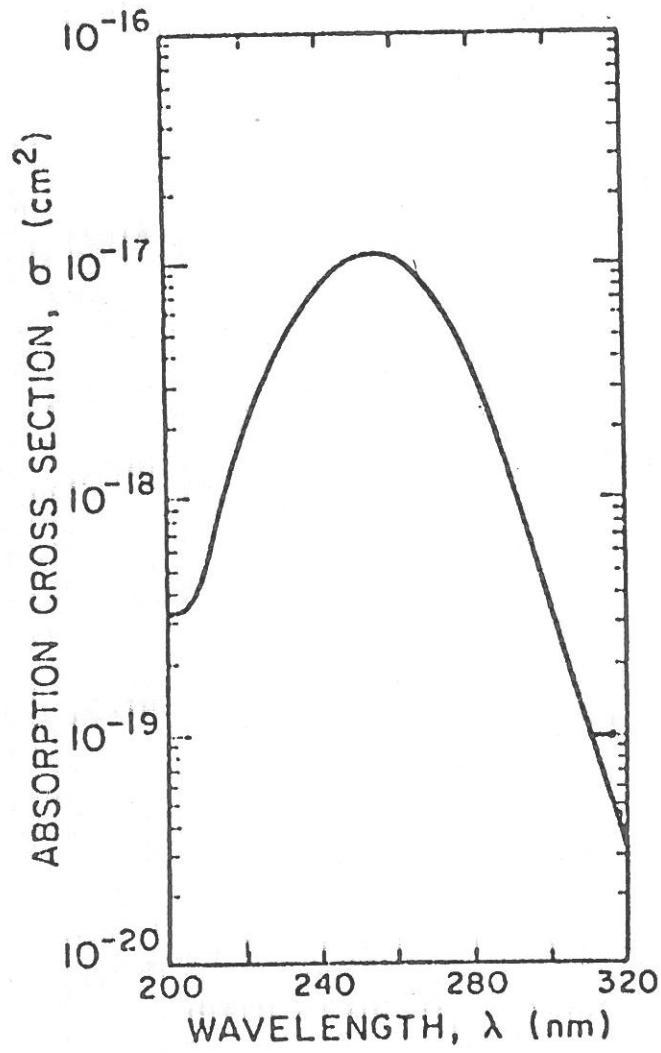


Fig. III-34 - Section efficace d'absorption de l'ozone dans la bande de Hartley.

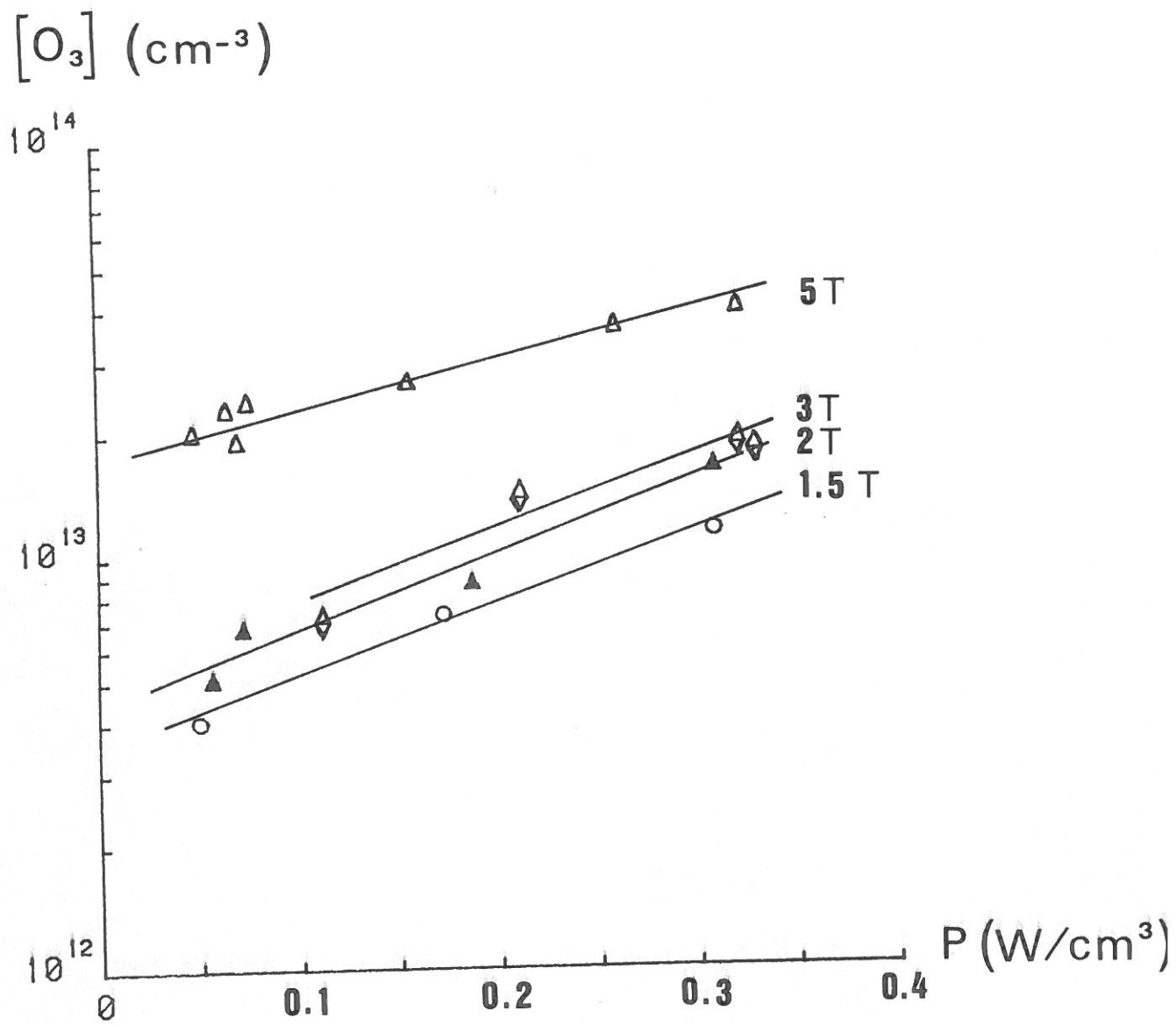


Fig. III-35 - Variation de la concentration d'ozone en fonction de la puissance déposée pour différentes pressions.

a permis de mettre en évidence la différence de production d'ozone dans les deux régimes H et T de notre décharge d'oxygène (voir tableau ci dessous).

| P (Torr) | I _D (mA) | $\alpha = \frac{[O_3]}{[O_2]}$ | Mode |
|----------|---------------------|--------------------------------|------|
| 6 | 14,5 | $1,5 \cdot 10^{-2}$ | H |
| | 12,5 | $5,8 \cdot 10^{-2}$ | T |
| 5,25 | 16,2 | $1,1 \cdot 10^{-2}$ | H |
| | 15 | $2,8 \cdot 10^{-2}$ | H |
| | 13,9 | $1,2 \cdot 10^{-2}$ | H |
| | 15,5 | $5,4 \cdot 10^{-2}$ | T |
| 7,5 | 23 | $5,8 \cdot 10^{-2}$ | H |
| | 15 | $9 \cdot 10^{-2}$ | T |

Chapitre IV
I N T E R P R E T A T I O N

IV - 1. Introduction

Le but de ce chapitre est de déterminer un modèle cinétique simple capable de rendre compte des processus dominants intervenant dans notre décharge. Une manière rigoureuse d'aborder le problème serait de résoudre l'équation de Boltzmann en y incluant les collisions inélastiques. Un jeu de sections efficaces telles que celles de Phelps [67] permettrait alors de calculer les divers coefficients de réaction. Les coefficients ainsi calculés peuvent être alors reportés dans un modèle cinétique décrivant l'équilibre des principales espèces du plasma : électrons, ions positifs et négatifs, atomes et molécules métastables. Cette démarche est suivie par Fournier [51] pour un plasma à haute pression produit par faisceau d'électrons avec une centaine de réactions et par Dettmer [1] dans une décharge à basse pression avec quelques 140 équations. Le modèle développé par Capitelli [52] fait en plus intervenir les transferts vibration-vibration qui modifient la fonction de distribution des électrons et le taux de dissociation. Une telle démarche si elle a le mérite d'être très rigoureuse est cependant peu pratique à utiliser lorsque l'on désire dégager les processus les plus importants qui gouvernent la cinétique d'une décharge. De plus, une grande simplification apparaît en ce qui nous concerne du fait de conditions expérimentales bien définies : les pressions de fonctionnement étudiées sont comprises entre 0,2 et 5 Torr. Dans ces conditions, le champ électrique réduit varie entre 30 et 80 Td pour une gamme de courants explorés entre 15 et 80 mA.

Dans ce domaine expérimental, les espèces principales sont O_2

$O_2(^1\Delta)$, O_3 , O , e , O^- , et O_2^+ . Les réactions faisant intervenir ces espèces sont reportées dans l'appendice 2. L'analyse des taux de production et de perte pour chaque espèce permet de sélectionner quelques réactions prépondérantes. On en déduit un système d'équations non linéaires couplées rendant compte de l'évolution en fonction du temps des concentrations des espèces. Une résolution numérique de ce système est effectuée qui permet une comparaison des résultats de ce modèle avec les résultats expérimentaux et ceux obtenus à l'aide d'autres modèles.

IV - 2. Réactions dominantes

IV - 2. 1. Position du problème

Les espèces principales étant connues et leurs concentrations mesurées pour la plupart, il est possible de sélectionner les équations importantes pour chaque espèce en s'appuyant sur les valeurs des divers coefficients de réaction en fonction de E/N donnés à la référence [9].

Pour cela, les différents taux de production et de perte $\frac{\delta n_j}{\delta t}$, où $n_j = n_e, O_2^+, O^-, O_2, O_2(^1\Delta), O, O_3$ ont été calculés et comparés entre eux pour les réactions de l'appendice 2. A cet effet nous avons choisi des conditions de fonctionnement typiques de notre décharge soit :

$$E/N = 60 \text{ Id}$$

$$I = 50 \text{ mA}$$

$$T = 500^\circ \text{ K}$$

Pour ces conditions, les concentrations des différentes espèces neutres mesurées sont :

$$[O_2] = 1,8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$$

$$[O_2(^1\Delta)] = 2,04 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$$

$$[O] = 1,05 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$$

$$[O_3] = 1,2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$$

La concentration électronique vaut

$$n_e = 1,3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$$

T A B L E A U IV - 1.

| Numérotation | Réaction | Seuil | Coefficient de réaction K_i (cm ³ /s) $i \neq 2, 3, 12$ | Ref |
|-----------------|--|----------|--|------------|
| R ₁ | $e + O_2 \xrightarrow{K_1} 2O + e$ | | $6,173 \cdot 10^{14} \left(\frac{E}{N}\right)^{2,27}$ | [9]* |
| R ₂ | $O + \text{Paroi} \xrightarrow{K_2} \frac{1}{2} O_2$ | | 92 - 268 s ⁻¹ | ce travail |
| R' ₂ | $O_2(^1\Delta) + \text{Paroi} \xrightarrow{K'_2} O_2(X^3\Sigma_g^-)$ | | 0,1 s ⁻¹ | [65] |
| R ₃ | $e + O_2 \xrightarrow{K_3} O_2(^1\Delta) + e$ | 0,98 eV | $1,0655 \cdot 10^{-10} \left(\frac{E}{N}\right)^{0,41}$ | [9]* |
| R ₄ | $O_2(^1\Delta) + e \xrightarrow{K_4} O_2 + e$ | | $1,864 \cdot 10^{-11} \left(\frac{E}{N}\right)^{1,4}$ | [9]* |
| R ₅ | $e + O_2 \xrightarrow{K_5} O_2 + 2e$ | 12,07 eV | $1,3 \cdot 10^{-28} \left(\frac{E}{N}\right)^{8,7}$ | [9]* |
| R ₆ | $O_2 + e \xrightarrow{K_6} 2O$ | | $2,1 \cdot 10^{-7} \left(\frac{300}{T}\right)^{0,7}$ | [9]* |
| R ₇ | $e + O_2 \xrightarrow{K_7} O^- + O$ | 4,3 eV | $7,6515 \cdot 10^{-13} \left(\frac{E}{N}\right)^{0,85}$ | [9]* |
| R ₈ | $O^- + O \xrightarrow{K_8} O_2 + e$ | | $1,4 \cdot 10^{-10}$ | [9]* |
| R ₉ | $O^- + O_2(^1\Delta) \xrightarrow{K_9} O_3 + e$ | | $3 \cdot 10^{-10}$ | [9]* |
| R ₁₀ | $e + O_3 \xrightarrow{K_{10}} O_2 + O + e$ | | $K_{10} = \lambda K_1$ avec $\lambda = 7,4$ | [9]* |
| R ₁₁ | $O_3 + O \xrightarrow{K_{11}} O_2 + O_2(^1\Delta)$ | | $K_{11} = 10^{-11} \exp\left(\frac{-2300}{T}\right)$ | [9]* |
| R ₁₂ | $O + 2O_2 \xrightarrow{K_{12}} O_3 + O_2$ | | $K_{12} = 6,4 \cdot 10^{-35} \exp\left(\frac{663}{T}\right)$ (cm ⁶ /s) | [9]* |

$T = T_0(I) \left(\frac{E}{N}\right)^a$ avec $T_0(I) = 742,5 I^b$ (mA) $a = -0,49 \pm 0,04$ et $b = 0,410 \pm 0,005$

Le tableau IV - 1 donne la variation des coefficients de réaction (exprimés en $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$) en fonction de E/N (exprimé en Townsend) et/ou de la température T .

On a reporté en plus des expressions analytiques qui ont été calculées d'après les expressions données par Eliason [9]. Ces expressions ne sont valables que pour un champ électrique réduit E/N compris entre 30 et 80 Td.

De plus, on a reporté au bas du tableau la variation de la température (exprimé en K) en fonction de E/N et du courant de décharge (exprimé en mA) pour nos conditions expérimentales (cf. II - 4).

Toutes les valeurs des coefficients de réactions qui interviennent dans les équations de bilan (eq. 1 à 7) sont donc connues à l'exception des fréquences de destruction sur les parois des atomes : k_2 et des molécules métastables $\text{O}_2(^1\Delta)$ k_2' . La destruction sur les parois des molécules métastables est très faible comparée aux autres termes de pertes, et ce terme peut être approximé ou négligé dans nos conditions expérimentales. Par contre la réassociation des atomes d'oxygène sur les parois du tube constitue un des processus les plus importants de destruction. Il faut donc avant de s'en servir comme d'un paramètre ajustable dans le programme, en estimer la valeur.

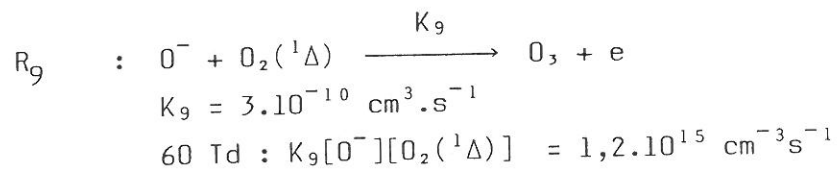
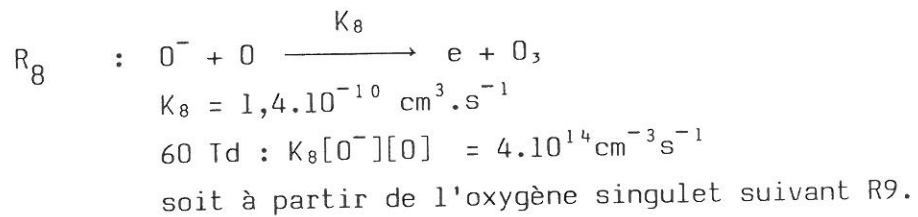
Les concentrations des ions que nous n'avons pas mesurées sont tirées du modèle développé par Dettmer [1].

$$\begin{aligned} [O^-] &= 2.10^9 \text{ cm}^{-3} \\ [O_2^-] &= 10^8 \text{ cm}^{-3} \\ [O_3^-] &= 5.10^7 \text{ cm}^{-3} \\ [O^+] &= 10^8 \text{ cm}^{-3} \\ [O_2^+] &= 1,7.10^{10} \text{ cm}^{-3} \end{aligned}$$

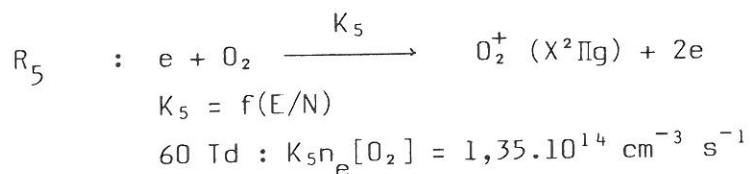
Avec ces valeurs test et les coefficients de réaction tabulés par Eliasson [9], à partir principalement des sections efficaces mesurées par Phelps [67] et du code de résolution de l'équation de Boltzmann BACPRJ fourni par le JILA (Joint Institute for Laboratory Astrophysics at the University of Colorado), treize réactions ont été retenues. Elles sont reportées dans le tableau IV - 1 avec leur coefficient de réaction.

IV - 2. 2. Réactions de bilan des électrons

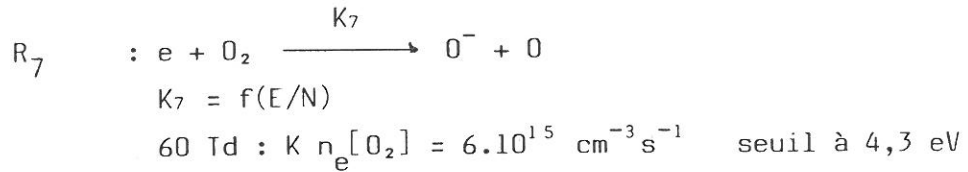
GAINS : Les processus de gain d'électrons ont principalement lieu par détachement, soit à partir d'un atome d'oxygène pour redonner une molécule d'oxygène suivant la réaction R₈



l'ionisation dont le seuil est à 12,07 eV intervient de façon moins importante



PERTES : La réaction d'attachement dissociatif est le processus de perte le plus important :



La fréquence de diffusion s'écrit :

$$\nu_D^2 = \frac{D_{ae}}{\Lambda^2}$$

où D_{ae} est le coefficient de diffusion ambipolaire des électrons en présence des ions négatifs O^- et des ions positifs O_2^+ .

$$\Lambda = \frac{R}{2,4} \quad R \text{ rayon du tube soit } 0,8 \text{ cm.}$$

Le calcul des coefficients de diffusion ambipolaire des électrons D_{ae} et des ions positifs et négatifs D_a^+ et D_a^- dans nos conditions test est développé dans l'appendice 3. Pour $[O_2] = 1,8 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$,

$$D_{ae} = 11600 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

et

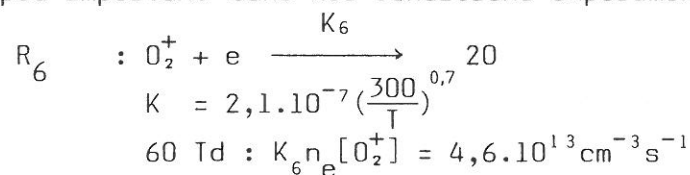
$$\frac{D_{ae}}{\Lambda^2} = 10^5 \text{ s}^{-1}$$

ce qui correspond à un taux de perte par diffusion

$$\frac{\delta n_e}{\delta t} = 1,3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

On voit donc que les pertes par diffusion ne sont pas négligeables en dessous de 1 T. Pour des pressions supérieures ce terme n'est pas prépondérant.

La recombinaison R_6 est également un processus de perte d'électrons peu important dans nos conditions expérimentales.



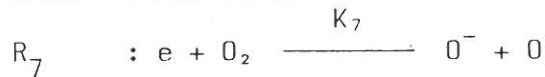
Il ressort donc de cette analyse que la cinétique des électrons

est principalement gouvernée par les processus d'attachement et de détachement. La variation de la valeur du coefficient de réaction et K_5 correspondent à un gain et des coefficients K_7 et K_6 de perte en fonction de E/N sont reportés sur les figures IV - 1 et IV - 2.

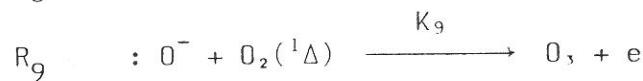
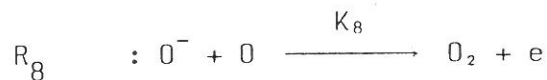
IV - 2. 3. Réactions de bilan des ions négatifs O^-

Les réactions faisant intervenir l'ion O^- sont les réactions R_8 , R_9 et R_7 .

GAIN : Par attachement électronique suivant la réaction R_7



PERTES : Par attachement électronique suivant R_8 et R_9



Le terme de diffusion est évalué à l'appendice 3 :

$$D_{a-} = 0,82 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

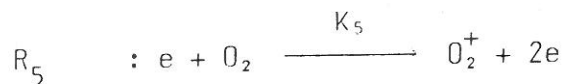
d'où un taux de perte par diffusion de

$$\frac{\delta[O^-]}{\delta t} = 1,5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

qui est donc négligeable vis à vis des autres processus

IV - 2. 4. Réactions de bilan des ions positifs O_2^+

GAIN : Ionisation



PERTES : Par recombinaison



Par diffusion (cf. appendice 3)

$$D_{a+} = 1450 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

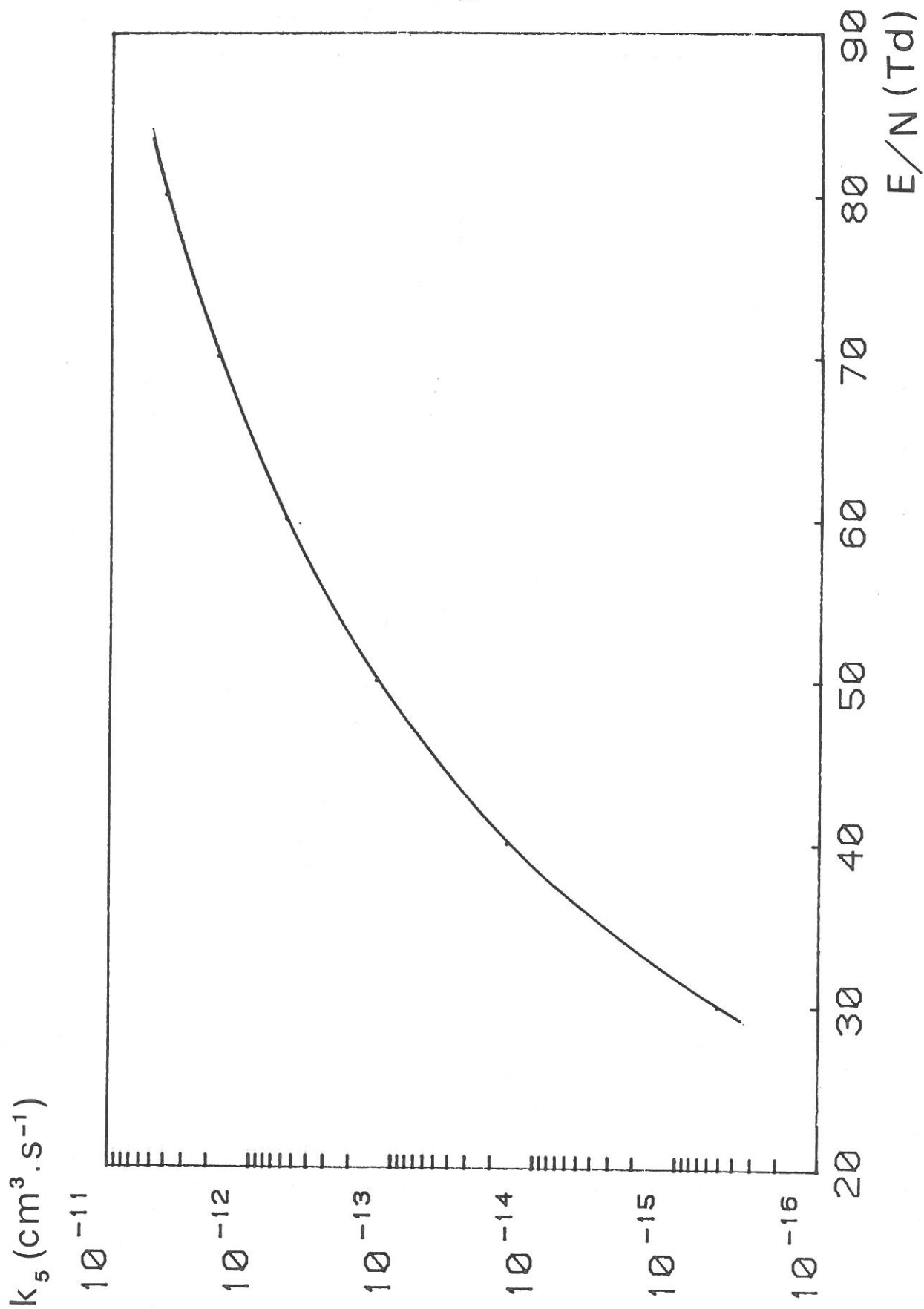


Fig. IV-1 - Variation de k_5 en fonction de E/N .

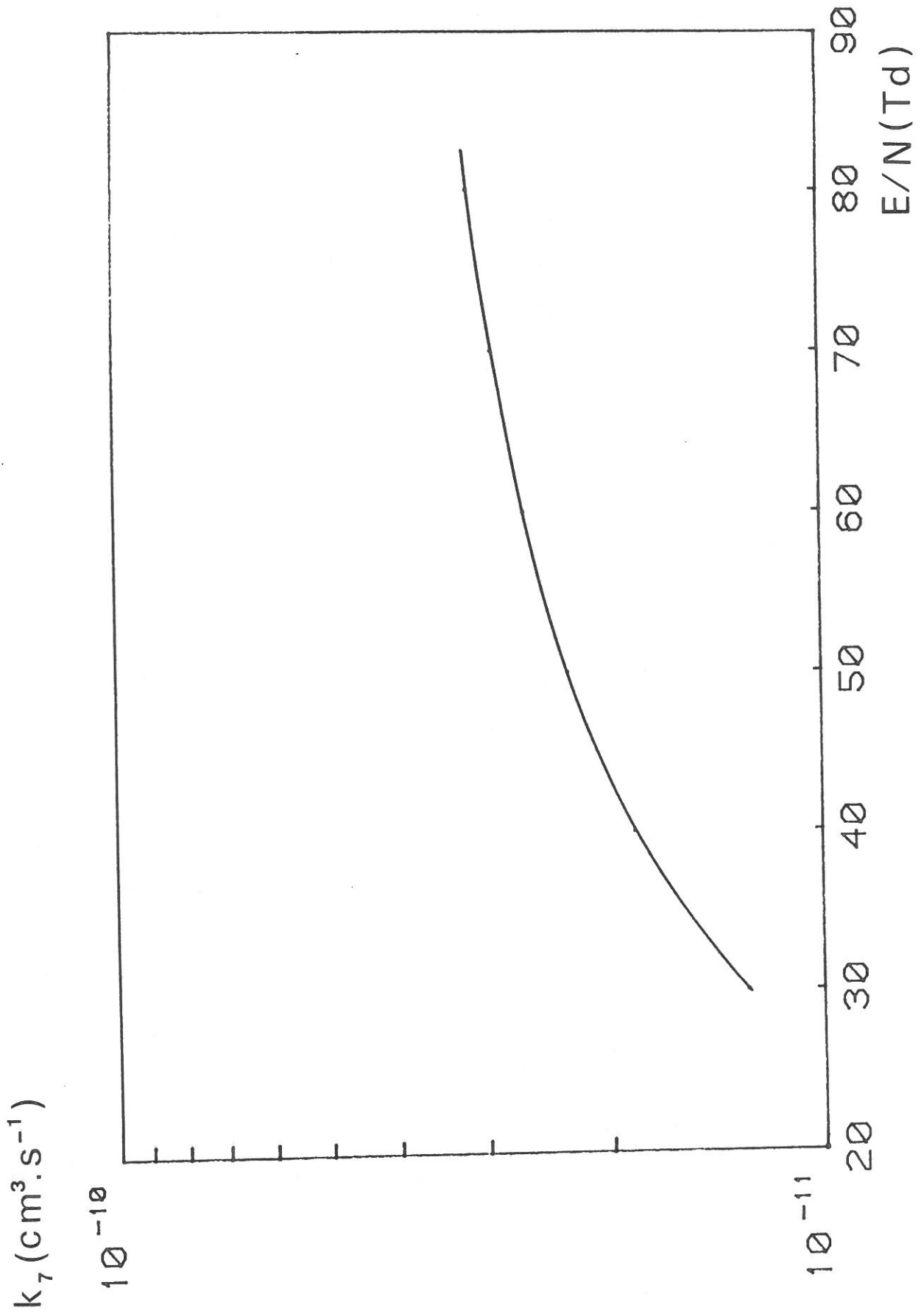


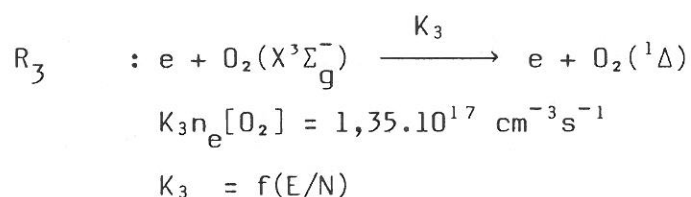
Fig. IV-2 - Variation de k_7 en fonction de E/N .

$$\text{et } \frac{\delta n_+}{\delta t} = 1,3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

ce terme est faible comparé à la recombinaison R_6 .

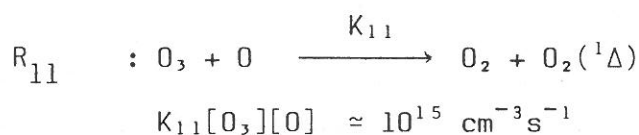
IV - 2. 5. Réactions de bilan des molécules métastables $O_2(^1\Delta)$

GAINS : L'oxygène singlet est essentiellement créé par excitation de l'oxygène moléculaire à partir du niveau fondamental :

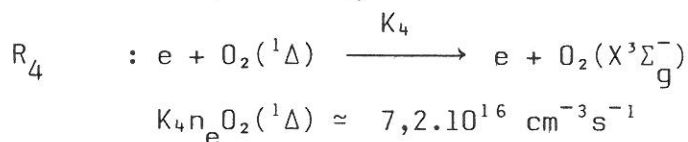


avec un seuil à 0,98 eV

La réaction avec l'ozone R_{11} intervient aussi pour une moindre part dans la production de $O_2(^1\Delta)$



PERTE : Elle s'effectue majoritairement par la réaction de déexcitation R_4 inverse de la réaction R_3 .



L'effet des parois sur la déexcitation de $O_2(^1\Delta)$ exige de connaître le coefficient de réaction k_2' de ce processus.

Clark et Wayne [65] trouvent un coefficient de $0,1 \text{ s}^{-1}$ sur du pyrex.

La plupart des auteurs trouvent des valeurs comparables bien que la valeur exacte dépende des conditions de surface de la paroi.

Avec cette valeur de k_2' , le taux de perte sur la paroi est évalué à :

$$k_2^1 [O_2(^1\Delta)] = 2,04 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

ce qui en fait un terme de perte négligeable.

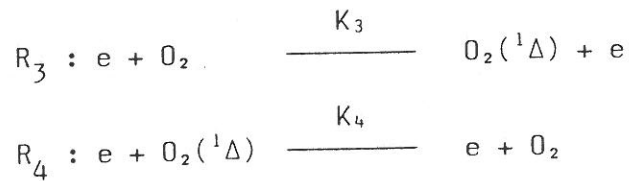
Les variations de K_3 et K_4 en fonction de E/N sont reportées sur la figure IV - 3a.

La figure IV - 3b décrit l'évolution de $\frac{K_3}{K_4}$ en fonction de $\frac{E}{N}$.

D'autre part, les mesures expérimentales ont permis de calculer le rapport $\frac{[O_2(^1\Delta)]}{[O_2]}$ dont l'évolution avec $\frac{E}{N}$ est également indiquée sur cette figure.

On constate alors que $[O_2(^1\Delta)]/[O_2]$ tend vers K_3 / K_4 lorsque I et E/N augmentent.

On peut donc en conclure que pour des champs électriques réduits et des courants suffisamment forts l'équilibre de $O_2(^1\Delta)$ dans notre décharge est régi par les équations suivantes :



on peut en effet écrire alors que

$$\frac{K_3}{K_4} = \frac{[O_2(^1\Delta)]}{[O_2]}$$

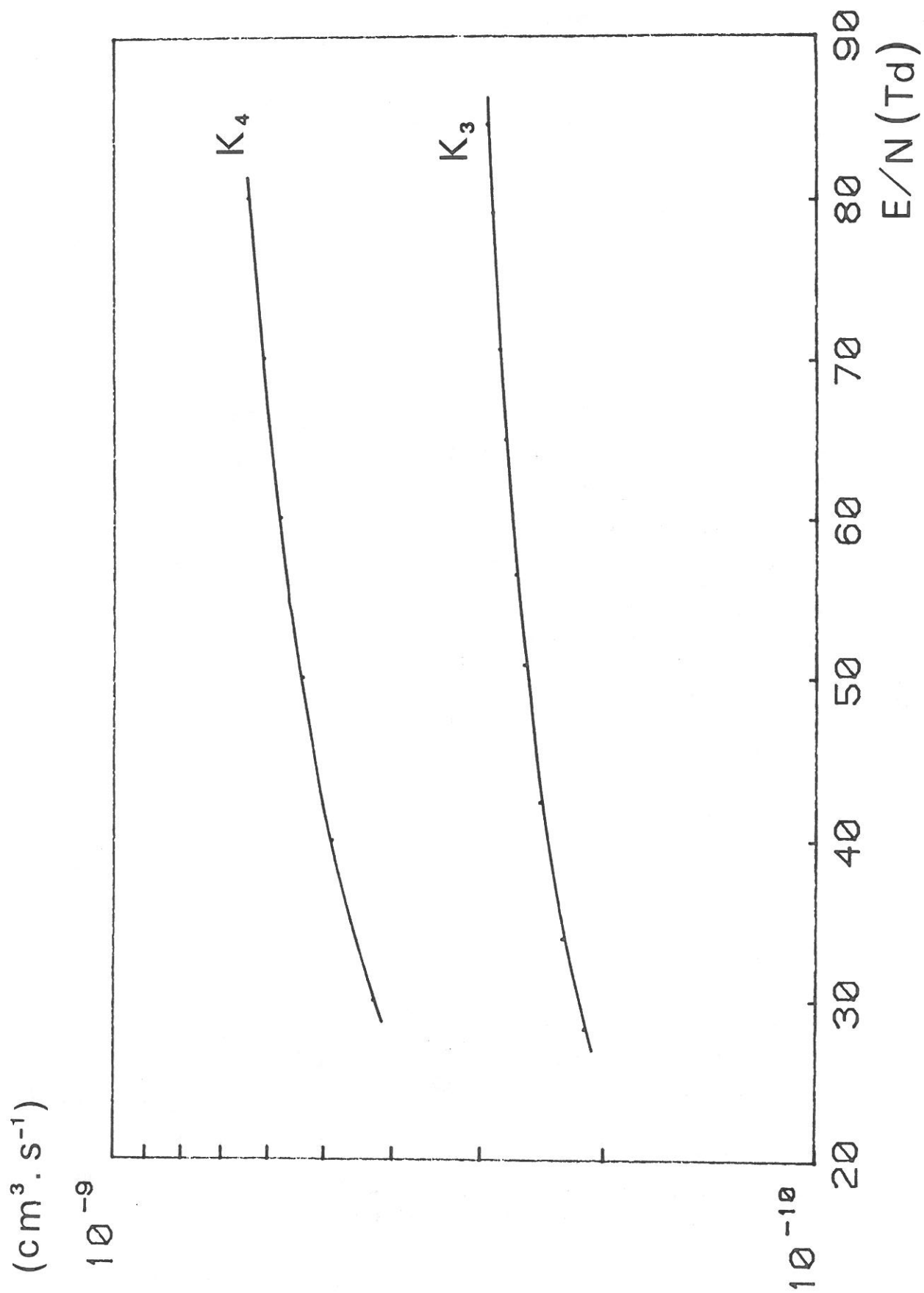


Fig. IV-3a - Variation des coefficients k_3 et k_4 en fonction de E/N .

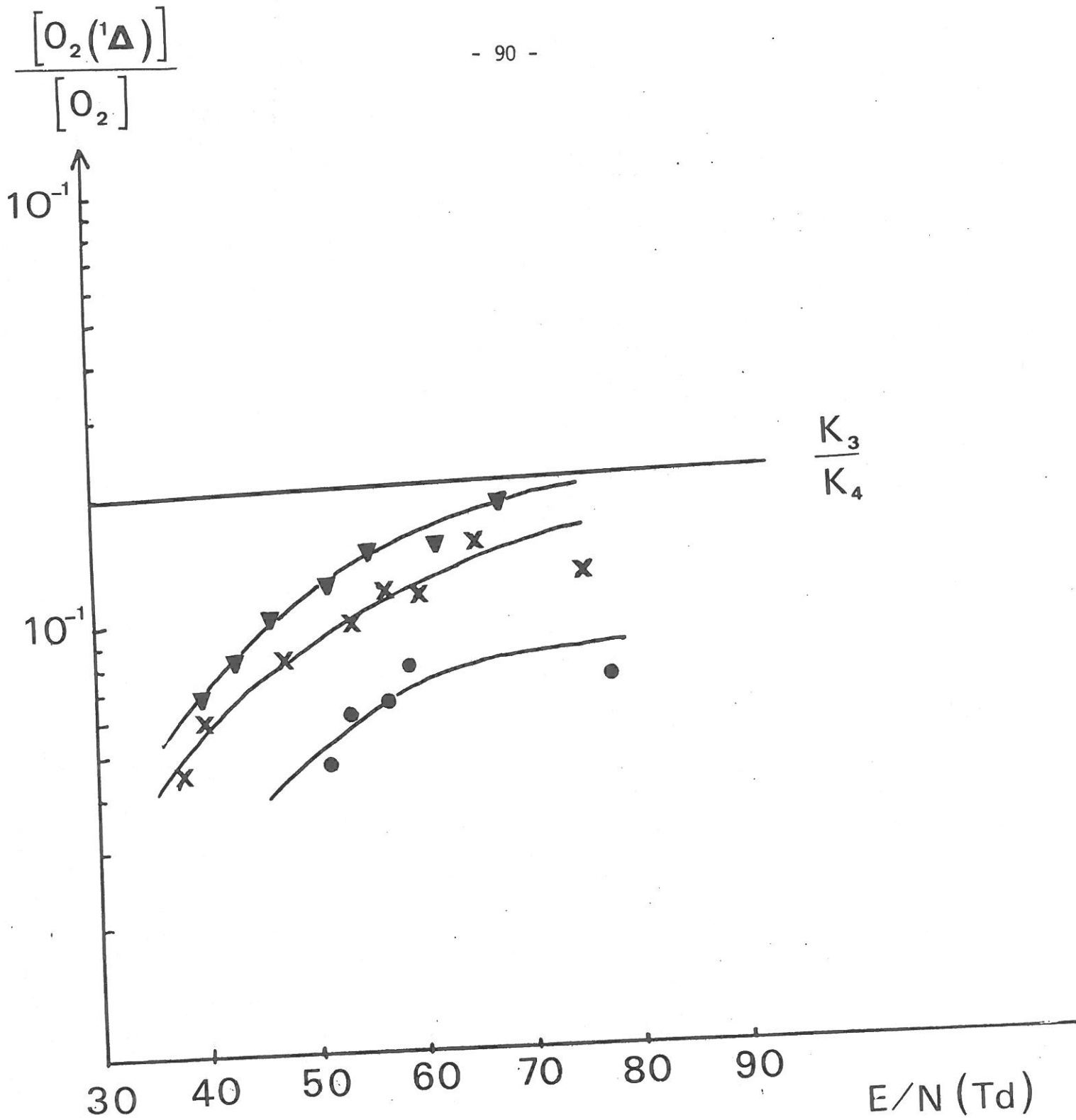
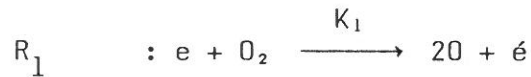


Fig. IV-3b - Comparaison des variations de k_3/k_4 et de la proportion d'oxygène singulet en fonction de E/N pour différents courants.

IV - 2. 6. Réactions de bilan des atomes O

GAINS : Les atomes d'oxygène sont essentiellement créés par dissociation



$$K_1 = f(E/N)$$

$$60 \text{ Td} : K_1 n_e [O_2] = 1,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

suivant deux voies



avec un seuil à 8,4 eV

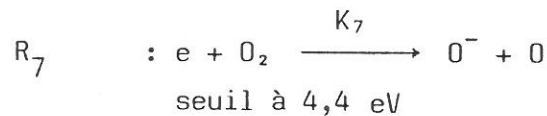
ou



avec un seuil à 6 eV

La variation de K_1 en fonction de E/N est représentée sur la figure IV - 4.

La production d'oxygène atomique commence dès 4,4 eV avec la réaction d'attachement dissociatif R_7



$$60 \text{ Td} : K_7 n_e [O_2] = 6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

La réaction avec l'ozone est moins importante. Son coefficient de réaction K_{10} n'est pas très bien connu. Eliasson en cite 3 valeurs :

$$K_{10} = \lambda K_1 \quad \text{avec} \quad \lambda = 5$$
$$\lambda = 17$$
$$\lambda = \exp 4/KTe(\text{eV})$$

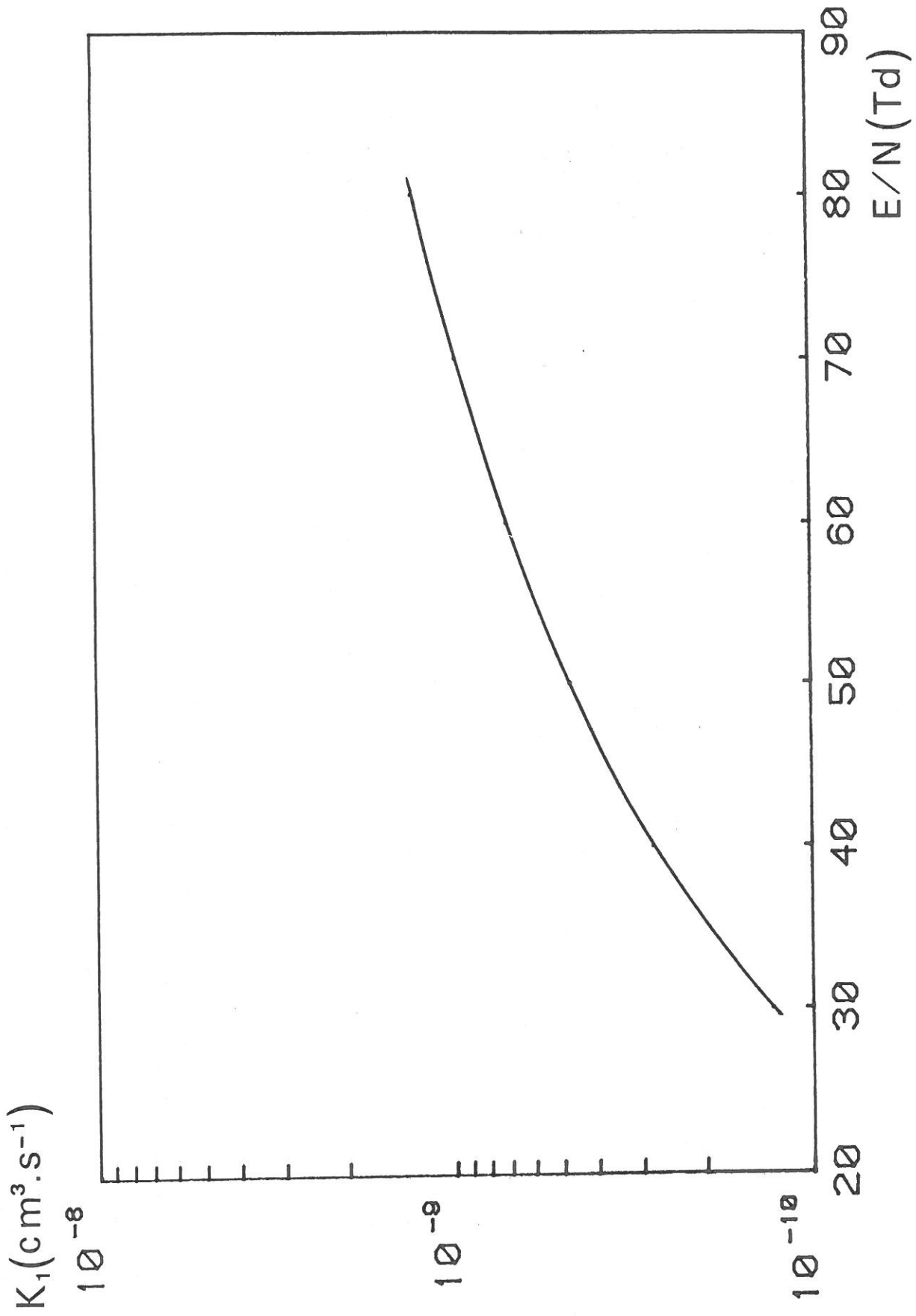
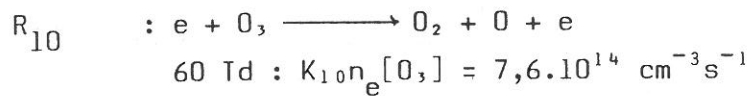
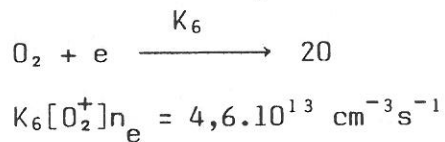


Fig. IV-4 - Variation de k_1 en fonction de E/N .

cette dernière expression, plus récente (1980) a été préférée aux deux autres dans notre modèle avec comme température électronique $T_e = 2$ eV.



Citons également dans les processus de gain, la réaction de recombinaison R_6 .



PERTES : Les pertes ont essentiellement lieu sur les parois

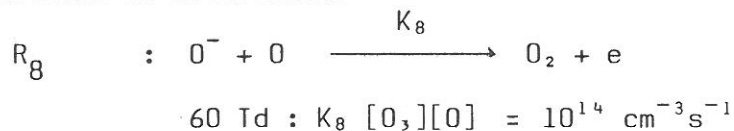


Le coefficient K_2 est mal connu et peu varier d'une expérience à l'autre suivant la nature et l'état des parois. Une estimation à l'aide des réactions de notre modèle en est donnée au paragraphe IV - 4.

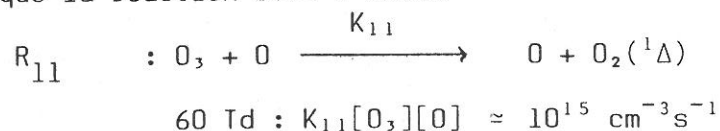
Si l'on prend $K_2 = 100 \text{ s}^{-1}$

$$K_2 [O] \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

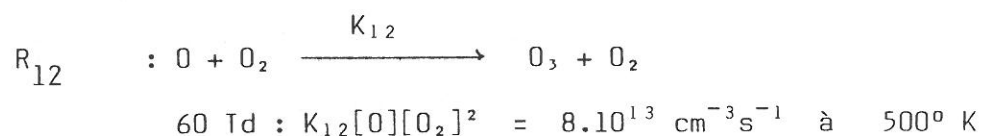
Les réactions de détachement



ainsi que la réaction avec l'ozone



et avec l'oxygène moléculaire



contribuent bien que modestement à une perte d'atomes.

Remarquons que la réaction R_{12} est d'autant plus importante que la densité d'oxygène moléculaire est grande, c'est à dire que l'on travaille à forte pression. Ainsi, à 10 T et à 500 K

$$[O_2] \sim 3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$$

$$[O] \sim 4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$$

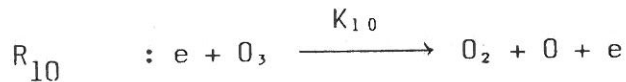
$$K_{12}[O][O_2]^2 \approx 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

et cette réaction joue alors un rôle prépondérant.

En résumé, on peut donc dire que l'oxygène atomique est essentiellement créé par dissociation et perdu par recombinaison sur les parois.

IV - 2. 7. Equations de bilan de l'ozone

GAIN : Principalement par la réaction R_{10}



$$60 \text{ Id} : K_{10} n_e [O_3] = 7,6 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

La réaction à 3 corps R_{12} est peu importante dans nos conditions expérimentales.

PERTE :



$$60 \text{ Id} : K_{11}[O_3][O] \sim 10^{15} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

IV - 2. 8. Réactions de bilan pour $O_2(^1\Delta)$

GAINS : La recombinaison des atomes d'oxygène suivant la réaction R_2 et la déexcitation de $O_2(^1\Delta)$ sur les parois R_2'

ainsi que la déexcitation de $O_2(^1\Delta)$ suivant la réaction R_4 sont les processus dominants pour la création de O_2

. Par détachement R_8

. réaction des électrons et des atomes avec l'ozone :
 R_{10} et R_{11} .

PERTES : Les principaux processus de perte sont fournis par les réactions de dissociation R_1 et de formation de $O_2(^1\Delta)$ R_3

Les réactions R_5 , R_7 , et R_{12} bien que plus faibles interviennent également.

IV - 3. Equations de bilan

A l'aide des réactions examinées au paragraphe précédent, on peut écrire pour chaque espèce j une équation différentielle en fonction du temps qui rend compte d'un bilan pour cette espèce j

soit

$$\frac{\delta n_j}{\delta t} = \text{GAINS} - \text{PERTES}$$

IL vient :

$$\begin{aligned} \text{Electrons} \quad \frac{\delta n_e}{\delta t} &= K_5 n_e [O_2] + K_8 [O^-][O] + K_9 [O^-][O_2(^1\Delta)] \\ &\quad - K_6 n_e [O_2^+] - K_7 n_e [O_2] - \frac{D_{ae}}{\Lambda^2} n_e \end{aligned} \quad (1)$$

$$\frac{\delta [O^-]}{\delta t} = K_7 n_e [O_2] - K_8 [O^-][O] - K_9 [O^-][O_2(^1\Delta)] - \frac{D_{a^-}}{\Lambda^2} [O^-] \quad (2)$$

$$\frac{\delta [O_2^+]}{\delta t} = K_5 n_e [O_2] - K_6 [O_2^+] n_e - \frac{D_{a^+}}{\Lambda^2} [O_2^+] \quad (3)$$

Oxygène singulet $O_2(^1\Delta)$

$$\begin{aligned} \frac{\delta [O_2(^1\Delta)]}{\delta t} &= K_3 n_e [O_2] + K_{11} [O][O_3] - K_2 [O_2(^1\Delta)] \\ &\quad - K_4 n_e [O_2(^1\Delta)] - K_9 [O^-][O_2(^1\Delta)] \end{aligned} \quad (4)$$

Oxygène atomique O

$$\begin{aligned} \frac{\delta [O]}{\delta t} &= 2K_1 n_e [O_2] + K_6 n_e [O_2^+] + K_7 n_e [O_2] + K_{10} n_e [O_3] \\ &\quad - K_8 [O^-][O] - K_2 [O] - K_{11} [O_3][O] - K_{12} [O_2]^2 [O] \end{aligned} \quad (5)$$

Ozone O₃

$$\frac{\delta[O_3]}{\delta t} = K_9[O^-][O_2(^1\Delta)] + K_{12}[O][O_2]^2 - K_{10}n_e[O_3] - K_{11}[O_3][O] \quad (6)$$

Oxygène moléculaire O₂(X³Σ_g⁻)

$$\begin{aligned} \frac{\delta[O_2(X^3\Sigma_g^-)]}{\delta t} = & \frac{K_2}{2} [O] + K_2[O_2(^1\Delta)] + K_4[O_2(^1\Delta)]n_e + K_8[O^-][O] \\ & + K_{10}[O_3]n_e + K_{11}[O][O_3] - [K_1 + K_3 + K_5 + K_7]n_e[O_2] \\ & - K_{12}[O][O_2] \end{aligned} \quad (7)$$

IV - 4. Estimation de k₂

Reprenons l'équation bilan de O en régime stationnaire en ne conservant que les termes les plus importants c'est à dire la réaction de dissociation et la recombinaison de l'oxyde atomique sur la paroi, processus qui est le terme de perte dominant aux faibles pressions. Dans ces conditions, on peut écrire :

$$2K_1n_e O_2 = K_2[O]$$

d'où

$$K_2 = \frac{2K_1n_e[O_2]}{[O]}$$

Cette expression, d'autant plus valable que l'on se place à basse pression fournit un moyen d'estimer la valeur de K₂ (voir tableau 2). On a aussi indiqué sur ce tableau la valeur de la probabilité de recombinaison de l'oxygène atomique sur la paroi γ définié par [10];

$$K_2 = \frac{\gamma \bar{u}}{2R} \quad \text{où} \quad \bar{u} = \sqrt{\frac{8KT}{\pi m}}$$

avec

m masse d'un atome d'oxygène

Les valeurs obtenues peuvent être comparées à celles obtenues par Sabadil [13] dans laquelle la densité électronique est calculée par l'équation de

T A B L E A U IV - 2

| | I (mA) | O ₂ cm ⁻³ | O cm ⁻³ | T (K) | n _e cm ⁻³ | E/N Td | K ₁ (10 ⁻¹⁰) cm ³ s ⁻¹ | K ₂ s ⁻¹ | γ (10 ⁻³) |
|--------|-----------|------------------------------------|-----------------------|----------|------------------------------------|-----------|--|-----------------------------------|--------------------------|
| 0,55 T | 10 | 1,66 (16) | 2,9 (14) | 320 | 1,35 (9) | 56,8 | 5,98 | 92 | 2,26 |
| | 50 | 1,28 (16) | 1,1 (15) | 415 | 1,7 (10) | 60 | 6,77 | 268 | 5,79 |
| 0,8 T | 10 | 2,3 (16) | 4,6 (14) | 335 | 1,65 (9) | 53,6 | 5,24 | 86,5 | 2,1 |
| | 50 | 1,7 (16) | 1,05(15) | 455 | 1,3 (10) | 57,2 | 6,14 | 258 | 5,32 |
| 1,15 T | 10 | 3,2 (16) | 8 (14) | 355 | 2 (9) | 51,4 | 4,76 | 76,2 | 1,78 |
| | 50 | 2,3 (16) | 2 (15) | 480 | 1,45 (10) | 54 | 5,33 | 177 | 3,55 |

Estimation du coefficient de recombinaison de l'oxygène atomique sur les parois : k₂.

continuité $\vec{J} = ne\vec{V}$. les coefficients de recombinaison K_2 que nous avons déterminés sont supérieurs d'un ordre de grandeur à ceux déterminés par Sabadil dans un tube de pyrex semblable au notre.

IV - 5. Résolution numérique

Les équations (1) à (7) forment un système d'équations différentielles qui peut être résolu numériquement en fonction du temps.

Les termes de diffusion dont l'importance est faible au dessous de 1T sont négligés dans l'élaboration de ce modèle.

La méthode de résolution retenue est une méthode à prédiction-corréction du type Adams-Moulton [69]. Le pas, doublé tous les cinquante points est fixé à 10^{-6} s pour les cinquantes premiers points.

Les résultats présentés sur les figures IV-5 à IV-11 sont effectués pour un champ électrique réduit de 50 Td une température de 500° K et une valeur de k_2 de 200 sec.⁻¹.

La condition initiale de densité d'oxygène moléculaire est fixée par la pression introduite par l'opérateur.

Les figures sont données à une pression de 1,4 Torr. On constate que la formation des ions négatifs suivant la réaction R_7 est très rapide, n_e , O , $O_2(^1\Delta)$ atteignent leur régime d'équilibre aux environs de 40 ms.

La formation d'ozone suivant la réaction R_{10} conduit à une valeur maximum de la densité d'ozone vers 25 ms.

Un exemple de résultat du calcul est reporté sur la fig IV - 12. On constate un bon accord. L'étude de l'influence du coefficient de recombinaison de l'oxygène atomique sur les parois K_2 sur les résultats fournis par le modèle est en cours.

OXYGENE FONDAMENTAL

$E/N=50Td; P=1.40\text{ torr}; I_d=50\text{ mA}$

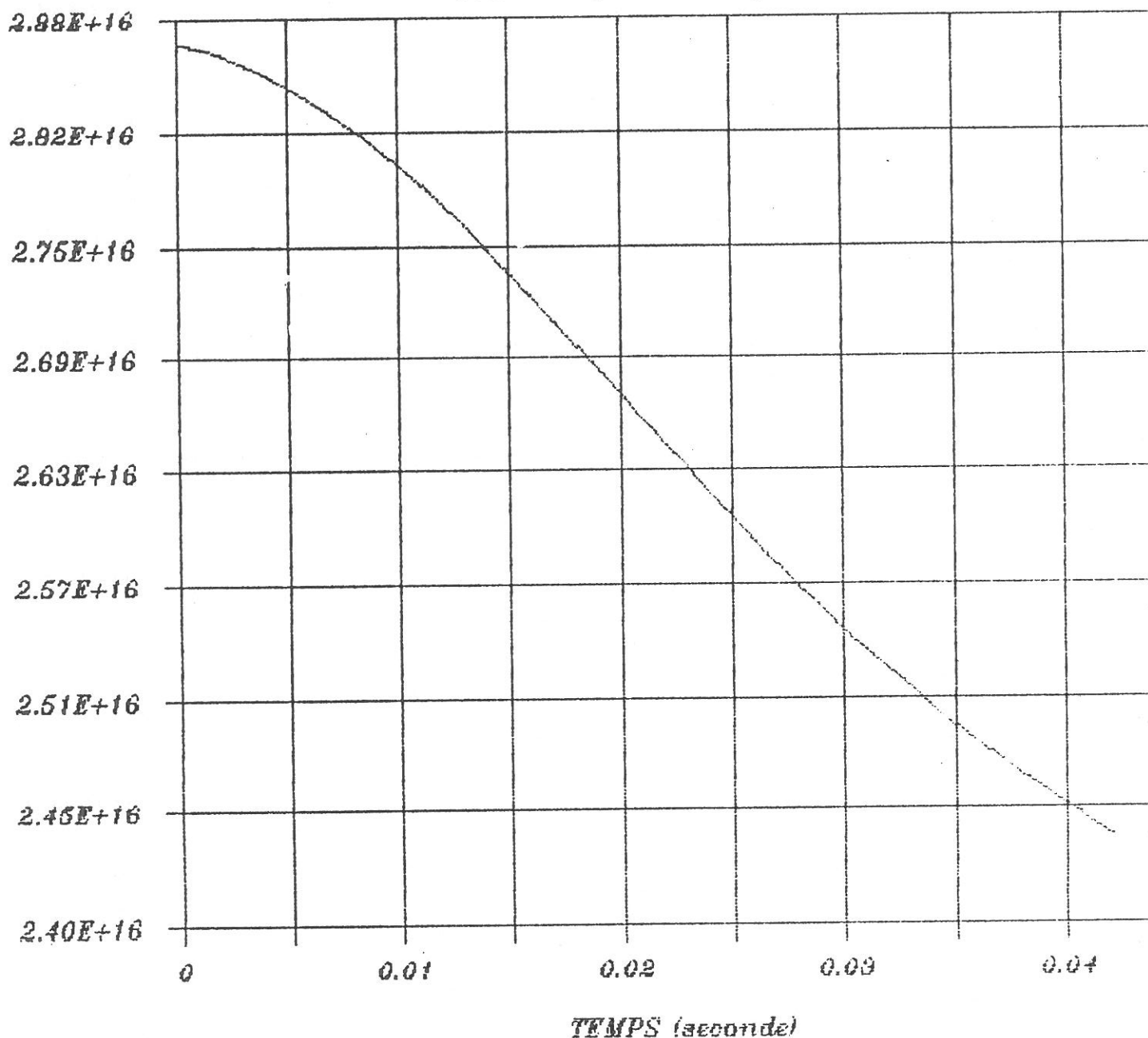


Fig. IV-5 - Variation de la concentration d'oxygène fondamental en fonction du temps.

(Sur les figures IV-5 à IV-11 les concentrations sont données en cm^{-3}).

OXYGENE ATOMIQUE

$E/N=50Td; P=1.40\text{ torr}; I_d=50\text{ mA}$

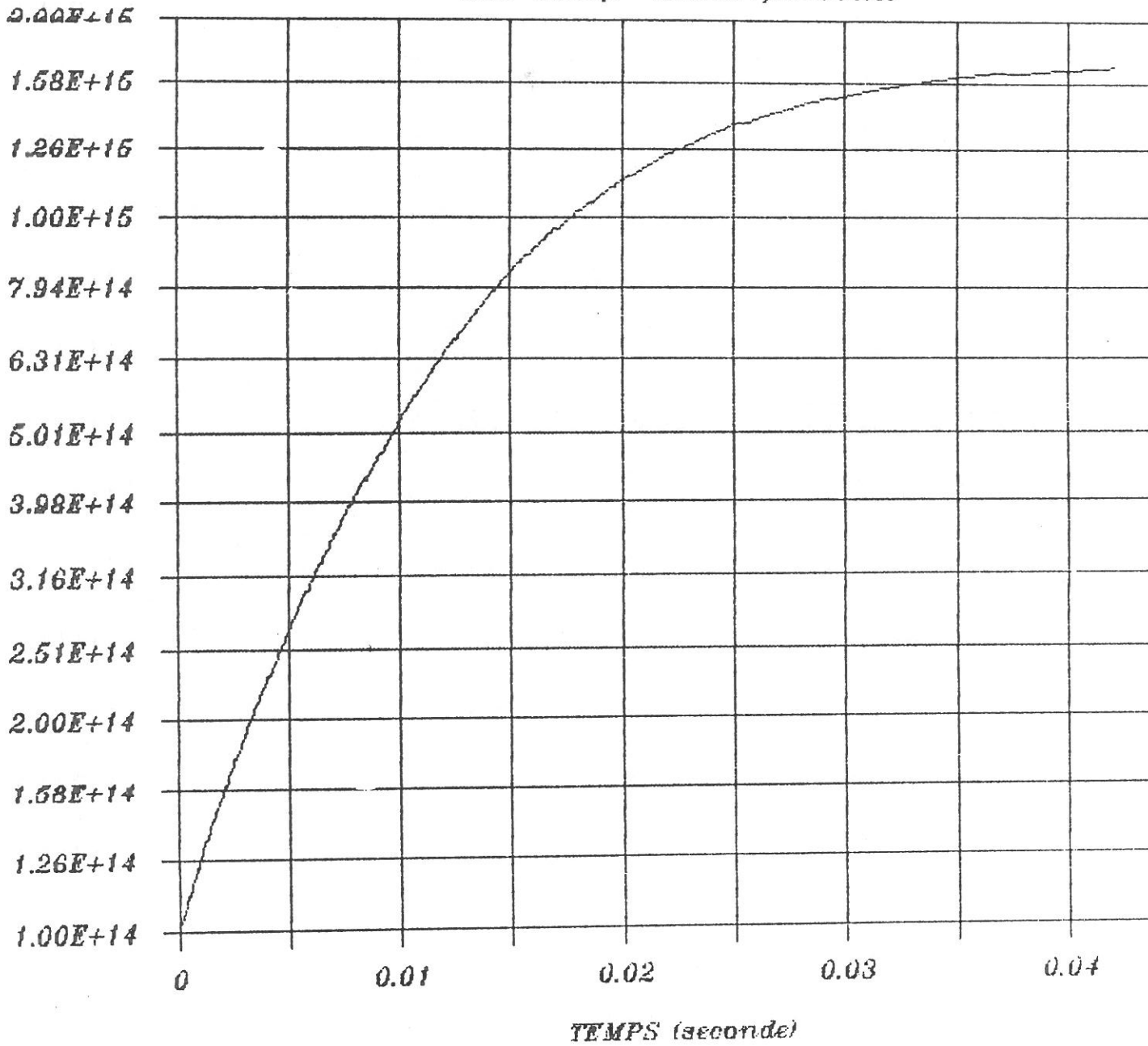


Fig. IV-6 - Variation de la concentration d'oxygène atomique en fonction du temps.

OXYGENE SINGULET

$E/N=50Td; P=1.40\text{ torr}; I_d=50\text{ mA}$

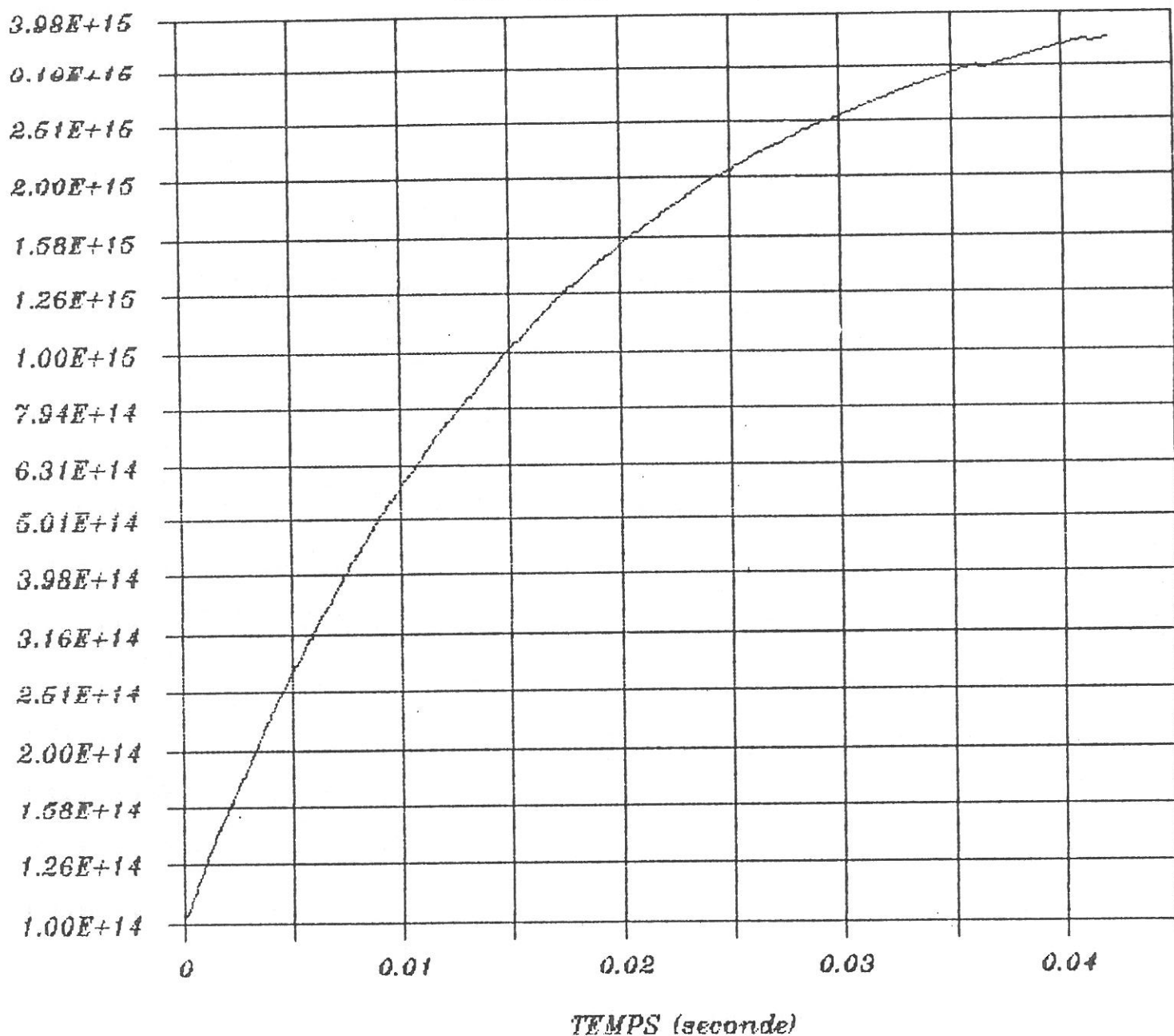


Fig. IV-7 - Variation de la concentration d'oxygène singulet en fonction du temps.

OZONE

$E/N=50Td; P=1.40\text{ torr}; I_d=50\text{ mA}$

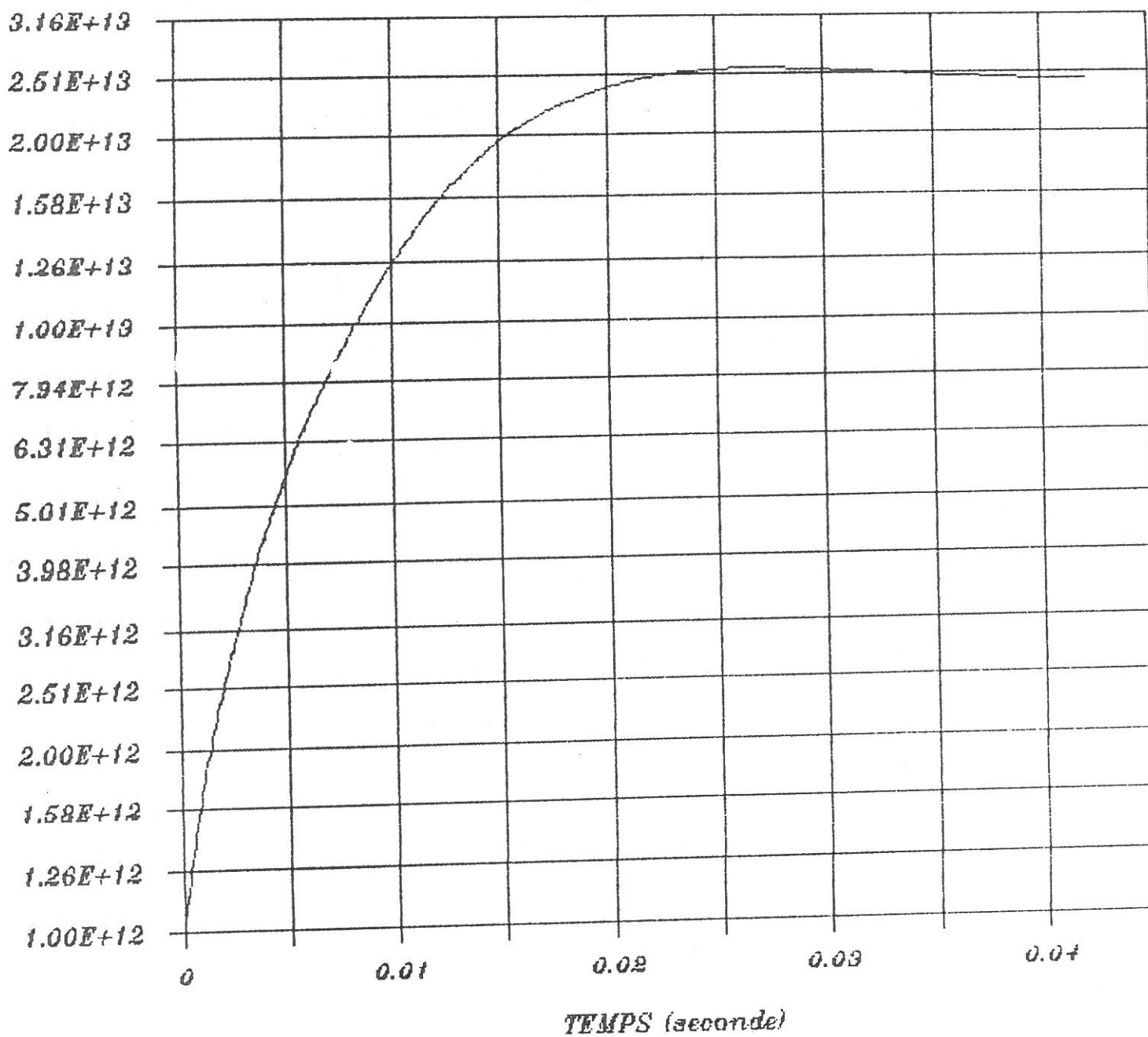


Fig. IV-8 - Variation de la concentration d'ozone en fonction du temps.

DENSITE ELECTRONIQUE

$E/N=50Td; P=1.40\text{ torr}; I_d=50\text{ mA}$

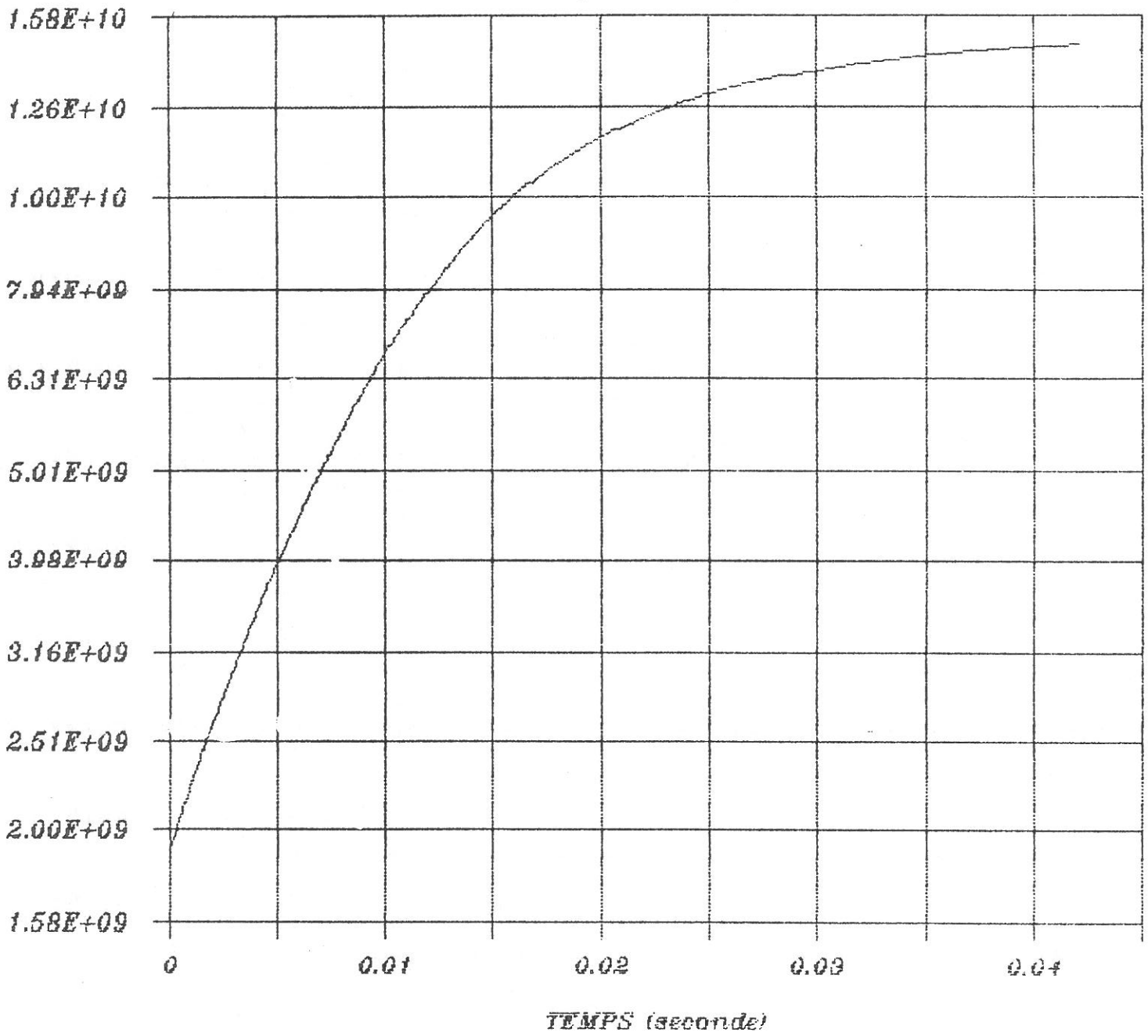


Fig. IV-9 - Variation de la densité électronique en fonction du temps.

ION NEGATIF

$E/N=50Td; P=1.40\text{ torr}; I_d=50\text{ mA}$

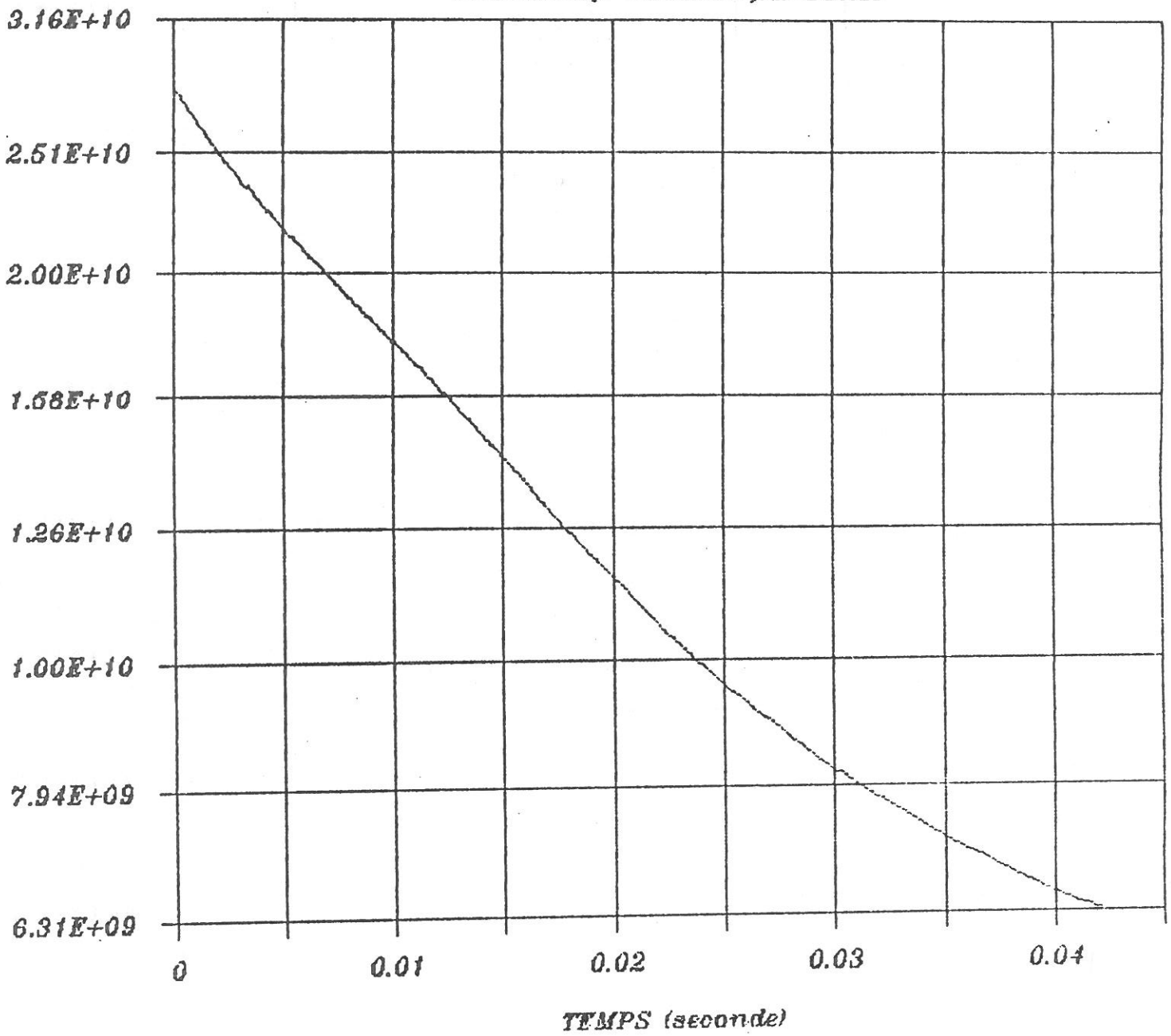


Fig. IV-10 - Variation de l'ion négatif en fonction du temps.

ION POSITIF

$E/N=50Td; P=1.40\text{ torr}; I_d=50\text{ mA}$

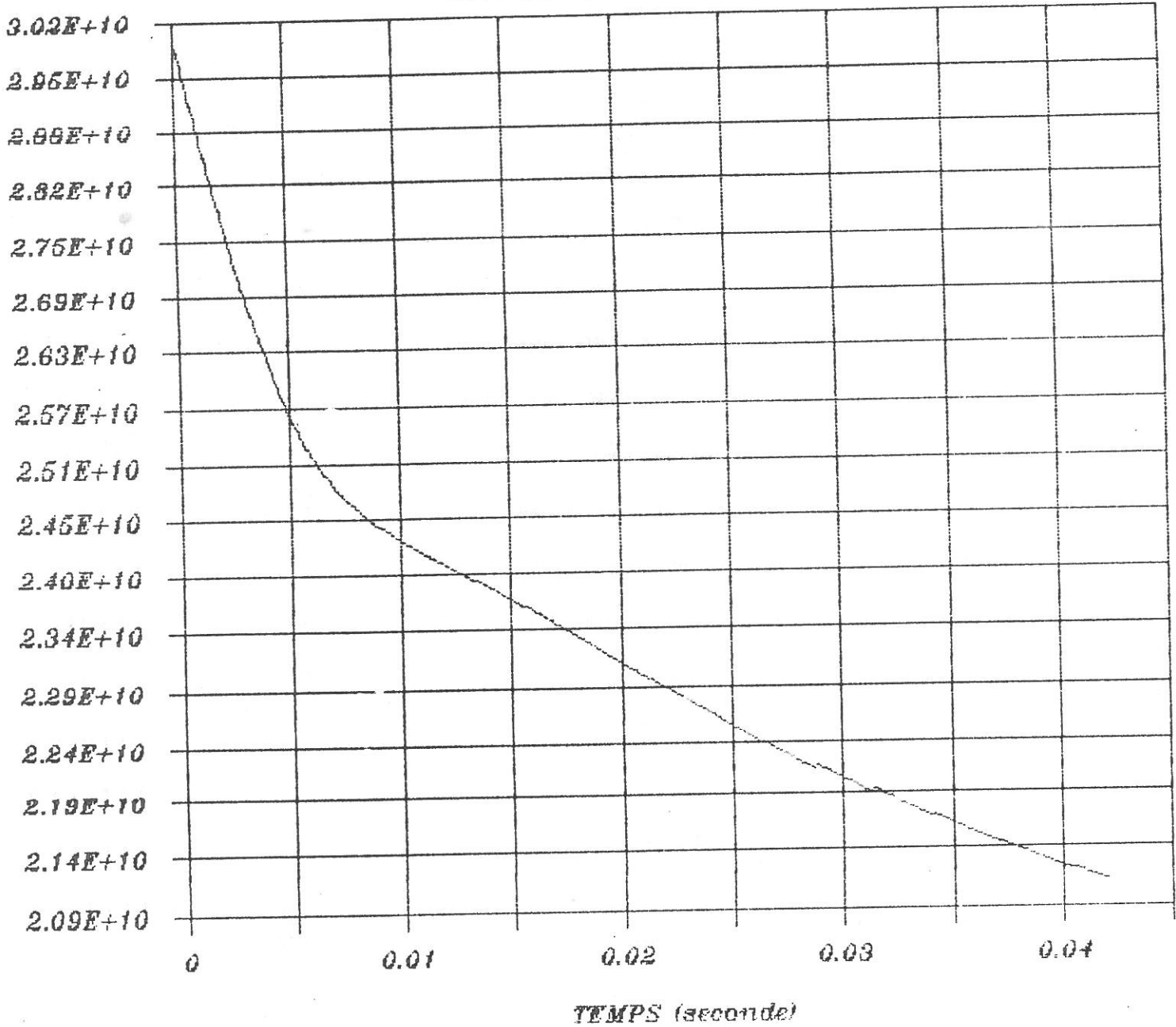


Fig. IV-11 - Variation de l'ion positif en fonction du temps.

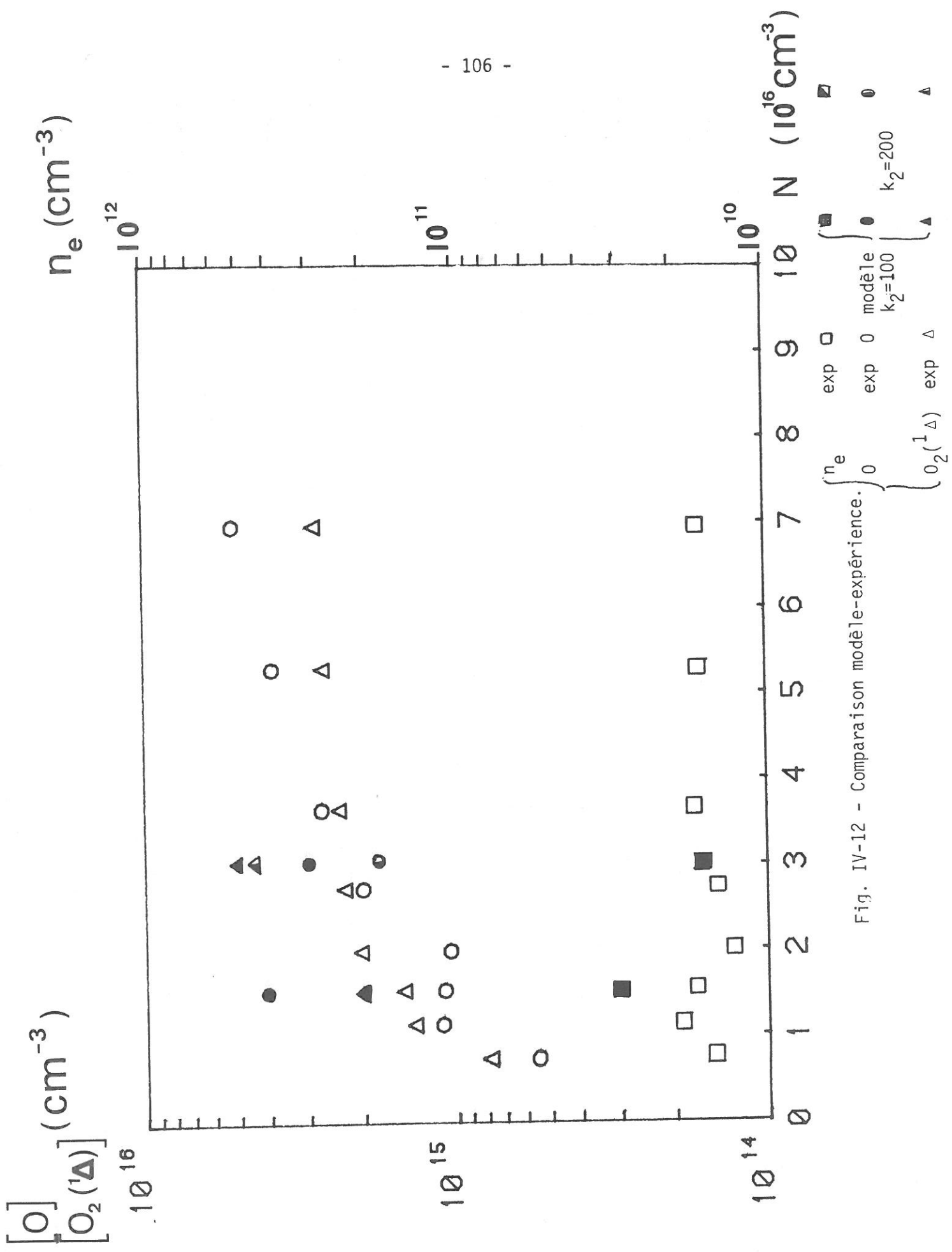


Fig. IV-12 - Comparaison modèle-expérience.

IV - 6. Modèle de Dettmer

IV - 6. 1. Description du modèle

Ce modèle est à notre connaissance le plus complet pour ce qui concerne la description d'une colonne positive.

Un code de Boltzmann a été développé donnant accès à la fonction de distribution des électrons. La fonction de distribution une fois connue, les paramètres macroscopiques sont calculés dont certains sont accessibles à l'expérience (vitesse de dérive, taux d'ionisation). Un calcul de cinétique est ensuite effectué donnant accès aux concentrations des différentes espèces. Ce code (CHEMCO) inclut 69 réactions chimiques (Appendice 2) concernant les espèces suivantes : O , O_2 , $O_2(^1\Delta)$, O_3 , e , O^- , O_2^- , O_3^- , O^+ , O_2^+ . Les coefficients fonction de E/N sont calculés à partir du code de Boltzmann et du jeu de sections efficaces données par Phelps [67].

Les équations de base de Chemco sont les équations différentielles bilan pour chaque espèce. Ces équations sont intégrées simultanément en fonction du temps. On obtient ainsi les variations des concentrations des différentes espèces en fonction de E/N pour une plage variant de 14 à 100 Td et pour trois valeurs de N : $3,16 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, 10^{17} cm^{-3} , et $3,61 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Il convient de noter que la confrontation modèle-expérience porte principalement sur les caractéristiques électroniques et que la densité de neutres n'a pas été déterminée avec précision.

IV - 6. 2. Comparaison des résultats de Dettmer et de nos mesures

Les figures IV - 13 et IV - 14 montrent la variation des densités des espèces neutres et ionisées en fonction de E/N pour $N = 3,16 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ obtenue par Dettmer. Sur ces figures ont été reportées nos résultats expérimentaux pour les espèces suivantes e , O , O_2 , $O_2(^1\Delta)$ et O_3 . On constate un accord satisfaisant entre nos mesures et les valeurs théoriques prédites par le modèle.

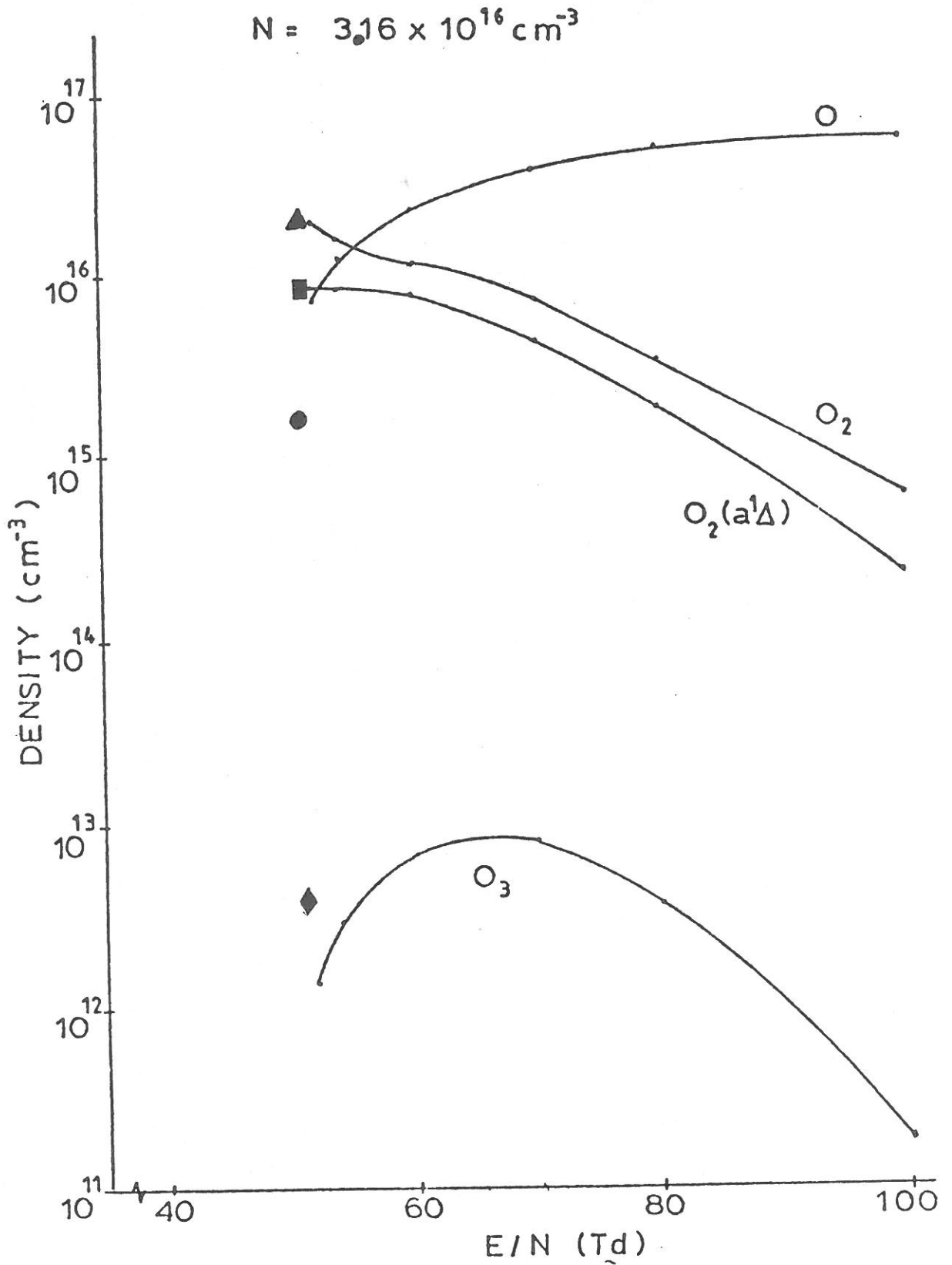


Fig. IV-13 - Densités des espèces neutres (Dettmer [1]) et points expérimentaux ($\text{O}_2\blacktriangle$, $\text{O}_2(^1\Delta)\blacksquare$, $\text{O}\bullet$, $\text{O}_3\blacklozenge$).

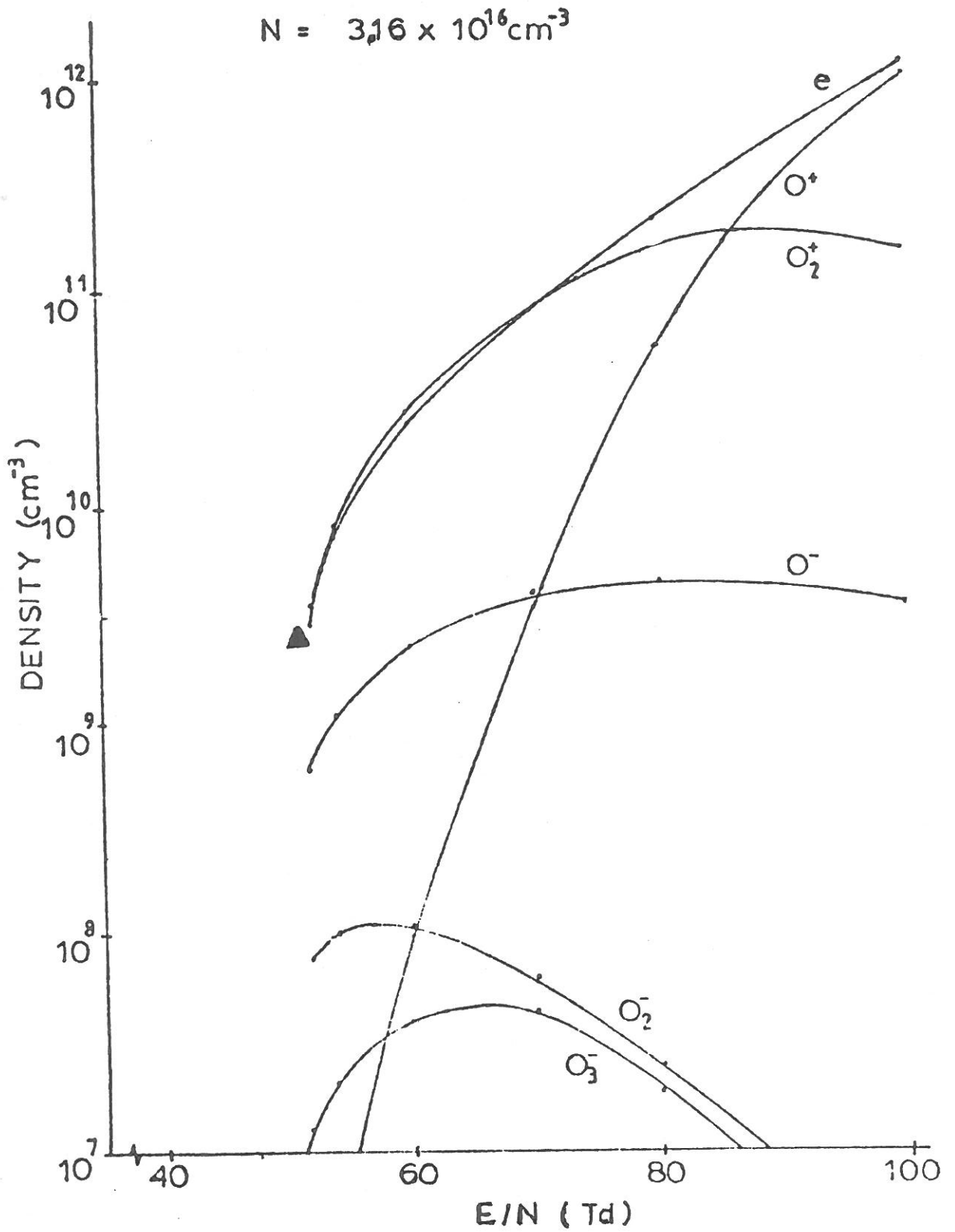


Fig. IV-14 - Densité des particules chargées (Dettmer [1]) et point expérimental (\blacktriangle densité électronique).

IV - 7. Modèle de Mašek, Laska et Ruzicka [16]

IV - 7. 1. Description du modèle

Ce modèle décrit la cinétique d'une décharge continue d'oxygène à l'aide des équations ci dessous.

| N° | Réaction | Seuil (eV) | Coef. React. K_i ($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$) |
|-----|---|------------|--|
| P1 | $e + O_2^*(^1\Delta_g) \longrightarrow O_2 + e$ | 0 | $f(E/N)$ |
| P2 | $e + O_2^*(^1\Delta_g) \longrightarrow O_2^*(^1\Sigma_g^+) + e$ | 0.74 | $f(E/N)$ |
| P3 | $e + O_2 \longrightarrow O_2^*(^1\Delta_g) + e$ | 0.98 | $f(E/N)$ |
| P4 | $e + O^- \longrightarrow O + 2e$ | 1.46 | $f(E/N)$ |
| P5 | $e + O_2^*(^1\Delta_g) \longrightarrow O + O^-$ | 3.5 | $f(E/N)$ |
| P6 | $e + O_2 \longrightarrow O + O^-$ | 4.2 | $f(E/N)$ |
| P7 | $e + O_2 \longrightarrow O + O + e$ | 4.5 | $f(E/N)$ |
| P8 | $e + O_2^*(^1\Delta_g) \longrightarrow O_2^+ + 2e$ | 11.2 | $f(E/N)$ |
| P9 | $e + O_2 \longrightarrow O_2^+ + 2e$ | 12.2 | $f(E/N)$ |
| P10 | $O^- + O \longrightarrow O_2 + e$ | | 2×10^{-10} |
| P11 | $O^- + O_2 \longrightarrow O + O_2 + e$ | | $f(E/N)$ |
| P12 | $O^- + O_2^*(^1\Delta_g) \longrightarrow O_3 + e$ | | 3×10^{-10} |
| P13 | $O^- + O_2 \longrightarrow O_2^- + O$ | | $f(E/N)$ |
| P14 | $O^- + O_2^+ \longrightarrow O_2 + O$ | | 1×10^{-7} |
| P15 | $O \xrightarrow{\text{Paroi}} 1/2 O_2$ | | $10^{-3} (\text{s}^{-1})$ |
| | Diffusion | | |

Les réactions se rapportent aux espèces supposées prépondérantes : e, O, O₂, O₂(¹Δ), O⁻, O₂⁺.

Les coefficients de réaction proviennent de la littérature [66].

Une équation bilan, en régime stationnaire est obtenue pour chacune des espèces citées. L'ensemble de ces équations non linéaires constitue un système dont la résolution est effectuée par une méthode itérative.

Le modèle fournit les concentrations relatives des espèces concernées.

Les variations de ces concentrations sont données en fonction des paramètres de la décharge : $\frac{I}{R}$ et NR (où R est le rayon du tube à décharge). Les calculs sont effectués pour des courants réduits $\frac{I}{R}$ s' échelonnant entre 0,1 et 100 A/cm et pour des NR variant de $3 \cdot 10^{15}$ à 10^{17} cm^{-2} (soit pR compris entre 0,1 et 10 Torr.cm).

Il convient de noter que tous les calculs sont effectués pour une température des neutres de 300 K.

IV - 7. 2. Comparaison avec nos résultats.

Le modèle décrit ci-dessous diffère de celui que nous avons adopté par les points suivants :

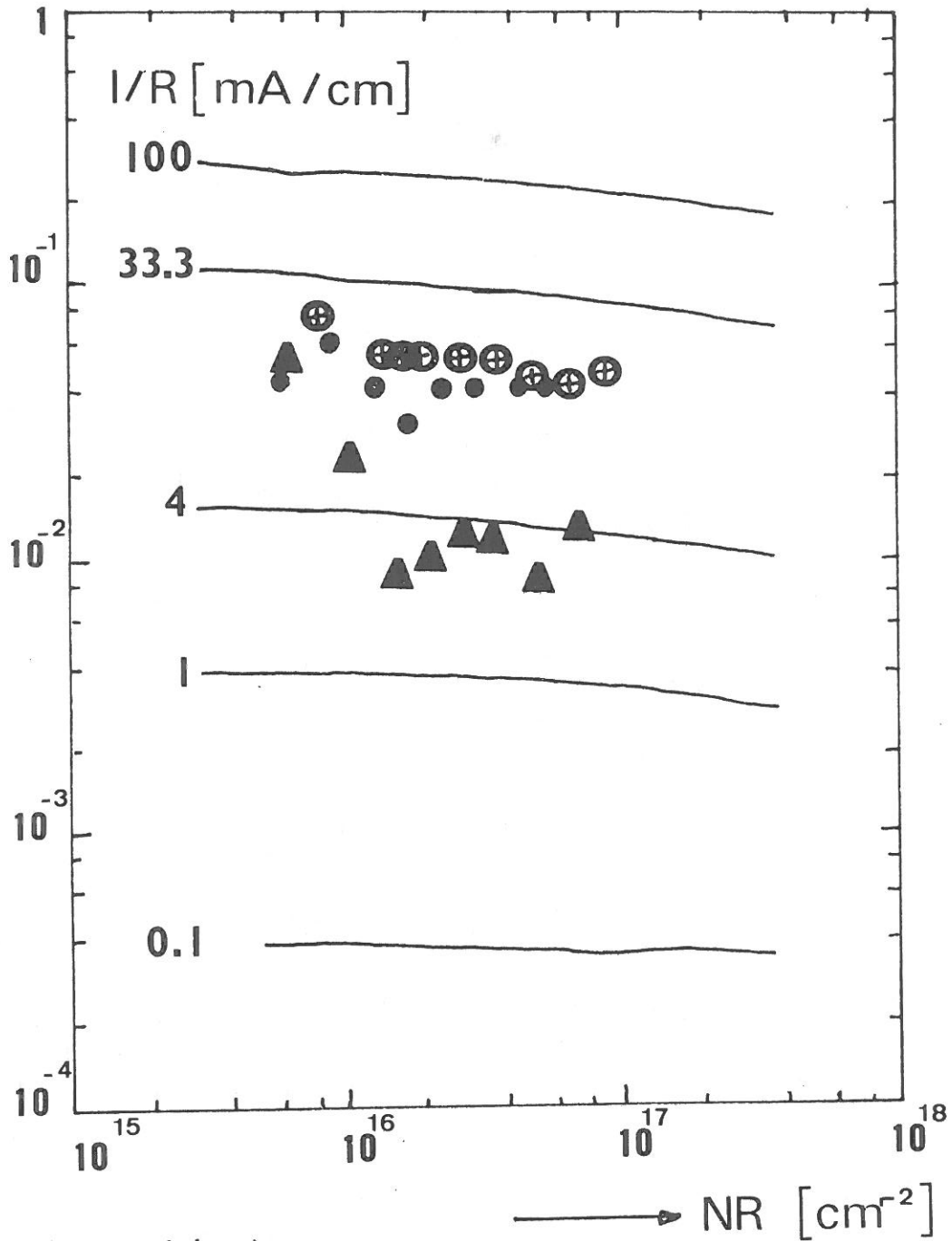
- La densité d'ozone n'est pas calculée
- Les coefficients de réaction fonction de Tg sont calculés à 300 K
- Plusieurs équations concernant O₂(¹Δ), négligeables dans nos conditions expérimentales, sont prises en compte, le modèle de Mašek étant plus particulièrement destiné à mettre en relief l'influence des molécules métastables.

Une comparaison avec nos résultats expérimentaux est donnée aux figures IV - 13 ; IV - 16 et IV - 17.

Le taux de dissociation calculé par Mašek est supérieur à celui que nous avons mesuré (fig. IV - 15). Ceci met en évidence l'importance du coefficient de destruction de O sur les parois qui dans notre cas a été estimé être égal à $2 \cdot 10^{-3}$.

On constate que le taux de dissociation varie peu en fonction de NR pour un courant donné, comme prévu par le modèle.

$$\frac{[O]}{2N}$$



points expérimentaux :

(⊕) $I/R = 100$ mA/cm

(●) $I/R = 62,5$ mA/cm

(▲) $I/R = 12,5$ mA/cm

Fig. IV-15 - Variation du taux de dissociation en fonction de NR (Masek [16]) et points expérimentaux.

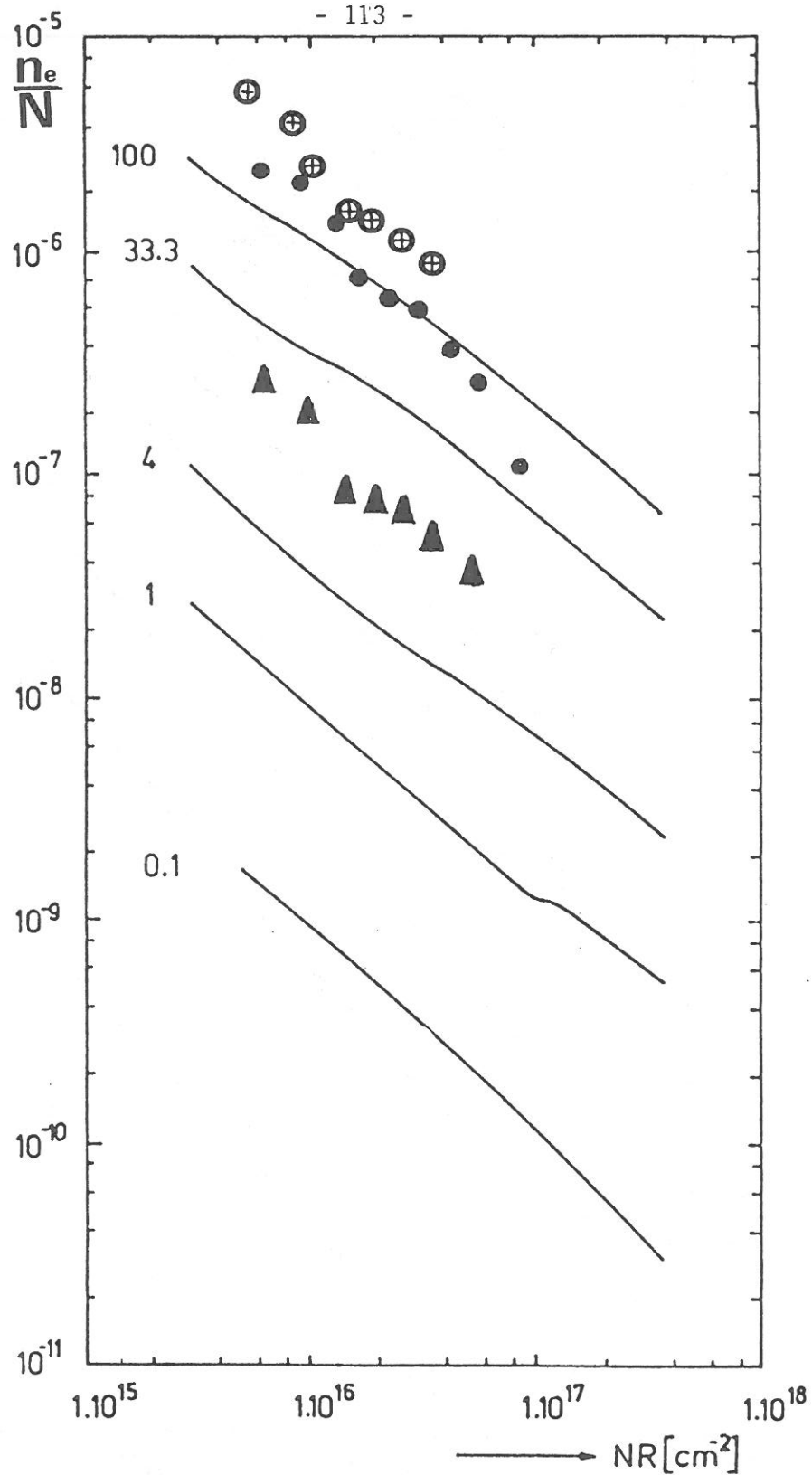


Fig. IV-16 - Variations de n_e/N en fonction de NR (Masek [16]) et points expérimentaux pour différents I/R.

- \oplus 100 mA/cm
- \bullet 62.5 mA/cm
- \blacktriangle 12,5 mA/cm

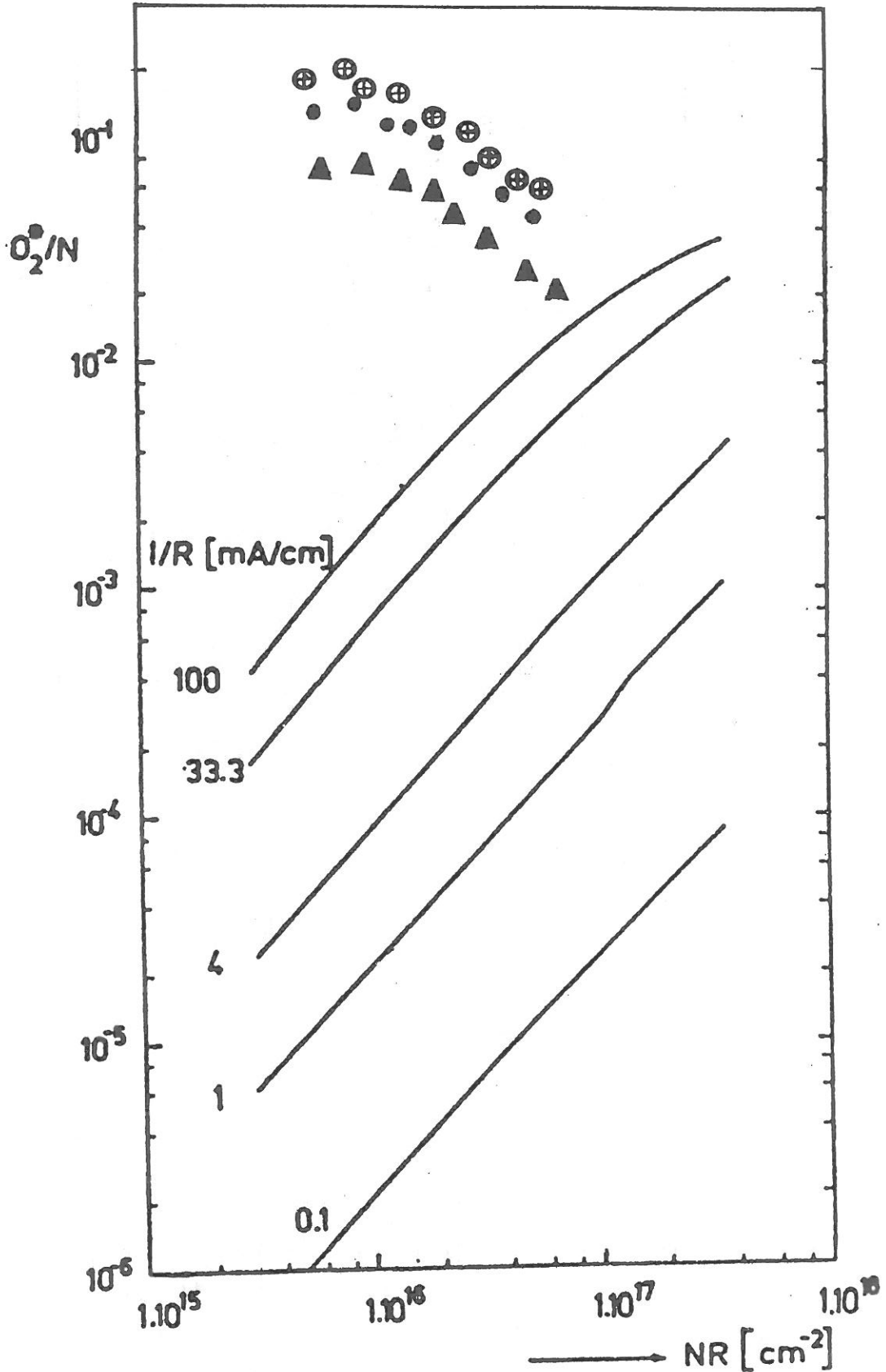


Fig. IV-17 - Variation de la densité d'oxygène singulet en fonction de NR [16] et points expérimentaux pour différents I/R (⊕ 100 mA/cm ; ● 62,5 mA/cm ; ▲ 12,5 mA/cm).

On note un bon accord théorie-expérience pour ce qui concerne les variations de n_e/N en fonction de NR , pour différents I/R (fig. IV-16)

Par contre on observe expérimentalement que la densité d'oxygène singulet diminue quand NR augmente alors que le modèle prévoit l'inverse (fig. IV - 17). Le désaccord découle peut-être de l'imprécision de certains coefficients concernant $O_2(^1\Delta)$.

IV - 8. Conclusion.

Nous avons établi dans ce chapitre un modèle cinétique simple décrivant le comportement de notre décharge. Ce modèle est basé sur 13 réactions sélectionnées dans des conditions standards de notre expérience. Un certain nombre de processus simples ont pu ainsi être mis en évidence tels que l'équilibre attachement-détachement pour les électrons, l'équilibre collision inélastique e/O_2 - collision super élastique $e/O_2(^1\Delta)$ pour $O_2(^1\Delta)$ (à de forts champs électriques réduits). Nous avons aussi montré que les atomes d'oxygène sont essentiellement produits par dissociation électronique et détruits sur les parois.

Une résolution numérique de ce modèle a été effectuée dont on a fourni un exemple de résultat à $E/N = 60$ Id et pour un coefficient de recombinaison atomique sur les parois $K_2 = 200$ s⁻¹.

Une comparaison des principaux résultats expérimentaux avec l'exemple de notre modèle dans un premier temps puis avec d'autres modèles numériques tels que ceux de Masek et de Dettmer montre un accord satisfaisant.

Chapitre V

C O N C L U S I O N

Ce travail principalement expérimental est consacré à l'étude de la cinétique d'une décharge luminescente d'oxygène.

Nous avons tout d'abord mis au point les diagnostics V.U.V. Nous avons montré que cette technique permet de mesurer, sur un même montage, les concentrations des molécules d'oxygène dans l'état fondamental, dans l'état métastable $O_2(^1\Delta_a)$ et la concentration des atomes d'oxygène.

Pour doser $O_2(^1\Delta)$ nous avons mis au point une source de lumière à 128,5 nm, stable et intense. Nous avons montré que la mesure de la concentration des atomes d'oxygène nécessite la détermination du profil de la raie source à 130 nm.

Nous avons mesuré les caractéristiques électroniques pour les deux modes de la décharge luminescente. La densité électronique est comprise entre 10^{10} et 10^{11} cm^{-3} dans le mode I et entre 10^9 et 10^{10} cm^{-3} dans le mode H. Le champ électrique varie de quelques V/cm dans le mode bas à quelques dizaines de V/cm dans le mode haut.

La concentration d'oxygène atomique a été déterminée. Dans les conditions de l'expérience le taux de dissociation, plus élevé dans le mode H que dans le mode I, varie de 1 à 10 %.

Une proportion de molécules métastables $O_2(^1\Delta)$ de l'ordre de 10 % a été mesurée. Ces résultats constituent à notre connaissance les premières mesures de la concentration de $O_2(^1\Delta)$ dans une colonne positive d'oxygène.

La proportion d'ozone varie de 10^{-4} à 10^{-3} . Ces faibles valeurs résultent des basses pressions mises en jeu.

Par ailleurs la température des neutres a été déduite de la mesure de la concentration des molécules d'oxygène dans l'état fondamental. Cette température varie de 300 à 600 K.

Une modélisation de la colonne positive s'appuyant sur l'ensemble de ces résultats expérimentaux a été entreprise.

Le système d'équations couplées traduisant l'équilibre entre les espèces prépondérantes (e , O_2 , $O_2(^1\Delta)$, O , O^- , O_2^+ , O_3) a été résolu numériquement. Il permet de rendre compte des principaux résultats expérimentaux obtenus.

Une connaissance plus approfondie de la cinétique nécessiterait une détermination précise du coefficient de destruction de O sur les parois, dont le modèle a fait apparaître l'importance cruciale, ainsi qu'une mesure des concentrations des ions positifs et négatifs dans la décharge.

Les diagnostics mis au point sur la décharge continue seront appliqués à d'autres types de décharges (décharge micro-onde excitée par surfatron, décharge canon à électrons continu, décharge couronne) en vue de permettre un contrôle des teneurs en espèces chimiques actives.

A P P E N D I C E 1

PROGRAMME DE CALCUL DE LA DENSITE D'ATOMES D'OXYGENE

```
program abso
c initialisation et entree des donnees*****
implicit real*8 (a-c),real*8(e-h),real*8(o-z)
parameter (ij=3,ik=22,il=10)
dimension xlan0(ij),f(ij),xfa(ik),yfa(ik),xi0(ij)
dimension x1302(80),y1302(80),xn(il)
dimension xland(ij),xk0(ij),x1305(60),y1305(60)
data xlan0/1302.17,1304.87,1306.04/
data f/3*4.8d-2/
data xn/5.0d12,1.0d13,2.0d13,5.0d13,1.0d14,2.0d14,5.0d14
1,1.0d15,2.0d15,5.0d15/
data yfa/0.0d0,0.4d0,1.0d0,1.8d0,2.8d0,4.2d0,5.7d0,7.5d0
1,9.6d0,11.9d0,13.5d0,11.5d0,8.4d0,6.7d0,5.7d0,4.5d0,2.9d0
2,1.4d0,0.9d0,0.6d0,0.4d0,0.1d0/
open(1,file='pro1302',status='old',access='sequential')
c=yfa(11)
do 1 i=1,ik
xfa(i)=-4.0d0+dbple(i-1)*4.0d-1
yfa(i)=yfa(i)/c
1 continue
read(1,*) i1
write(*,'(4h i1=,i3)') i1
do 2 i=1,i1
read(1,*) x1302(i)
x1302(i)=x1302(i)*7.82d-3
2 continue
do 3 i=1,i1
read(1,*) y1302(i)
3 continue
close(1)
open(2,file='pro1305',status='old',access='sequential')
read(2,*) i2
do 30 i=1,i2
read(2,*) x1305(i)
x1305(i)=x1305(i)*7.82d-3
30 continue
do 31 i=1,i2
read(2,*) y1305(i)
31 continue
xl=8.0d0
xm=16.0d0
al=dsqrt(dlog(2.0d0))
b=2.0d0*a1
xlanl=5.0d-5
```



```

c calcul de It(1302) ..... - 119 -
  write(*,'(11h entrez tg \)')
  read(*,*) tg
  do 7 i=1,ij
7  xland(i)=7.16d-7*xlan0(i)*dsqrt(tg/xm)
  do 10 j=1,il
  c=(5.0d0+3.0d0*dexp(-228.5d0/tg)+dexp(-326.4d0/tg))/5.0d0
  xn1=xn(j)/c
  xn2=xn(j)*3.0d0*dexp(-228.5d0/tg)/5.0d0/c
  xn3=xn(j)*dexp(-326.4d0/tg)/5.0d0/c
  xk0(1)=8.32d-21*xlan0(1)*xlan0(1)*xn1*f(1)/xland(1)
  xk0(2)=8.32d-21*xlan0(2)*xlan0(2)*xn2*f(2)/xland(2)
  xk0(3)=8.32d-21*xlan0(3)*xlan0(3)*xn3*f(3)/xland(3)
  write(*,'(3h n=,d9.3)') xn(j)
  write(*,200) xn1,xn2,xn3
200 format(1x,3(1x,d12.6))
  s=0.0d0
  s0=0.0d0
  p=(x1302(63)-x1302(1))/200.0d0
  do 8 i=1,201
  z=x1302(1)+dble(i-1)*p
  za=a1*xlanl/xland(1)
  z1=b*z/xland(1)
  call wofz(z1,za,rel)
  xk=xk0(1)*rel
  call splin(z,x1302,y1302,il,t)
  call splin (z,xf,yfa,ik,sfa)
  xd=2.0d0
  if (i.eq.1.or.i.eq.201) xd=1.0d0
  s=s+t*dexp(-xk*xl)*xd*p*sfa
  s0=s0+t*xd*p*sfa
8  continue
  write(*,'(4h s0=,d12.6)') s0
  write(*,'(3h s=,d12.6)') s
  xi=1.0D0-s/s0
  write(*,'(4h No=,d9.3,4h Al=,d12.6)') xn(j),xi
10 continue
  end

```

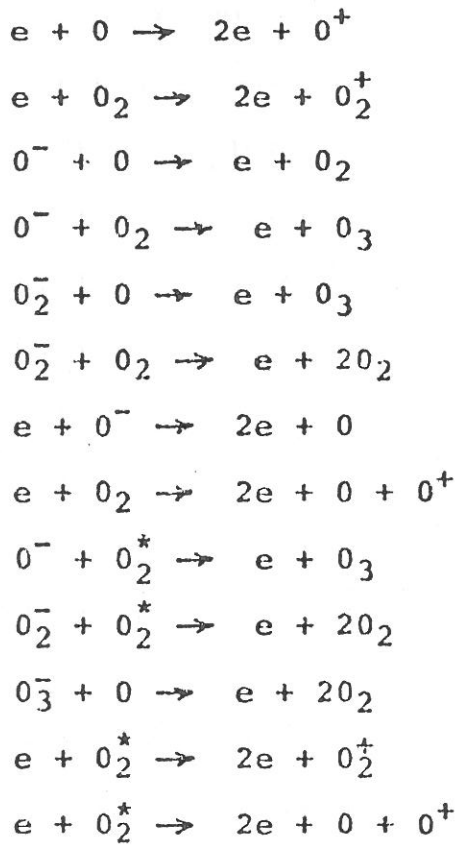
A P P E N D I C E 2

L I S T E D E S R E A C T I O N S I N T E R V E N A N T D A N S U N E
D E C H A R G E D ' O X Y G È N E A B A S S E - P R E S S I O N

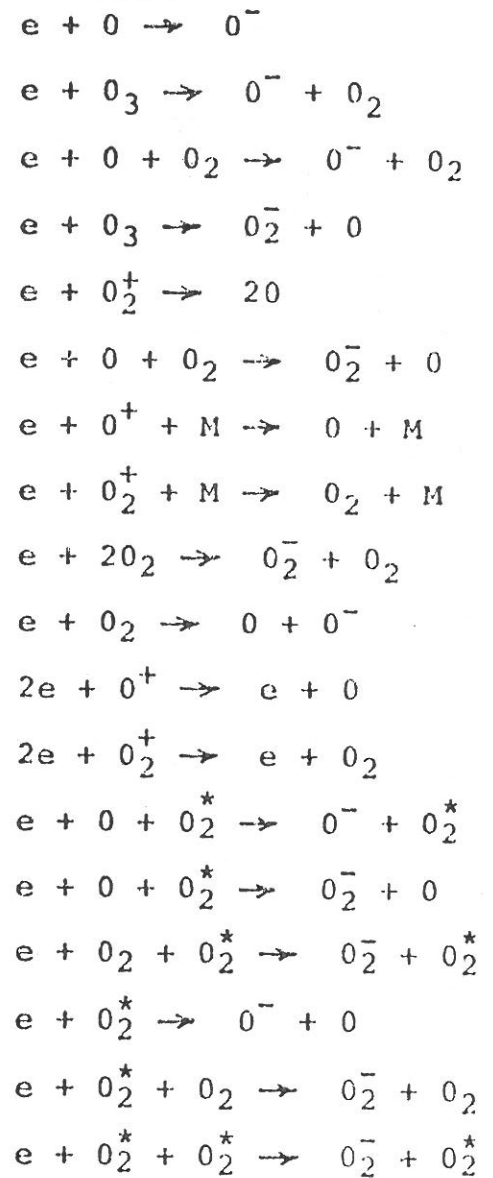
On trouvera ci-après une liste des réactions intervenant dans une décharge d'oxygène à basse pression concernant les espèces suivantes : électrons ; ions positifs O^+ , O_2^+ ; ions négatifs, O^- , O_2^- , O_3^- ; atomes d'oxygène O ; molécules métastables $O_2(^1\Delta)$; ozone et molécules dans l'état fondamental $O_2(^3\Sigma^-)$ [1]. Les valeurs des principaux coefficients de réactions sont reportées dans les revues critiques d'Eliasson 1983 [9] et D.L. Baulch *et al.* 1982 [70]. Pour les réactions intervenant dans les plasmas à haute pression, on pourra se référer au travail de G. Fournier *et al.* [51].

Electron (e)

GAINS

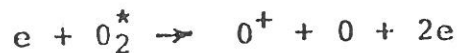


PERTES

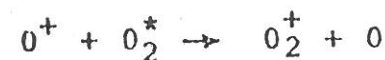
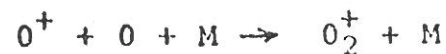
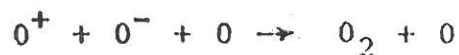


ION POSITIF : O^+

GAINS

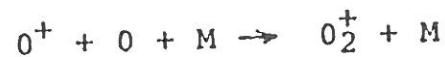


PERTES

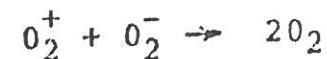
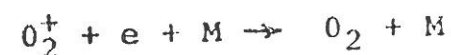
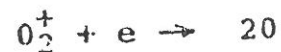
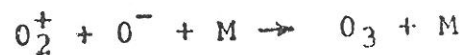


ION POSITIF : O_2^+

GAINS

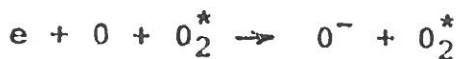
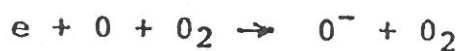


PERTES

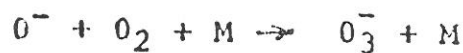
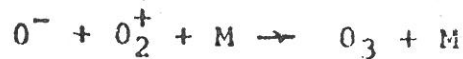
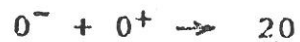


ION NEGATIF : O⁻

GAINS



PERTES

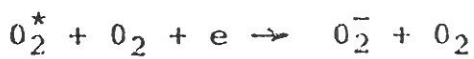
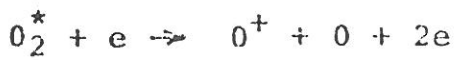
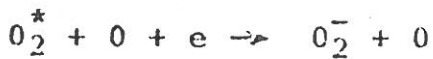
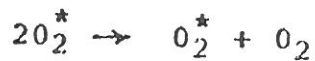
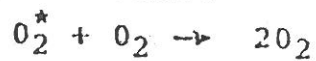


MOLECULE METASTABLE $O_2(a^1\Delta)$

GAINS

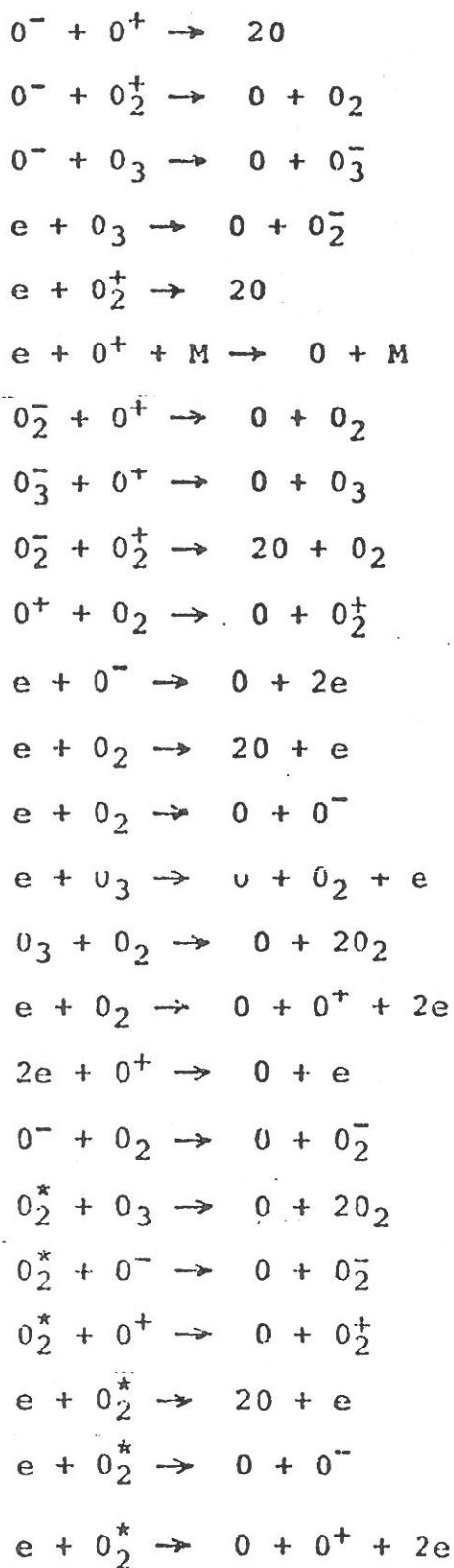


PERTES

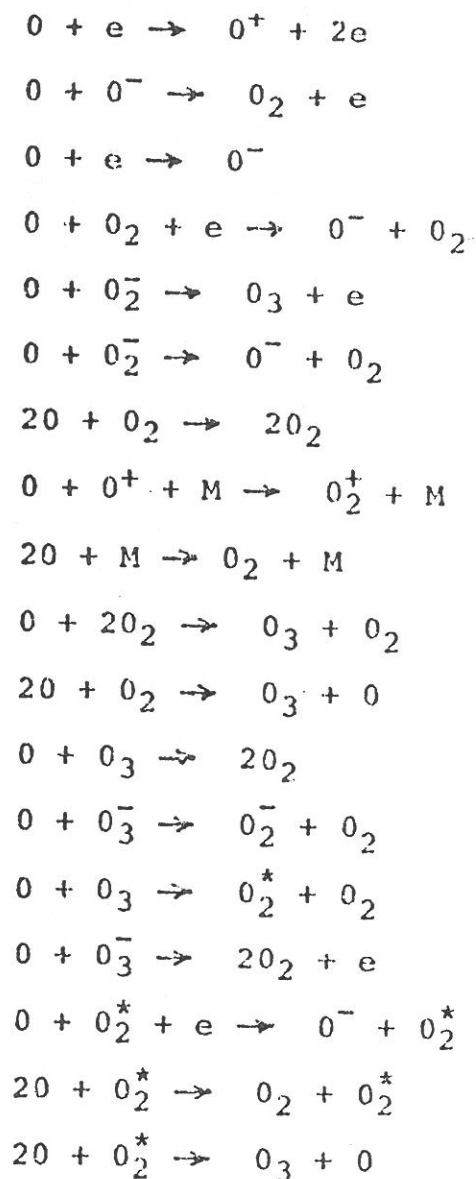


ATOME : O

GAINS

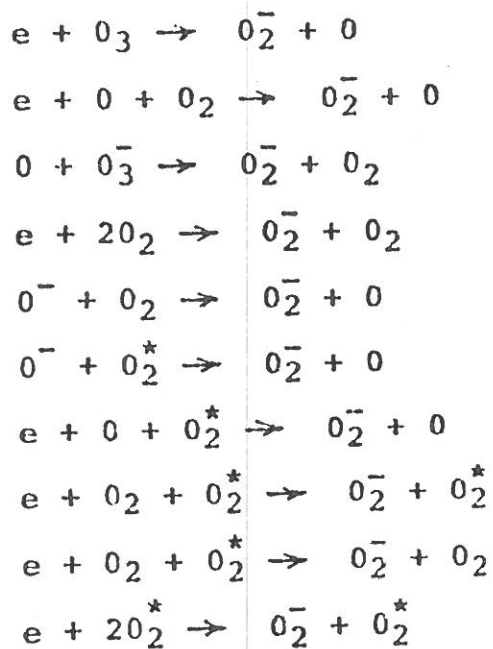


PERTES

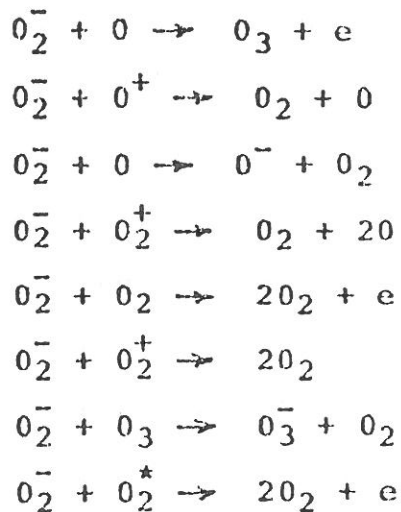


ION NEGATIF : O_2^-

GAINS

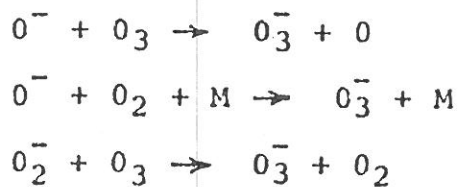


PERTES

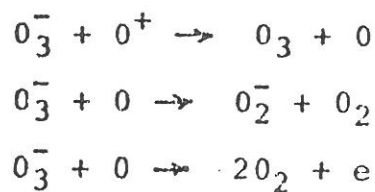


ION NEGATIF : O_3^-

GAINS

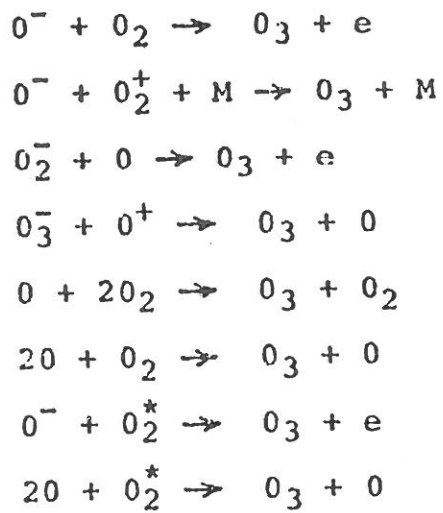


PERTES

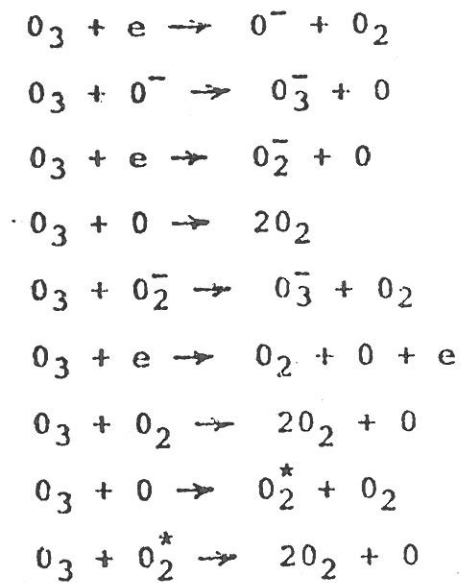


Ozone (O₃)

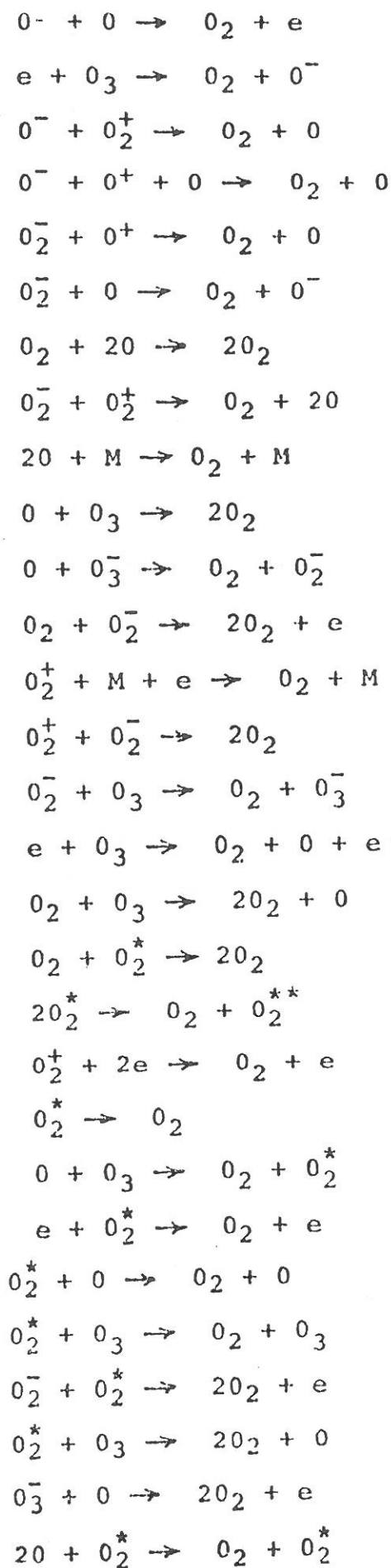
GAINS



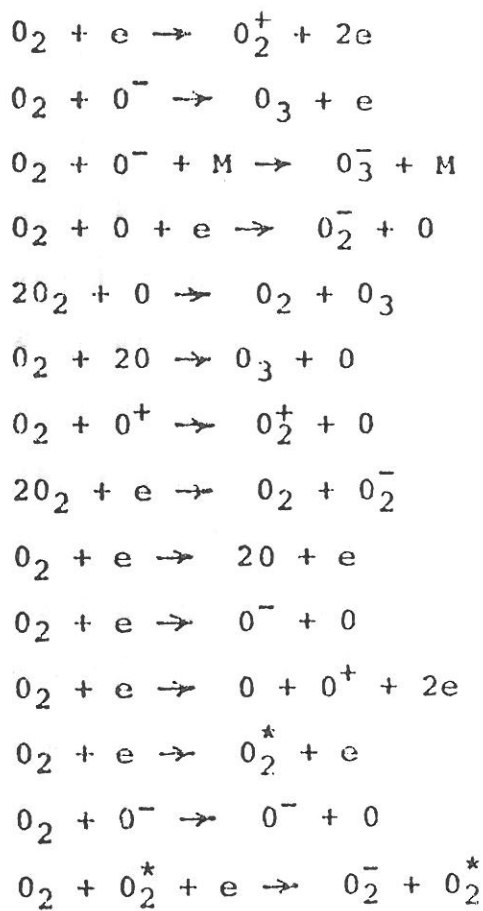
PERTES



GAINS



PERTES



A P P E N D I C E 3

CALCUL DES COEFFICILNTS DE DIFFUSION DES ELECTRONS,
IONS NEGATIFS O_2^- ET IONS POSITIFS O_2^+

Dans nos conditions expérimentales, les calculs développés par Dettmer [1] ont montré que les concentrations des ions négatifs O_2^- et O_2^+ , sont négligeables devant la concentration de O^- .

Le flux des ions sur la paroi s'écrit [38] :

$$\left. \begin{aligned} \Gamma_+ &= -D_+ \nabla n_+ + \mu_+ n_+ E \\ \Gamma_- &= -D_- \nabla n_- - \mu_- n_- E \\ \Gamma_e &= -D_e \nabla n_e - \mu_e n_e E \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

où n_e , n_- et n_+ représentent les concentrations des électrons et des ions O^- et O_2^+ ; μ_e , μ_- et μ_+ les mobilibilités des électrons de O^- et O_2^+ et E le champ ambipolaire.

Les conditions de quasi neutralité $n_+ = n_- + n_e$ (2) et d'égalité des flux $\Gamma_+ = \Gamma_- + \Gamma_e$ (3) doivent être respectées [38].

On peut alors écrire les équations de flux (1) sous la forme :

$$\left. \begin{aligned} \Gamma_+ &= -D_+^a \nabla n_+ \\ \Gamma_- &= -D_-^a \nabla n_- \\ \Gamma_e &= -D_e^a \nabla n_e \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Ce problème a été résolu par J. B. Thomson [68] pour une décharge d'oxygène.

On définit $\gamma = \epsilon_e / \epsilon_+$ le rapport des énergies caractéristiques des électrons ϵ_e et des ions ϵ_+ , et α la proportion d'ions négatifs $\alpha = n_- / n_e$

Les coefficients de diffusion ambipolaire s'écrivent alors sous la forme

$$\left. \begin{aligned} D_+^a &= D_+ \left[\frac{(1+\gamma+2\alpha\gamma)(1+\alpha\mu_-/\mu_e)}{(1+\alpha\gamma)\{1+\mu_+(1+\alpha)/\mu_e+\alpha\mu_-/\mu_e\}} \right] \\ D_-^a &= D_+ \left[\frac{\frac{1}{\gamma} \frac{\mu_-}{\mu_e} (1+\gamma+2\alpha\gamma)}{1+\mu_+(1+\alpha)/\mu_e+\alpha\mu_-/\mu_e} \right] \\ D_e^a &= D_+ \left[\frac{1+\gamma+2\alpha\gamma}{1+\mu_+(1+\alpha)/\mu_e+\alpha\mu_-/\mu_e} \right] \end{aligned} \right\}$$

Les variations de ces coefficients en fonction de α sont représentés sur la figure 1 pour $\gamma = 16$

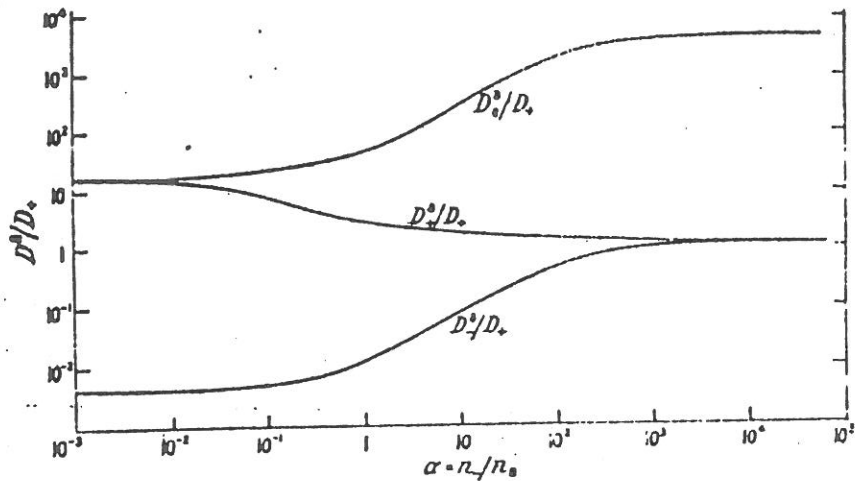


Figure 1. Ambipolar diffusion coefficients as a function of $\alpha = n_-/n_e$. The curves refer to oxygen for which $\gamma = 16$, $\mu_-/\mu_e = 0.0043$ and $\mu_+/\mu_e = 0.0022$.

On voit que lorsque la proportion d'ions négatifs est très faible $\alpha < 10^{-2}$, on retrouve les valeurs des coefficients de diffusion ambipolaire classiques $D_e^a \approx D_+^a \approx D_+ \frac{T_-}{T_+}$.
lorsque la proportion d'ions négatifs augmente, le champ ambipolaire E diminue, la diffusion des ions positifs diminue tandis que celle des ions négatifs et des électrons augmente.

La température électronique est toujours beaucoup plus grande que la température des ions $\gamma \gg 1$.

On peut de plus négliger les termes μ_{\pm}/μ_e et $\alpha \mu_{\pm}/\mu_e$ si $\alpha < 10$, ce qui est le cas dans nos conditions expérimentales.

Les relations (5) s'écrivent alors :

$$\left. \begin{aligned} D_{ae} &= D_+ \gamma (1 + 2) \\ D_{a-} &= D_+ \frac{\mu_-}{\mu_e} (1 + 2\alpha) \\ D_{a+} &= D_+ \gamma \frac{(1 + 2\alpha)}{1 + \alpha\gamma} \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Les valeurs de μ_+^0 , μ_-^0 et μ_e ainsi que les vitesses de dérive des électrons, des ions O_2^+ et O^- et l'énergie caractéristique $\epsilon_e = eD_e^0/\mu_e^0$ données par Eliasson [9] sont reportées dans le tableau suivant :

| E/N | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 |
|--|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| ϵ (ev) | 1.9 | 2.3 | | 2.8 | | | | | 3.4 |
| $\omega(10^7 \text{ cm s}^{-1})$ | 0.54 | 0.75 | 0.95 | 1.05 | 1.2 | 1.35 | 1.45 | 1.55 | 1.65 |
| $\omega(O_2^+)(10^4 \text{ cm s}^{-1})$ | 1.2 | 1.8 | 2.4 | 2.9 | 3.4 | 4 | 4.5 | 5 | 5.5 |
| $\omega(O^-)(10^4 \text{ cm s}^{-1})$ | 1.7 | 2.7 | 3.9 | 5.1 | 6.6 | 8 | 9.6 | 11.1 | 12.7 |
| * μ_e^0 (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹) | | 1040 | 975 | 900 | 830 | 780 | 735 | 680 | 640 |
| μ_+^0 (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹) | 2.24 | 2.24 | 2.21 | 2.18 | 2.14 | 2.11 | 2.09 | 2.07 | 2.04 |
| μ_-^0 (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹) | 3.25 | 3.39 | 3.60 | 3.78 | 4.10 | 4.24 | 4.45 | 4.60 | 4.74 |

Les valeurs données dans ce tableau sont les valeurs pour $p_0 = 760$ Torr et $T_0 = 293$ K

Les valeurs de μ à la pression p et à la température T sont :

$$\mu = \mu_0 \frac{p_0}{p} \frac{T}{T_0}$$

* Les valeurs de μ_e^0 ont été interpolées graphiquement

Les valeurs des coefficients de diffusion D_+ et D_- , D_e peuvent être déduites des valeurs des mobilités μ_+ , μ_- et μ_e à partir de la relation d'Einstein :

$$\left. \begin{aligned} D_+^0 &= \epsilon_+ \mu_+^0 / e \\ D_-^0 &= \epsilon_- \mu_-^0 / e \\ D_e^0 &= \epsilon_e \mu_e^0 / e \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Dans nos conditions expérimentales l'énergie caractéristique des ions est supposée proche de l'énergie du gaz $\epsilon_+ \approx \epsilon_- \approx kTg$. Pour les conditions tests que nous avons utilisées dans la sélection des réactions intervenant dans notre décharge (§ IV - 2) soit 500 K, 60 Td, $N = 1.8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, l'énergie caractéristique est de $\epsilon_e = 3 \text{ eV}$ et $\gamma = 70$.

D'après les calculs développés par Dettmer [1] $\alpha = 0.1$

Les valeurs des coefficients de diffusion sont d'après les équations 6 et 7

$$\begin{aligned} D_+^0 &= D_+^0 n_L / N \\ n_L &= 2.69 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3} \end{aligned}$$

$$\left. \begin{aligned} D_+ &= 138 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \\ D_{ae} &= 11600 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \\ D_{a+} &= 1450 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \\ D_{a-} &= 0.82 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \end{aligned} \right\}$$

A P P E N D I C E 4

PROGRAMME DE CALCUL NUMERIQUE DES CONCENTRATIONS
DES DIFFERENTES ESPECES


```
1 program model0
2 implicit real*8(a-h,k,o-z)
3 parameter(n=7,np=2001,l1=9,l0=13,l=5,nt=40)
4 common /coeff/ esn(l1),k(l1,l0),t(l1)
5 dimension g(l0)
6 dimension x(np),y0(n),y(n,np),f(n,l),e(n),y1(n,l)
7 dimension fp(n),yp(n),yc(n),fc(n),cy(n)
8 open (1,file='kuta')
9 write (*,'(a)') ' entrez li:'
10 read(*,*) li
11 do 31 i=1,l0
12 g(i)=k(li,i)
13 if(i.eq.6) g(i)=1.0d-10*g(i)
14 write(*,'(3h g(,i2,2h)=,d13.6)') i,g(i)
15 31 continue
16 write(*,'(a)') ' entrez la pression:'
17 read(*,*) p
18 xn0=2.98d16*p*3.25d2/t(li)
19 write(*,200) xn0
20 200 format(1x,'densite de O2 initiale:',d12.6)
21 c adams
22 max=50
23 eps=1.0d-6
24 h=4.0d-8
25 y0(2)=0.244410d14
26 y0(3)=0.168003d16
27 y0(4)=0.355742d16
28 y0(5)=0.633729d11
29 y0(6)=0.210998d11
30 y0(7)=0.147625d11
31 y0(1)=0.244149d17
32 x0=0.420474d-1
33 npp=50
34 do 300 jt=1,nt
35 m=0
36 if (jt.eq.1) go to 41
37 j=2
38 go to 40
39 41 j=1
40 x(1)=x0
41 do 2 i=1,n
42 2 y(i,1)=y0(i)
43 call derig(x0,y0,e,n,g)
44 do 3 i=1,n
45 f(i,1)=e(i)
46 3 continue
47 c calcul des y(i,2)...y(i,5) par runge kuta
48 call rukuta(x0,y0,h,n,l,y1,g)
49 do 4 j=2,l
50 x(j)=x(j-1)+h
51 x0=x(j)
52 do 5 i=1,n
53 y(i,j)=y1(i,j)
54 y0(i)=y(i,j)
55 5 continue
56 call derig(x0,y0,e,n,g)
57 do 6 i=1,n
58 6 f(i,j)=e(i)
59 4 continue
60 do 7 i=1,n
```

```
61 do 7 j=1,1
62 write(*,100) i,j,x(j),f(i,j),y(i,j)
63 100 format(1x,i2,1x,i4,' x=',d12.6,1x,' dy=',d12.6,1x,' f=',d12.6)
64 7 continue
65 c prediction yp(i)
66 j=6
67 z=x(5)+h
68 40 x0=z
69 x(j)=z
70 do 8 i=1,n
71 yp(i)=y(i,j-1)+h*((2.6402778d0*f(i,5)+3.6333333d0*f(i,3)+
72 10.34861111d0*f(i,1))-(3.8527778d0*f(i,4)+1.7694444d0*f(i,2)))
73 8 continue
74 call derig(z,yp,fp,n,0)
75 c premiere correction yc(i)
76 m=1
77 do 9 i=1,n
78 yc(i)=y(i,j-1)+h*((0.34861111d0*fp(i)+0.89722222d0*f(i,5)
79 1+0.14722222*f(i,3))-(0.36666667d0*f(i,4)+0.26388889*f(i,2)))
80 9 continue
81 do 11 i=1,n
82 11 write (*,101) yp(i),yc(i)
83 101 format(1x,'yp=',d12.6,1x,'yc=',d12.6)
84 do 10 i=1,n
85 10 if(dabs(yc(i)-yp(i)).gt.dabs(yc(i))*eps) go to 19
86 do 30 i=1,n
87 fc(i)=fp(i)
88 30 y(i,j)=yc(i)
89 go to 16
90 c deuxiemes correction ycc(i)
91 19 m=m+1
92 if(m.le.max) go to 12
93 write(*,102)
94 102 format(2x,'attention pas de convergence')
95 go to 50
96 12 call derig(z,yc,fc,n,0)
97 do 13 i=1,n
98 cy(i)=0.34861111d0*h*(fc(i)-fp(i))
99 yc(i)=yc(i)+cy(i)
100 13 continue
101 do 14 i=1,n
102 if(dabs(cy(i)).gt.dabs(yc(i))*eps) go to 17
103 14 continue
104 do 15 i=1,n
105 15 y(i,j)=yc(i)
106 go to 16
107 c correction suivante
108 17 do 18 i=1,n
109 fp(i)=fc(i)
110 write(*,'(4h m= ,i2,4h i= ,i3,4h f= ,d12.6)') m,i,yc(i)
111 18 continue
112 go to 19
113 16 write(*,'(3x,3hm= ,i2)') m
114 do 20 i=1,n
115 write(*,100) i,j,x(j),fc(i),y(i,j)
116 20 continue
117 if(j.eq.npb) go to 51
118 53 j=j+1
119 do 21 ik=1,4
120 do 21 i=1,n
```

```
121      f(i,ik)=f(i,ik+1)
122 21   continue
123      call derig(z,yc,e,n,g)
124      do 22 i=1,n
125 22   f(i,5)=e(i)
126      z=z+h
127      if (j.gt.np) go to 50
128      go to 40
129 51   if (npp.eq.300) go to 53
130      h=2.0d0*h
131      write(*,'(3h h=,d12.6)') h
132      npp=npp+50
133      call derig(z,yc,e,n,g)
134      do 23 i=1,n
135 23   f(i,5)=e(i)
136      do 24 ik=1,4
137      jj=j-2*(1-ik)
138      z1=x(jj)
139      do 25 i=1,n
140 25   y0(i)=y(i,jj)
141      call derig(z1,y0,e,n,g)
142      do 26 i=1,n
143 26   f(i,ik)=e(i)
144 24   continue
145      z=z+h
146      j=j+1
147      if(j.gt.np) go to 50
148      go to 40
149 50   jw=1
150      if (jt.gt.1) jw=201
151      do 150 i=jw,np,200
152      write(1,121) x(i),(y(jk,i),jk=1,n)
153 121  format(8(1x,d12.6))
154 150  continue
155      do 301 i=1,n
156      y0(i)=y(i,np)
157      y(i,1)=y(i,np)
158 301  continue
159 300  continue
160      write(*,'(8h termine)')
161      end
```


R E F E R E N C E S

- [1] Dettmer John W.
Discharge processes in the oxygen plasma. Air Force Institute of
Technology. PH.D. 1978.
- [2] A. Güntherschulze.
Z. Physik. 42 (1927) 763.
- [3] R. Seeliger.
Z. Naturforsh. Pt. a, 8 (1953) 74.
- [4] R. Seeliger and A. Wichmann.
Ann. Physik, 9 (1951) 235.
- [5] J. B. Thompson.
Proc. Roy. Soc. London. Ser A, 262 (1961) 503.
- [6] J.B. Thompson .
Proc. Roy. Soc. London. Ser A, 73 (1959) 818.
- [7] H.W. Rundle, K.A. Gillespie, R.M. Yealland, R. Sova and J. M. Deckers.
Can. J. Chem. 44 (1966) 2995.
- [8] W. L. Nihgan and W.J. Wiegand.
Phys. Rev. A. 13 (1974) 922.
- [9] B. Eliasson.
Brown Boveri Forschungszentrum : Electrical discharge in oxygen.
Part 1 : Basis data and rate coefficients. (1983).
- [10] Aryeh. A. Frimer.
Singlet O₂ - Volume 1. Physical-chemical aspects (1985) CRC
Press. Inc.
- [11] Dumas-Braye.
Production et application de l'oxygène moléculaire singulet.
Rapport Air Liquide (1972)

- [12] Ogawa and Ogawa.
Can. J. Phys. 53 (1975) 1845.
- [13] H. Sabadil and S. Pfau.
Plasma Chem. and Plasma Proc. 5. 1 (1985) 67.
- [14] Mignon, Badre.
Congrès I.O.P. Paris (1977).
- [15] K. Mašek, Iaska
Acta. Phys. Slov. 29 (1979) n° 2 172.
- [16] I. Iaska, K. Mašek, T. Ruzicka.
Czech. J. Phys. B 29 (1979) 498;
- [17] R.P. Wayne.
Adv. Photochem. 7, 311 (1969).
- [18] J.W. Linnet, F.R.S. and D.G.H. Marsden.
Proc. Roy. Soc. - London - A 234 (1956) 489.
- [19] Antonio Rogerio de Souza.
Thèse de Doctorat d'Etat n° 3014 - Orsay - (1985).
- [20] F. Kaufman and J.R. Kelso.
J. Chem. Phys. 32 (1960) 301.
- [21] Kocian.
Physics letter 73 A n° 1 (1979) 17.
- [22] S.N. Foner and R.L. Hudson.
J. Chem. Phys. 25 (1956) 601.
- [23] J.T. Herron and H.I. Schiff.
Can. J. Chem. 36 (1958) 1159.
- [24] P.D. Burrow.
J. Chem. Phys. 59 n° 9 (1973) 4922
- [25] Robert. L. Brown.
The journal of Phys. Chemistry 71 n° 8 (1967) 2492.

- [26] A.N. Vasilieva, I.A. Grishina, K.S. Klopovskii, A.S. Kovalev, A.P. Osipov, A.I. Rakhimov, and T.V. Rakhimova.
Sov. J. Plasma. Phys. 11 (2) (1985) 130
- [27] J.L. Moruzzi and A.V. Phelps.
J. Chem. Phys. 45 n^o 12 (1966) 4617
- [28] Arutunyan, Galechyan, Tarakalyan.
Beitr. Plasma. Phys. 23 (1983) 3, 271-278.
- [29] E.A. Ogryzlo.
Gaseous singlet oxygen, in Singlet Oxygen,
Wasserman, H. Hand Murray, R.W., Eds. Academic Press, New-york
(1979), 35.
- [30] Kogelschatz.
Invited Lecture XVIth Int. Conf. on Phenomena in Ionized Gases
Dusseldorf (1983).
- [31] Penkin, Smirnov, Tsygir.
Sov. Phys. Tech. 27 (8) (1982) 945.
- [32] I.D. Clark and R.P. Wayne
Chem. Phys. Letter 3 (1969) 93
- [33] R.S. Yolles and H. Wise
J. Chem. Phys. 48 n^o 11 (1968) 5109.
- [34] M.L. Brake.
A theoretical and experimental investigation of the chemical Kinetics
of an oxygen micro wave discharge.
Ph. d. Michigan State University (1983).
- [35] B.E. Cherrington.
Gaseous electronics and gas lasers.
Pergamon Press (1980).
- [36] R. Walkup, K. Saenger, G.S. Selwyn
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 38 (1985) 69

- [37] I.F. Di Mauro, R.A. Gottscho, I.A. Miller.
J. Appl. Phys. 56 7 (1984) 2007.
- [38] J.L. Delcroix
Physique des plasmas.
Dunod 1966.
- [39] A.M. Pointu.
Physique des décharges
Ecole d'été d' Aussois - France 1983.
- [40] P. Laborie, J.M. Rocard, J.A. Ress.
Sections efficaces électroniques. Coefficients macroscopiques
Dunod - Paris 1971.
- [41] Kocian.
Helv. Phys. Acta. 47 (1974) 496.
- [42] Mitchell et Zemansky
Résonance radiation and excited atoms.
Cambridge 1971.
- [43] Bruhat
Optique. Masson 1959
- [44] J.L. Delcroix.
Propriétés physico-chimiques des gaz simples.
Laboratoire L.P.G.P. Orsay. Rapport interne (1982).
- [45] A.A. Clyne, L.G. Piper.
J. Farad. Sc. II 72 (1976) 2178.
- [46] J.A. Samson.
Techniques of Vacuum Ultraviolet.
John Wiley Inc. New-York.
- [47] M. Brake, J. Hinkle, J. Asmussen, M. Hawley, R. Kerber.
Plasma. Chem. and Plasma. Proc. 3 1 (1983) 63.
- [48] L.W. Bader and E.A. Ogryzlo.
Discuss. Faraday. Soc. 37 (1964) 46

- [49] American Institute of Physics Handbook (p 4-95).
Mc. Graw-Hill (1963).
- [50] M. Lecuiller
Thèse de Doctorat d'état n° 2303 - Orsay 1980.
- [51] G. Fournier.
Cinétique de l'oxygène en milieu plasma.
Ecole d'été d'Aussois.
- [52] M. Capitelli, M. Cacciatore, M. Dilonardo
Beitr. auf der Plasma. Phys. 20 5 (1978) 279.
- [53] D. Pigache, D. David, J. Bonnet, G. Fournier.
Excited oxygen Iodine Kinetics studies.
13th Int. Symp. on Rarefied gas Dynamics.
- [54] Miley.
Study of $O_2(^1\Delta)$ production by Nuclear Pumping.
Univ. of Illinois. Urbana (1983).
- [55] R.M Badger, A.C. Wright, R.F. Whitlock.
J. Chem. Phys. 43 (1965) 4345.
- [56] R.F. Heidner.
J. Photochem. 25 (1984) 449.
- [57] B.R. Soller, R.F. Shuman, R.R. Ross.
Sperry SRC RP 83-20 (1983).
- [58] M.J. Kushner.
J. Appl. Phys. 53 (1982) 2923.
- [59] R. D'Agostino, D.L. Flamm.
J. Appl. Phys. 52 (1981) 162.
- [60] C. Yfu, J.C. Mikkelsen, J. Schmitt, J. Abelson, J.C. Knights
N. Johnson, A. Barker, M.J. Thompson.
J. Electron. Mater. 14 6 (1985) 685.

- [61] A. Shok, K. Sharma, F. Millich, W.H. Eckhard.
J. Appl. Pol. Sc. 26 (1981) 2205.
- [62] D.K. Owens.
J. Appl. Pol. Sc. 19 (1975) 265.
- [63] J. Richard Hall, Carolyn A.L. Westerdahl.
J. Appl. Pol. Sc. 16 (1972) 1465.
- [64] M. Neusch, J. Kieser.
Vacuum 34 (1984) 959.
- [65] Clark-Wayne.
Proc. R. Soc. London ser. A 314 (1969) 111.
- [66] Mašek, Laska, Ruzicka.
Czech. J. Phys. B 28 (1978) 1321.
- [67] A.V. Phelps.
JILA Information Center.
Raport n° 28 (1985).
- [68] J.B. Thompson.
Proc. Phys. Soc. 73 (1959) 818.
- [69] Bibliothèque mathématique d'UNIVAC - Orsay.
- [70] D.L. Baulch, R.A. Cox, P.J. Crutzen, R.F. Hampson Jr, J.A. Kerr,
J. Troe, R.I. Watson.
J. Phys. and Chem. Ref. Data. 11, 2 (1982) 327.

Résumé :

Ce travail présente l'étude de la colonne positive d'une décharge continue d'oxygène à basse pression (0,2 - 5 Torr).

Les concentrations de $O_2(X^3\Sigma)$, $O_2(^1_a\Delta)$, O, O_3 sont déterminées par spectroscopie d'absorption dans l'ultra violet sous-vide. Les problèmes spécifiques à l'absorption dans l'U.V. lointain sous-vide sont exposés (choix de la longueur d'onde incidente, mise au point de la source U.V., problèmes liés à l'autoabsorption) ainsi que les solutions expérimentales retenues. Une attention particulière est portée à la description de la méthode de dosage de l'oxygène atomique, laquelle a nécessité la mesure du profil de la raie source avec une grande précision. Les résultats expérimentaux obtenus sont présentés. Pour chacune des espèces O, $O_2(^1\Delta)$, O_3 , n_e l'influence des paramètres de la décharge (E/N et I) est mise en évidence.

Les caractéristiques électriques de la décharge (champ électrique et densité électronique) sont mesurées par sondes électrostatiques et cavité R.F. respectivement.

Un modèle cinétique simple destiné à rendre compte des résultats expérimentaux est établi. Ce modèle inclut les espèces dosées, O_2 , $O_2(^1\Delta)$, O, O_3 , n_e et les ions O_2^+ et O^- . Il comprend 13 équations traduisant dans nos conditions expérimentales les réactions prépondérantes pour chacune des espèces citées. Le système d'équations différentielles couplées représentant les processus de gain et de perte pour chaque espèce est résolu par une méthode numérique à pas variable (Adams-Moulton). Les résultats numériques obtenus sont comparés aux résultats expérimentaux ainsi qu'aux résultats d'autres modèles.

Mots-Clés :

Oxygène ; Oxygène singulet ; Oxygène atomique

Décharge luminescente

Spectroscopie d'absorption V.U.V.