

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICO-QUÍMICA

ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DE UMA DES  
CARGA DE OXIGÊNIO

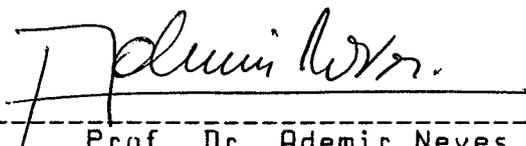
CLOVIS LASTA FRITZEN  
FLORIANÓPOLIS - SC  
DEZEMBRO - 1988

ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DE UMA DES  
CARGA DE OXIGÊNIO

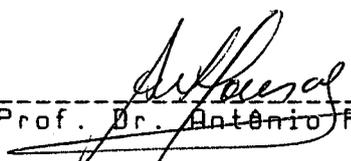
CLOVIS LASTA FRITZEN

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO  
ORIENTADOR E MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA.

  
-----  
Prof. Dr. Antônio Rogério de Souza  
Orientador

  
-----  
Prof. Dr. Ademir Neves  
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:

  
-----  
Prof. Dr. Antônio R. de Souza

  
-----  
Prof. Dr. Joel L. R. Mozart

  
-----  
Prof. Dr. Carlos V. Speller

A minha noiva  
Dalva R. Pauletto

## AGRADECIMENTOS

Agradeço especialmente ao professor Dr. Antônio R. de Souza, pela competente orientação, paciência, amizade, disponibilidade e apoio permanente demonstrados; tornando possível a concretização deste trabalho;

Expresso o meu profundo reconhecimento ao professor Dr. Joel R. L. Mouzart, pelo apoio e colaboração prestados e pela amizade confiada;

Aos colegas do curso de Pós-Graduação em Físico-Química, pela contribuição e amizade recebidas durante o desenvolvimento deste trabalho;

Ao grupo de Física Atômica e Molecular (Ótica Quântica) pela colaboração prestada;

A CAPES, CNPq, FINEP e UFSC pela ajuda financeira sem as quais não seria possível realizar este trabalho;

A todos aqueles que direta ou indiretamente incentivaram-me durante este período;

Em especial, agradeço à minha família pela compreensão e apoio durante a realização deste trabalho;

Do fundo do meu coração agradeço à minha noiva Dalva R. Pauletto, pela compreensão, apoio e carinho durante a realização deste trabalho.

## RESUMO

Descargas de oxigênio têm sido largamente estudadas nestes últimos anos devido às suas grandes possibilidades de aplicações tecnológicas.

A presença de ions negativos, constitui-se numa dificuldade e ao mesmo tempo num aspecto interessante para estudos fundamentais.

Este trabalho, essencialmente experimental, é consagrado ao estudo espectroscópico destas descargas.

Através de medidas espectroscópicas, modelos de excitação dos estados  $O(5P)$ ,  $O(3P)$ ,  $O(5D)$  e  $O(4\Sigma^-g)$  do oxigênio, são realizados.

É demonstrado, através da variação de intensidade de raias e bandas em função da densidade eletrônica, que estes estados são formados principalmente por dois processos de excitação. A baixa pressão, predomina o impacto eletrônico direto e para pressões superiores a 0,5 torr, passa a predominar a excitação em duas etapas.

Os perfis radiais de densidade de raias são utilizadas para analisar os perfis de densidade eletrônica. Eles mostram que a baixa pressão numa descarga a corrente continua eles são aproximadamente planos, o que está de acordo com previsões teóricas.

Na descarga H.F estes perfis apresentam máximos próximos às paredes do tubo para pressões superiores a 0,20 torr. A baixa pressão, aproximam-se de um perfil de Bessel, com densidade eletrônica diferente de zero nas paredes do tubo. Um modelo levando-se em conta o perfil de campo elétrico e da densidade eletrônica é usado com vista a explicar os perfis de intensidade de raias.

## ABSTRACT

Oxygen discharges have been much studied in recent years because of the great possibilities of technological applications. The presence of negative ions, creates a difficulty and at the same time an interesting problem for fundamental studies.

This work, essentially experimental, is devoted to spectroscopic studies of these discharges.

Using spectroscopic measurements, models for the excited states  $O(^5P)$ ,  $O(^3P)$ ,  $O(^5D)$  and  $O(^4\Sigma^-_g)$  of oxygen have been made.

It is demonstrated, through the intensity variation of the lines and bands as a function of the electronic density, that these states are mainly formed by two excitation processes. At low pressure, the direct electron impact excitation predominates and for pressures larger than 0,5 torr, an excitation process in two stages predominates.

The radial profiles of the density of the lines are used to analyze the electronic density profiles. They show that at low pressures in a d.c discharge they are nearly plane, and this is in agreement with theory.

In HF discharges, these profiles show maximums close to the walls of the discharge tube for pressures larger than 0,20 torr. For lower pressures they are approximately a Bessel profile, with non-zero electronic density at the wall. One model taking in account the electric field profile and the electronic density is used to explain the line intensity profiles.

## SIMBOLOGIA

d.c - corrente continua

H.F - alta frequência

$p$  - pressão

$I_\lambda$  - intensidade de emissão

$E$  - campo elétrico

$N$  - densidade de partículas neutras

$E/N$  - campo elétrico reduzido

$i$  - corrente de descarga

$V$  - tensão

$n_+$  - densidade de cargas positivas

$n_-$  - densidade de cargas negativas

$j_e$  - densidade de corrente eletrônica

$j_i$  - densidade de corrente iônica

$v_e$  - velocidade de difusão (deriva) dos elétrons

$v_+$  - velocidade de difusão (deriva) dos íons

$D_a$  - coeficiente de difusão ambipolar

$n_e$  - densidade eletrônica

$\mu_+$  - mobilidade iônica

$k$  - constante de Boltzman

$T_e$  - temperatura eletrônica

$e$  - carga do elétron

$\nu_i$  - número médio de pares elétron-íon gerados por unidade de tempo e de volume

$R$  - raio do tubo de descarga

$r$  - posição radial

$n_e(r)$  - densidade eletrônica em função da posição radial

$T$  - temperatura do gás

nm - nanometro

- $\text{\AA}$  - angstrom  
 $J$  - densidade de corrente  
 $k_j$  - constantes de reação  
 $\Lambda$  - comprimento de difusão  
 $\tau$  - tempo de vida  
 $\beta'$  - variação do coeficiente de excitação com o campo elétrico por impacto eletrônico direto para o estado  $O( P )$ <sup>5</sup>  
 $\beta''$  - variação do coeficiente de excitação com o campo elétrico por impacto eletrônico em duas etapas para o estado  $O( P )$ <sup>5</sup>  
 $\gamma'$  - variação do coeficiente de excitação com  $E$  por impacto eletrônico direto para o ion  $O( b \Sigma g )$ <sup>+ 4 -</sup>  
 $\gamma''$  - variação do coeficiente de excitação com  $E$  por impacto eletrônico em duas etapas para o ion  $O( b \Sigma g )$ <sup>+ 4 -</sup>  
 $\alpha$  - sinal de proporcionalidade  
 $n_c$  - densidade eletrônica crítica  
 $f$  - frequência de excitação do plasma  
 $\epsilon_p$  - constante dielétrica do plasma  
 $\epsilon_v$  - constante dielétrica do vidro  
 $\epsilon_0$  - constante dielétrica do ar  
 $\omega$  - frequência da onda  
 $\omega_p$  - frequência do plasma  
 $m_e$  - massa do elétron  
 $i_m$  - número imaginário  
 $K$  - vetor de onda

- $\beta$  - número de onda
- $\alpha$  - atenuação da onda
- $\lambda$  - comprimento de onda
- $\nu$  - frequência de colisão elétron-neutro
- $D$  - deslocamento elétrico
- $B$  - indução magnética
- $H$  - campo magnético
- $E_z(r)$  - componente do campo elétrico ao longo do eixo z
- $E_r(r)$  - componente radial do campo elétrico
- $E_T(r)$  - campo elétrico total
- $J_n$  - função de Bessel de primeira classe de ordem n
- $Y_n$  - função de Bessel de segunda classe de ordem n
- $I_n$  - função modificada de Bessel de primeira classe de ordem n
- $K_n$  - função modificada de Bessel de segunda classe de ordem n
- $\theta$  - potência para manter um par elétron-íon
- $S$  - seção transversal do tubo de descarga
- $P_{inc}$  - potência incidente
- $I_\lambda(r)$  - intensidade de emissão em função da posição radial
- $a$  - coeficiente do processo de formação em uma etapa
- $b$  - coeficiente do processo de formação em duas etapas
- $\sigma$  - representa a curvatura do campo elétrico
- $C_x^+$  - coeficiente de ionização
- $A_i$  - constante que não depende de r mas depende de p

## INDICE

	PG
INTRODUÇÃO	1
CAPITULO I : FUNDAMENTOS DA TEORIA DE DESCARGAS	
I.1 - DESCARGAS A CORRENTE CONTINUA	5
I.2 - CLASSIFICAÇÃO DAS DESCARGAS	5
I.3 - DESCARGA LUMINESCENTE	8
I.4 - PROCESSOS DE IONIZAÇÃO E MANUTENÇÃO DA DESCARGA	10
I.5 - COLUNA POSITIVA	11
CAPITULO II : DEESCARGA DE OXIGÊNIO	
II.1 - INTRODUÇÃO	16
II.2 - DISPOSITIVO EXPERIMENTAL	17
II.3 - CARACTERÍSTICAS DA DESCARGA	26
3.1 - Variação de E/N como função de N	26
3.2 - Variação de E/p como função de $i$	28
3.3 - Densidade eletrônica $n_e$	31
II.4 - ESPECTROSCOPIA DA DESCARGA DE O <sub>2</sub>	35
II.5 - VARIAÇÃO DA INTENSIDADE DE EMISSÃO $I_\lambda$ COMO FUNÇÃO DE $n_e$	38
II.6 - INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS	45
6.1 - Principais reações numa descarga de O <sub>2</sub>	45
6.2 - Equações de balanço	47
6.3 - Coeficientes de excitação do O( P ) e do O( b $\Sigma$ g )	50

6.3.1 - Formação e cinética do estado 5 O( P)	50
6.3.2 - Formação e cinética do estado + 4 - O (b Σ g ) 2	56
II.7 - PERFIS RADIAIS	61
II.8 - DISCUSSAO	64
CAPITULO III : DESCARGA DE ALTA FRQUENCIA (HF)	
III.1 - INTRODUÇÃO	70
III.2 - DISPOSITIVO EXPERIMENTAL	71
2.1 - Estrutura de excitação	73
III.3 - DESCRICAO TEORICA	75
3.1 - Modelo de plasma homogêneo - Equações de campo	75
III.4 - PERFIS RADIAIS DE O <sup>*</sup> NUMA DESCARGA HF	90
4.1 - Equação da continuidade para $n_e$	91
4.2 - Perfis da raia 777,3 nm	92
III.5 - DISCUSSAO	101
CAPITULO IV : CONCLUSAO	102
APENDICE I	104
BIBLIOGRAFIA	108

## INTRODUÇÃO

Descargas de oxigênio têm sido extensivamente estudadas nestes últimos anos principalmente devido as suas grandes possibilidades de aplicações industriais. Dentre estas aplicações destacam-se: oxidação de polímeros [1,2], nitro-oxidação de superfícies metálicas [3], fabricação de dispositivos eletrônicos [4-8] além da fabricação de lasers a iodo onde o estado  $O_2(^1\Delta)$  constitui-se na fonte de transferência ressonante para excitação do iodo [9].

Muitos trabalhos teóricos e experimentais relacionados à descarga de oxigênio têm sido realizados. Em particular destacamos o esforço recente no sentido de modelar a descarga evidenciado nos trabalhos de Ferreira et al [10,11] onde além de medidas dos diversos parâmetros da descarga são determinadas as concentrações das diversas espécies majoritárias presentes no plasma, permitindo uma modelação consistente. Ressalta-se também os trabalhos de Capitelli et al [12,13] onde são feitos cálculos sobre dissociação e recombinação importantes para a compreensão de fenômenos físico-químicos destas descargas. No que se refere a excitação do oxigênio por impacto de elétrons, destacamos as referências [14-20] onde medidas da secção de choque são realizadas numa grande faixa de energia. A importância destas medidas é evidenciada nos trabalhos de Phelps e Noble entre outros, principalmente no que se refere à estudos da atmosfera [17,20]. Em relação à processos de transferência de excitação envolvendo oxigênio atômico e molecular, no seu estado fundamental ou excitado, pode-se ressaltar as referências [21-23]. Porém, devido à sua aplicação em lasers a gás, a bibliografia neste campo é numerosa.

Dos vários trabalhos citados, poucos são relacionados à espectroscopia de emissão [6-8,24-26]. Em relação a função de distribuição da energia dos elétrons, cálculos realizados por Capitelli et al [27] mostram que as colisões vibracionais superelásticas e a presença do oxigênio atômico afetam a função de distribuição diferenciando-a significativamente de uma maxwelliana.

Medidas radiais da densidade eletrônica na coluna positiva de uma descarga d.c a baixa pressão ( $p \sim 0.04$  torr) evidenciam que o perfil da densidade eletrônica se apresenta plano, diferentemente do clássico perfil de Bessel [28]. Vários modelos cinéticos de descarga são propostos na literatura [6,7,11,29-33]. Em geral estes modelos são estabelecidos em função de medidas não simultâneas das várias espécies presentes no plasma, o que justifica as grandes discrepâncias entre eles [29]. Por outro lado, ions negativos na coluna positiva influenciam as características do plasma (difusão ambipolar, distribuição radial dos elétrons), dificultando as análises e a repetitividade das medidas já que estes são fortemente influenciados pelas impurezas presentes no meio [34].

Várias investigações sobre descargas HF em oxigênio têm sido realizadas [1,33,35-41]. Dentre elas destacamos os trabalhos de Bell [33] onde é discutido o mecanismo e a cinética para a formação do oxigênio atômico e dos ions negativos, relatando suas concentrações em função dos parâmetros de descarga. Chamboux et al [36], realizam medidas de intensidade de emissão de linhas em função da pressão do gás e da potência aplicada à descarga mostrando que a intensidade destas aumenta com o aumento da potência HF e diminui com o aumento da pressão. Boisse et al [38] determinam algumas características da descarga HF como frequência

de colisão elétron-neutro para transferência de momento além do campo elétrico efetivo. O efeito da frequência de excitação sobre os diversos parâmetros é também evidenciado. Brake et al [40] investigam a produção e detecção do oxigênio atômico como função do fluxo, da pressão do gás e da potência aplicada à descarga HF. Num trabalho subsequente, ele propõe um modelo teórico para os mecanismos cinéticos em uma descarga HF [41].

Em nosso trabalho mostramos estudos espectroscópicos realizados na coluna positiva de uma descarga d.c. e em descarga HF para várias pressões. No caso d.c estudamos particularmente a formação dos estados  $O(5P)$ ,  $O(3P)$ ,  $O(5D)$  e  $O(2b^4\Sigma g^-)$ , e na descarga H.F os estados  $O(5P)$  e  $O(2b^4\Sigma g^-)$  são estudados em função dos parâmetros da descarga em cada caso. Um modelo cinético para a formação dos estados excitados é proposto com base nas medidas da intensidade de emissão  $I_\lambda$  de raias e bandas. Para tal os parâmetros considerados são: a densidade eletrônica  $n_e$  e o campo elétrico reduzido  $E/N$ .

No capítulo I apresentamos um estudo básico sobre a descarga d.c, sua classificação e características.

O estudo da descarga d.c. de oxigênio é apresentado no capítulo II. Neste é descrito o dispositivo experimental usado para fazer as medidas na coluna positiva de oxigênio variando a pressão entre 0,04 a 2,00 torr e a corrente de descarga de 0 a 50 mA. Os resultados experimentais para as intensidades das raias (615,7 nm, 777,3 nm e 844,6 nm) e a banda 563,2 nm são obtidas em função dos parâmetros de descarga ( $i$ ,  $p$ ,  $E$ ). As medidas da

intensidade em função da densidade eletrônica nos permitem determinar os mecanismos de população destes estados. A partir disto, propomos um modelo para a formação dos estados  $O(P)$  e  $O(b \Sigma g)$ . Medidas radiais de intensidade, são também realizadas no intuito de fornecer informações sobre a evolução radial da densidade eletrônica.

Partindo dos nossos resultados experimentais, fazemos uma comparação destes com dados da literatura.

No capítulo III descrevemos os estudos teóricos e experimentais de uma descarga HF (1000 MHz) de oxigênio. Nesta, as condições de pressão são as mesmas da descarga d.c, sendo a potência aplicada de 20 W. Detalhes do dispositivo experimental são apresentados. Medidas radiais de intensidade como função da pressão do gás são realizadas no intervalo de 0,04 a 2,00 torr. Os resultados da descarga d.c são aplicados à descarga H.F, onde a partir dos perfis radiais de intensidade e de um modelo teórico são determinados os perfis radiais de campo e de densidade eletrônica.

## CAPITULO I

### FUNDAMENTOS DA TEORIA DE DESCARGAS

#### 1.1 DESCARGAS A CORRENTE CONTINUA

O termo descarga elétrica é aplicado ao mecanismo em que ocorre passagem de corrente em um gás. A origem se deve ao fato de que o primeiro método de obtenção dessas correntes foi a descarga de condensadores a ar. Porém, hoje ele continua a ser normalmente empregado mesmo na ausência de transferência de cargas para o circuito exterior. A maneira clássica de realizar uma descarga consiste na aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos. Outras maneiras mais complexas tais como: uso de alta frequência e feixe de elétrons também tem sido largamente empregados dependendo dos objetivos [1,33,35-41].

O estudo destas descargas tem merecido grande destaque desde várias décadas. Atualmente, um grande interesse é demonstrado pela descarga de oxigênio frente às suas inúmeras aplicações industriais tais como: síntese do ozônio para o tratamento de água [42], tratamento de polímeros [1,2], microeletrônica [4,5], lasers a gases moleculares [9], além de estudos fundamentais no que se refere a modelação de descargas em presença de íons negativos [30,34].

#### 1.2 CLASSIFICAÇÃO DAS DESCARGAS

Antes de descrever a coluna positiva, região da descarga luminescente que estudamos mais especificamente, vamos fazer uma breve descrição da descarga d.c. Na figura I.1 apresentamos o esquema de uma descarga clássica d.c. Na figura I.2 mostramos a

característica  $V \times i$ , desde intervalos de corrente muito pequenos à região de arco. A cada valor de  $V$  corresponde um valor de  $i$  que define a "característica tensão-corrente" da descarga. Nesta curva aparecem vários regimes de funcionamento que são descritos a seguir.

No regime correspondente aos mais baixos valores de  $V$  e  $i$  (região I), sob a ação do campo elétrico aplicado, nos eletrodos ocorre simplesmente a coleta dos íons e elétrons produzidos por um agente de origem exterior ao tubo. Os mecanismos capazes de produzir esta ionização são o efeito fotoelétrico sobre o catodo e, a ionização da massa do gás por radiação (raios cósmicos, radiatividade) [43]. Na região II, sob ação do campo aplicado alguns elétrons adquirem energia suficiente para ionizar uma partícula neutra (átomo ou molécula) em sua trajetória para o anodo, produzindo novos elétrons; estes por sua vez são acelerados pelo campo elétrico adquirindo energia suficiente para ionizar o gás. Este fenômeno é conhecido como multiplicação eletrônica ou efeito de avalanche [43]. Na região III a corrente  $i$  cresce mais rapidamente que uma exponencial até atingir uma assintótica vertical, o potencial correspondente é chamado de potencial de ruptura  $V_r$ . Esta região é conhecida como "descarga de Townsend". A região V caracteriza-se por um potencial  $V_i$  inferior a  $V_r$  e por uma corrente  $i$  variável sobre toda esta região (de  $10^{-4}$  A a  $10^{-1}$  A); esta é a "descarga luminescente normal". As regiões IV e VI da curva característica são respectivamente chamadas de "descarga luminescente subnormal e anormal" apresentando as mesmas características de uma descarga luminescente normal, que é tratado no próximo item. A região VII é conhecida como "região de transição" da descarga luminescente para a descarga de arco [45]. O regime de arco (região VIII)

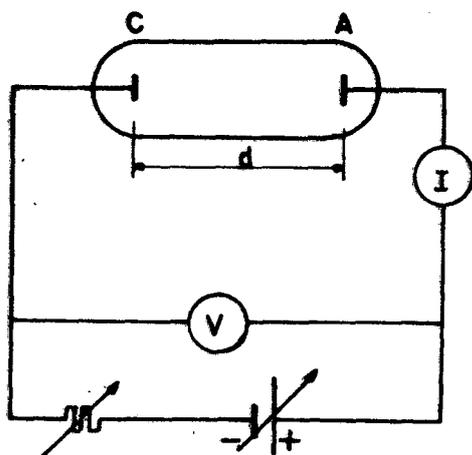


Figura I.1 - Esquema de uma descarga d.c [43].

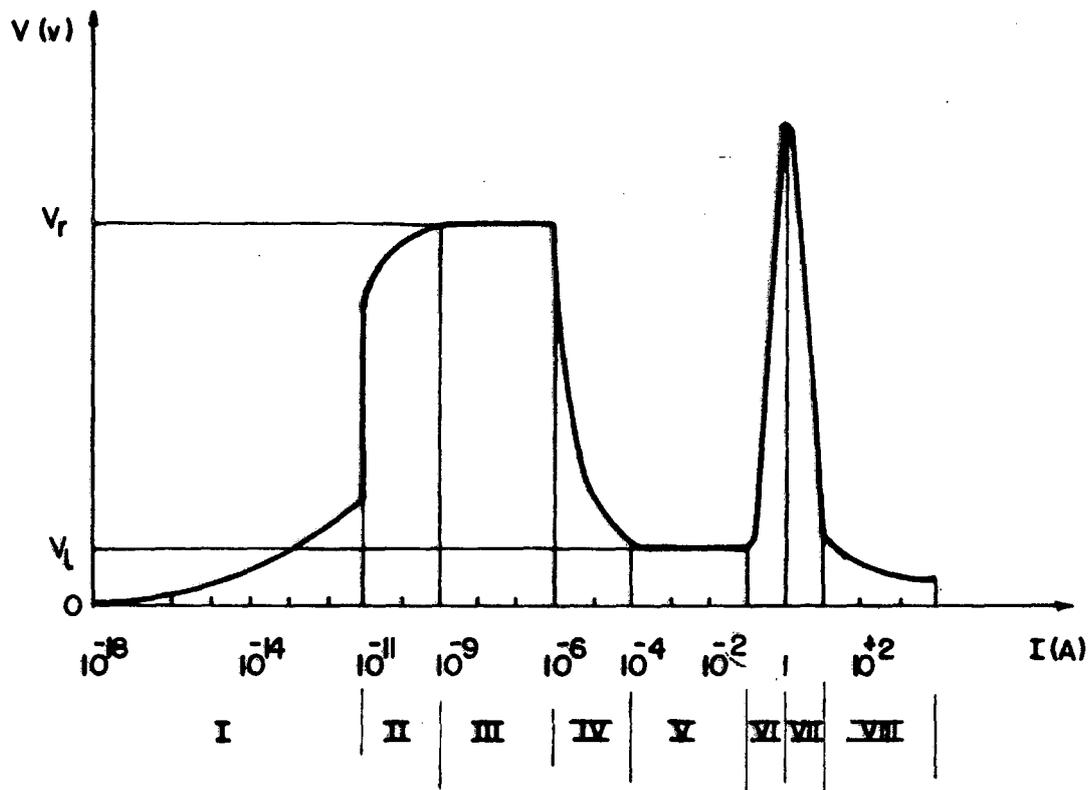


Figura I.2 - Curva característica tensão corrente de uma descarga d.c [43].

ocorre quando o aumento da queda catódica fornece aos íons energia cinética suficiente para aquecer o catodo de modo importante, emitindo elétrons por efeito termoelétrico [43], neste caso a corrente é extremamente elevada e as tensões são relativamente baixas.

### 1.3 DESCARGA LUMINESCENTE

Vamos nos deter a um estudo mais aprofundado da região de descarga luminescente normal pois, é nesta que uma grande parte de estudos são realizados inclusive o nosso. A descarga luminescente normal (região V da figura I.2) tem algumas propriedades que se distinguem das demais, entre elas a existência de um espaço de carga e a não uniformidade do campo elétrico axial fora da coluna positiva. A figura I.3 resume estas propriedades apresentando o aspecto da descarga, quanto a luminosidade, o potencial, o campo elétrico e as densidades de cargas nas diversas zonas.

O tamanho de cada região depende do potencial aplicado, da natureza e pressão do gás e do material do catodo. Dependendo da distância intereletrodos, diversas zonas podem ser identificadas. A seguir fazemos uma classificação de cada uma delas.

a - Região Catódica: Ela se subdivide em espaço catódico (I), luminosidade negativa (II) e espaço escuro de Faraday (III). Como pode ser visto na figura I.3, nesta região há grandes variações do potencial, do campo elétrico e da densidade de cargas. A ionização do gás ocorre principalmente nesta região devido a grande variação do potencial [43,44].

b - Região Anódica (V): Ela é subdividida em luminosidade e bainha anódica.

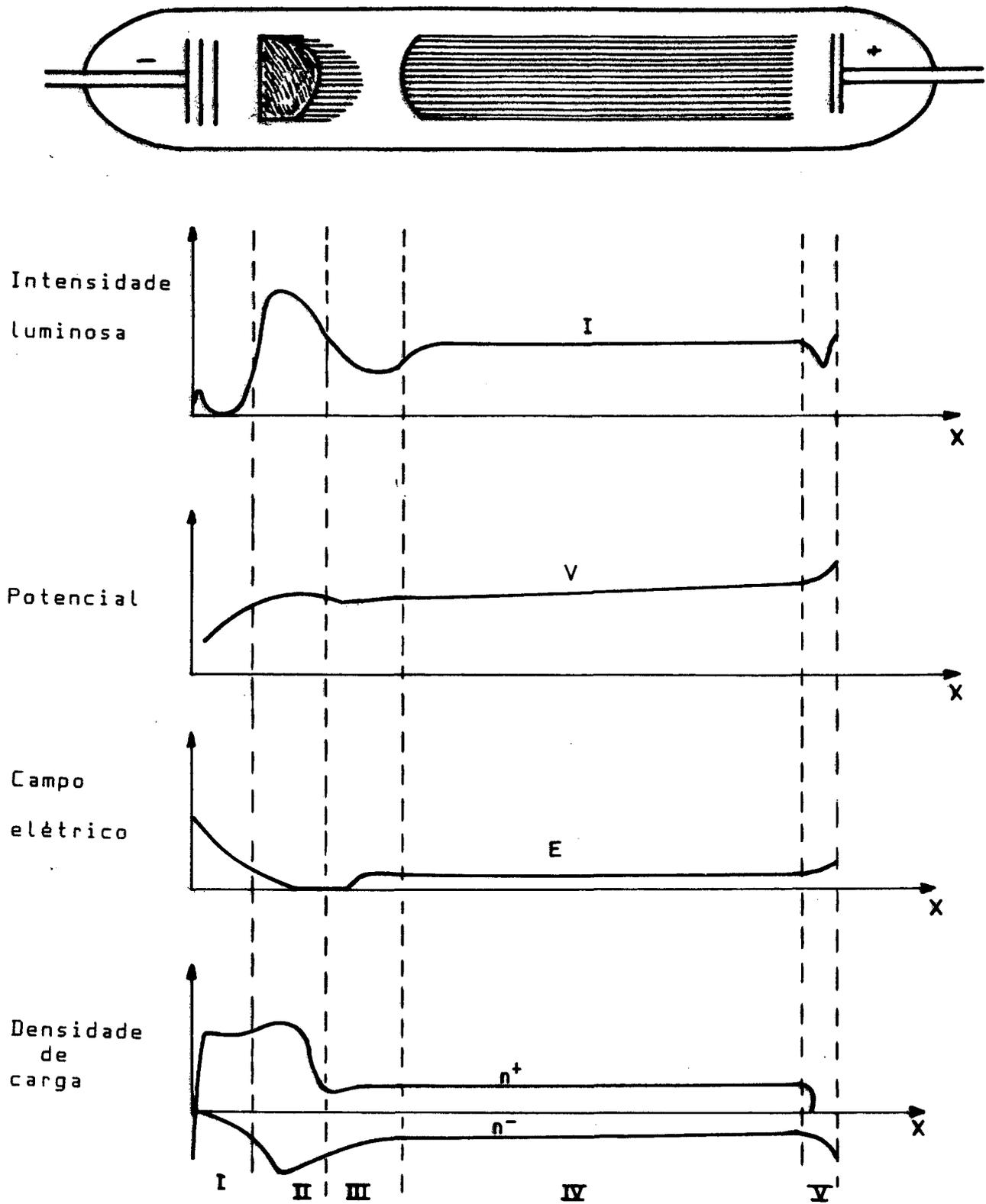


Figura I.3 - Regiões de uma descarga normal [44].

c - Coluna Positiva (IV): Esta, é descrita a seguir, no item 1.5. Nem sempre todas estas regiões podem ser observadas ao mesmo tempo, dependendo da pressão do gás, da corrente aplicada e da distância entre os eletrodos.

#### 1.4 PROCESSOS DE IONIZAÇÃO E MANUTENÇÃO DA DESCARGA

Quando aplicamos uma diferença de potencial (d.d.p) em um tubo contendo gás, o campo elétrico da descarga acelera os elétrons, que adquirem energia e ionizam átomos ou moléculas do gás. Deste modo temos ganhos e perdas de partículas. Elétrons e ions são perdidos por vários processos. Entre eles destacamos as perdas pelos eletrodos e na superfície interna do tubo por processos de recombinação elétron-ion.

Uma partícula ao colidir com uma superfície, tem como resultado possível a ejeção de elétrons. O número de elétrons ejetados por partícula incidente é chamado de "coeficiente de emissão de elétrons secundários". A emissão de elétrons secundários é observada também por incidência de fótons e neutros no estado fundamental ou excitado. Este efeito ocorre no anodo, nas paredes do tubo e principalmente no catodo por bombardeamento iônico. O campo elétrico na região catódica acelera os elétrons secundários para dentro da região luminosa, fornecendo elétrons energéticos à descarga, capazes de excitar e ionizar os átomos ou moléculas do meio. Os elétrons gerados pela ionização são acelerados pelo campo elétrico originando novas ionizações em sua volta.

## 1.5 COLUNA POSITIVA

A coluna positiva é a região ocupada pela descarga entre o espaço escuro de Faraday e o espaço escuro anódico. Ela se caracteriza por um campo elétrico axial  $E$  praticamente constante em toda a região e por uma distribuição de velocidades isotrópica para cada tipo de partícula. Além disto é importante salientar que nesta região a densidade de cargas negativas é "igual" a densidade de cargas positivas constituindo-se na "neutralidade elétrica" ( $n_+ = n_-$ ). Tal fato implica em propriedades normalmente independentes ao longo de toda a região da coluna. Dentre elas podemos citar: um campo elétrico fraco (menor que  $100 \text{ V/cm}$ ), densidade das espécies ionizadas muito inferior à de neutros (grau de ionização  $\sim 1 \times 10^{-5}$ ), e temperatura eletrônica muito superior à dos íons e dos neutros ( $T_e \sim 1 \times 10^{+5} \text{ K}$ ,  $T_n \sim 400 \text{ K}$ ). Além disso, deve-se considerar a continuidade das densidades de corrente ( $j_e \gg j_i$ ), fato que traduz o equilíbrio entre a ionização pelos elétrons e a perda das partículas carregadas por recombinação, normalmente sobre as paredes do tubo.

Devido aos elétrons e íons se encontrarem concentrados em igual número em um ponto, eles tendem a se difundir para regiões de menor densidade com uma velocidade de difusão efetiva. Como os elétrons se difundem muito mais rapidamente que os íons, estes tendem a ficar para trás gerando assim um espaço de carga positiva e em consequência um campo elétrico que freia os elétrons e acelera os íons. Assim os íons e elétrons se difundem à mesma velocidade. Esta velocidade é dada por [45]:

$$v_e = v_+ = v = -\frac{D_a}{n_e} \nabla n_e \quad (1)$$

onde  $D_a$  é o coeficiente de difusão ambipolar. Para o caso em que a temperatura dos íons é muito menor que a dos elétrons ( $T_i \ll T_e$ ), o coeficiente de difusão é dado pela relação de Einstein:

$$D_a \approx \mu_+ \frac{kT_e}{e} = \mu_+ v_e \quad (2)$$

sendo  $\mu_+$  a mobilidade iônica e  $v_e$  a velocidade de "deriva" dos elétrons. Seja a equação da continuidade:

$$\frac{dn_j}{dt} + \nabla \cdot (n_j v_j) = \nu_i n_j \quad (3)$$

onde o primeiro termo representa a variação temporal de uma dada espécie, o segundo termo significa a difusão da espécie considerada e, o termo do lado direito representa a taxa de ionização. Sendo " $\nu_i$ " o número médio de pares elétron-íon gerados por unidade de tempo e de volume. No estado estacionário onde  $dn_j/dt = 0$ , a lei de conservação do número de partículas é dada por:

$$\nabla \cdot (n_j v_j) = \nu_i n_j \quad (4)$$

Substituindo a equação (1) na equação (4) resulta:

$$\nabla^2 n_e + (\nu_i/D_a)n_e = 0 \quad (5)$$

Onde para o caso de um tubo cilíndrico de raio  $r$  (em coordenadas cilíndricas) resulta:

$$\frac{d^2 n_e}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dn_e}{dr} + (\nu_i/D_a)n_e = 0 \quad (6)$$

a solução desta equação é uma função de Bessel de ordem zero e argumento real cuja solução pode ser expressa por:

$$n_e(r) = n_e(0)J_0(\sqrt{\nu_i/D_a}r) \quad (7)$$

O primeiro zero de  $J_0$  é observado para a condição:

$$r\sqrt{\nu_i/D_a} = 2,405 \quad (8)$$

mas como a densidade de cargas deve ser nula sobre a parede (em  $r = R$ ,  $n_e(R) = 0$ ):

$$R\sqrt{\nu_i/D_a} = 2,4 \quad (9)$$

resultando para o perfil da densidade eletrônica:

$$n_e(r) = n_e(0)J_0(2,4\frac{r}{R}) \quad (10)$$

É importante salientar que esta expressão constitui-se numa simplificação do problema, válida somente para casos especiais onde a recombinação ocorre principalmente nas paredes.

Uma outra característica importante da coluna positiva, constitui-se no fato de o campo elétrico  $E$ , ser praticamente independente da corrente de descarga. Além disso a razão  $E/N$  é uma função de  $N$ ,  $R$  e  $T$  (se  $T$  for fixo pode-se dizer que  $E/p$  é uma função de  $pR$ ). Deste modo podemos escrever [46]:

$$\frac{E}{N} = f_1(N, R, T) \quad (11)$$

Da mesma forma, a temperatura e a densidade eletrônica podem ser expressas por leis similares como segue:

$$T_e = f_2(N, R, T) \quad (12)$$

$$n_e(0) = \frac{i}{R^2} f_3(N, R, T) \quad (13)$$

As variações de  $T_e$  e  $E/p$  em função de  $pR$  podem ser representadas por curvas universais [46]. Estas curvas são funções do tipo de gás, pois elas dependem da seção eficaz, da frequência de colisão elétron-átomo/molécula, da massa molecular do mesmo. Elas são apresentadas na figura I.4 para o caso do hidrogênio.

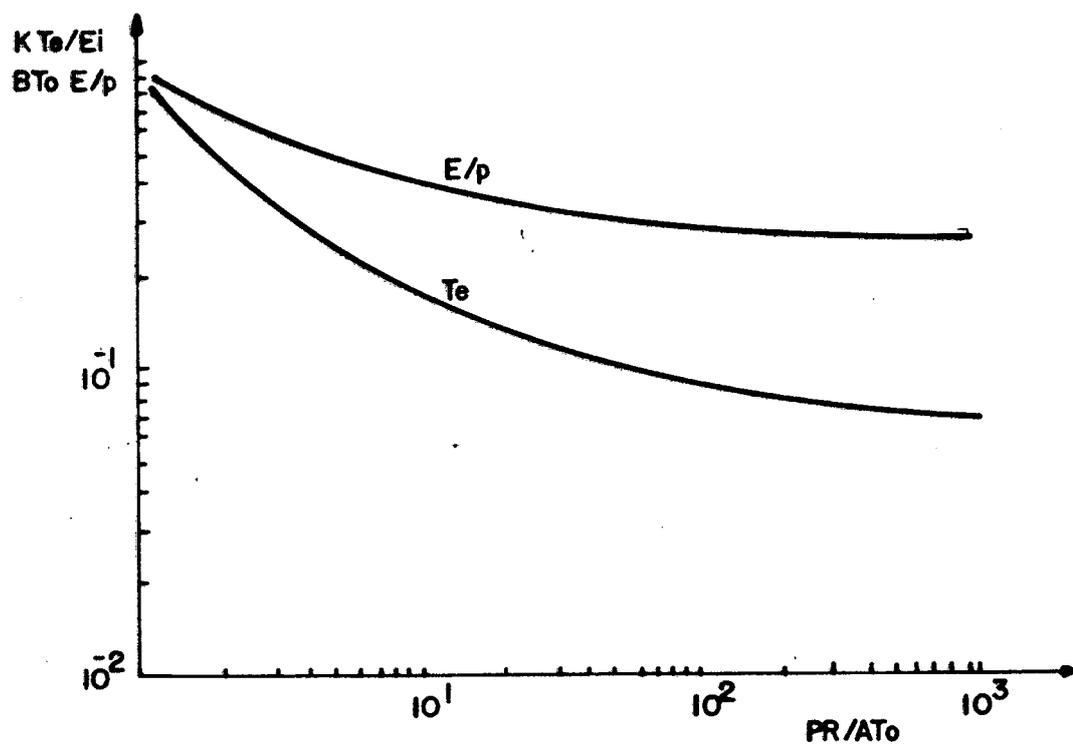


Figura I.4 - Curvas características do hidrogênio [46]

## CAPITULO II

## DESCARGA DE OXIGENIO

## 2.1 INTRODUÇÃO

A descarga de oxigênio apresenta uma característica peculiar face à presença de ions negativos que influenciam as características físico-químicas do plasma. Além disso o plasma de oxigênio é constituído de pelo menos 12 espécies de partículas importantes, sendo quatro espécies de ions positivos ( $O^+$ ,  $O_2^+$ ,  $O_3^+$  e  $O_4^+$ ); quatro espécies de ions negativos ( $O^-$ ,  $O_2^-$ ,  $O_3^-$  e  $O_4^-$ ); elétrons, e três espécies neutras ( $O$ ,  $O_2$  e  $O_3$ ) que podem estar tanto no estado fundamental como excitado [43]. Este grau de número de partículas complica as interpretações e a consequente modelação. Entre os ions negativos, a espécie  $O^-$  parece dominar sobre os demais em uma ampla variação dos parâmetros de descarga ( $i, p$ ) podendo ser várias vezes superior à densidade eletrônica [10,30]. Por outro lado o ion  $O_2^+$  prevalece sobre todas as outras espécies de ions positivos, sendo a sua concentração em torno de duas ordens de grandeza maior que a concentração dos demais ions positivos [30]. Enfim, em relação à temperatura das espécies, como nos demais gases, ou seja, os elétrons estão à uma temperatura muito superior àquela das espécies neutras e iônicas [43].

No que concerne os estudos espectroscópicos destas descargas, vale ressaltar sua enorme importância para a compreensão da cinética de formação das diversas espécies excitadas. Além disso, trabalhos recentes mostram a possibilidade

de monitorar a evolução da concentração de átomos de oxigênio a partir das emissões de raios atômicas [6,7].

## 2.2 DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

A montagem experimental é apresentada na figura II.1. Ela permite a medida de diversos parâmetros de uma descarga d.c tais como: corrente de descarga  $i$ , a densidade eletrônica  $n_e$ , intensidade de emissão  $I_\lambda$ , pressão  $p$  e o campo elétrico  $E$ . O tubo de descarga é construído em vidro pirex com 35 cm de comprimento e 16 mm de diâmetro interno. Os eletrodos assim como as entradas e saídas de gases são dispostos lateralmente de modo a permitir medidas espectroscópicas axiais ao tubo. Em cada extremidade deste são colocadas janelas em quartzo permitindo análises espectroscópicas de 200 nm a 900 nm. A injeção de gás no sistema, é controlada por uma válvula de agulha e um medidor de pressão absoluta "MKS Baratron 222 B" com precisão superior a 0,005 torr. Uma bomba de difusão "Leybold-Heraeus" de 40  $\frac{1}{s}$  permite que se atinja pressões da ordem de  $10^{-5}$  torr antes de cada medida. Além disso as medidas são realizadas em pequeno fluxo de gás a fim de evitar possíveis contaminações pelas impurezas contidas nas paredes do tubo e nos eletrodos. A descarga é alimentada por uma fonte de corrente d.c, que permite a variação de 0 a 50 mA. Sondas de tungstênio são dispostas lateralmente a 20 cm entre si, permitindo medidas de campo elétrico. A diferença de potencial flutuante entre as sondas é medida com a ajuda de uma sonda de alta tensão ligada a um voltmetro numérico com impedância de 1000  $M\Omega$ . A luz emitida pela descarga é analisada e sua intensidade relativa medida por um conjunto de equipamentos constituído de um monocromador, uma fotomultiplicadora, um

sistema de contagem de fótons e um registrador XY.

O monocromador, equipado com uma rede plana de 590 linhas/mm, permite a separação de duas linhas cujos comprimentos de onda diferem de  $1 \text{ \AA}$ . Em nosso caso, para se obter um sinal mensurável, as fendas devem ser abertas em  $10 \mu$  e a largura a meia altura de uma linha é da ordem de  $5 \text{ \AA}$ . O sinal do monocromador é analisado por um sistema de contagem de fótons, composto de uma fotomultiplicadora "Hamamatsu R 948", um amplificador discriminador "Pacific inst. AD6" e, uma interface de contagem de pulsos (construída no LP6P Orsay-França). Este sistema é acoplado a um microcomputador Apple IIe; onde os dados são tratados e transferidos para um registrador XY por meio de uma interface de conversão digital-analógico. Para permitir um estudo radial da intensidade de linhas, um sistema composto de um colimador adaptado a uma fibra ótica e a um sistema de lentes que permite focalizar o feixe de luz sobre a fenda de entrada do monocromador. Para evitar reflexões de luz ao longo da parede interna do colimador, um fino fio é enrolado em seu interior em forma de espiral. O deslocamento radial é realizado por um mecanismo manual de varredura.

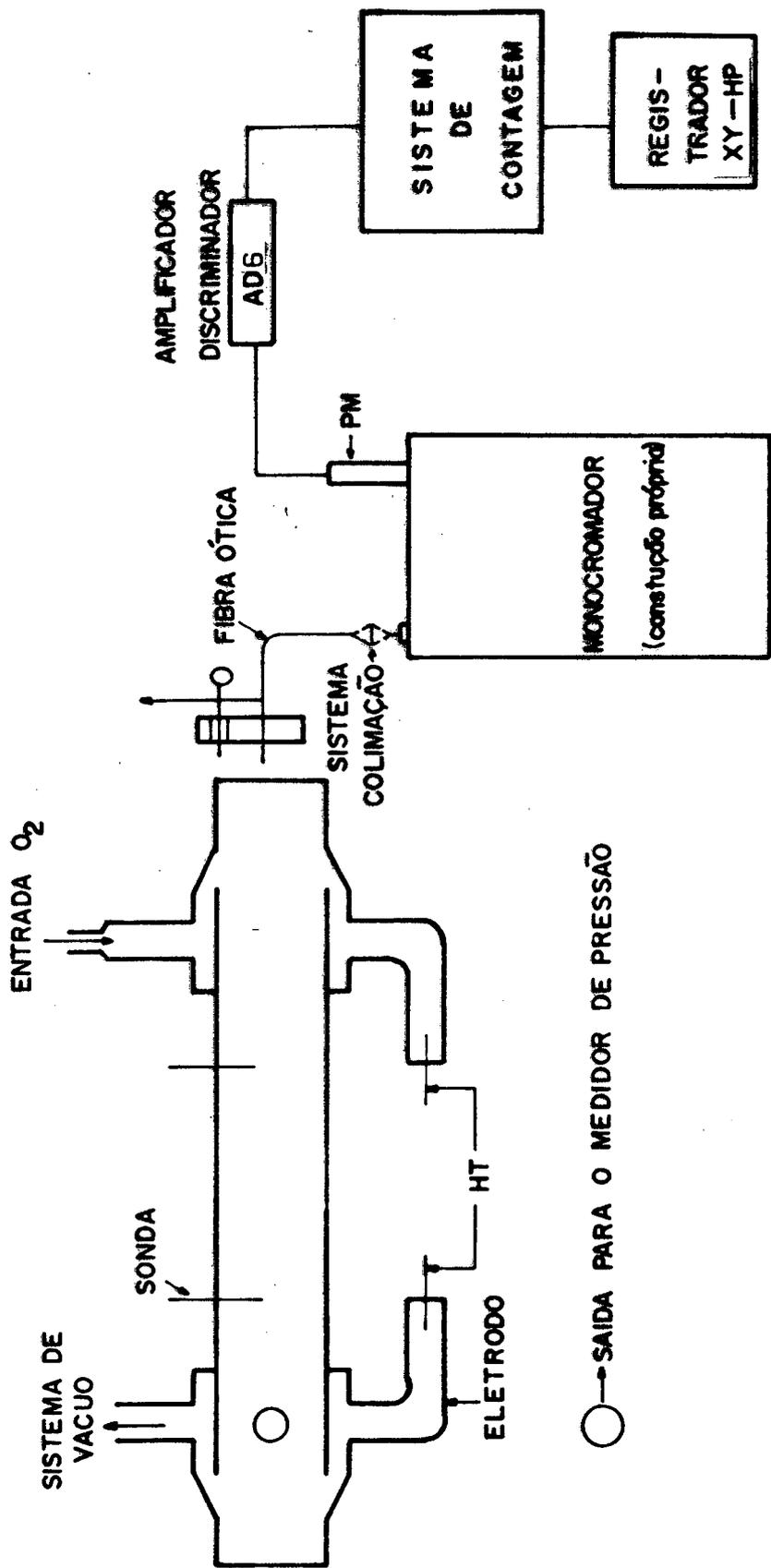


Figura II.1 - Dispositivo experimental

Nas figuras II.2a a II.2e apresentamos um espectro característico de oxigênio entre 2900 e 8500  $\text{\AA}$  obtido numa descarga d.c. a uma corrente de 20 mA e a pressão de 0,04 torr. As bandas e raias utilizadas, por serem mais intensas, são assinaladas em hachuriado. É importante salientar que a "banda" assinalada é de fato um conjunto de bandas correspondente as transições que saem do mesmo estado eletrônico e não são resolvidas pelo monocromador.

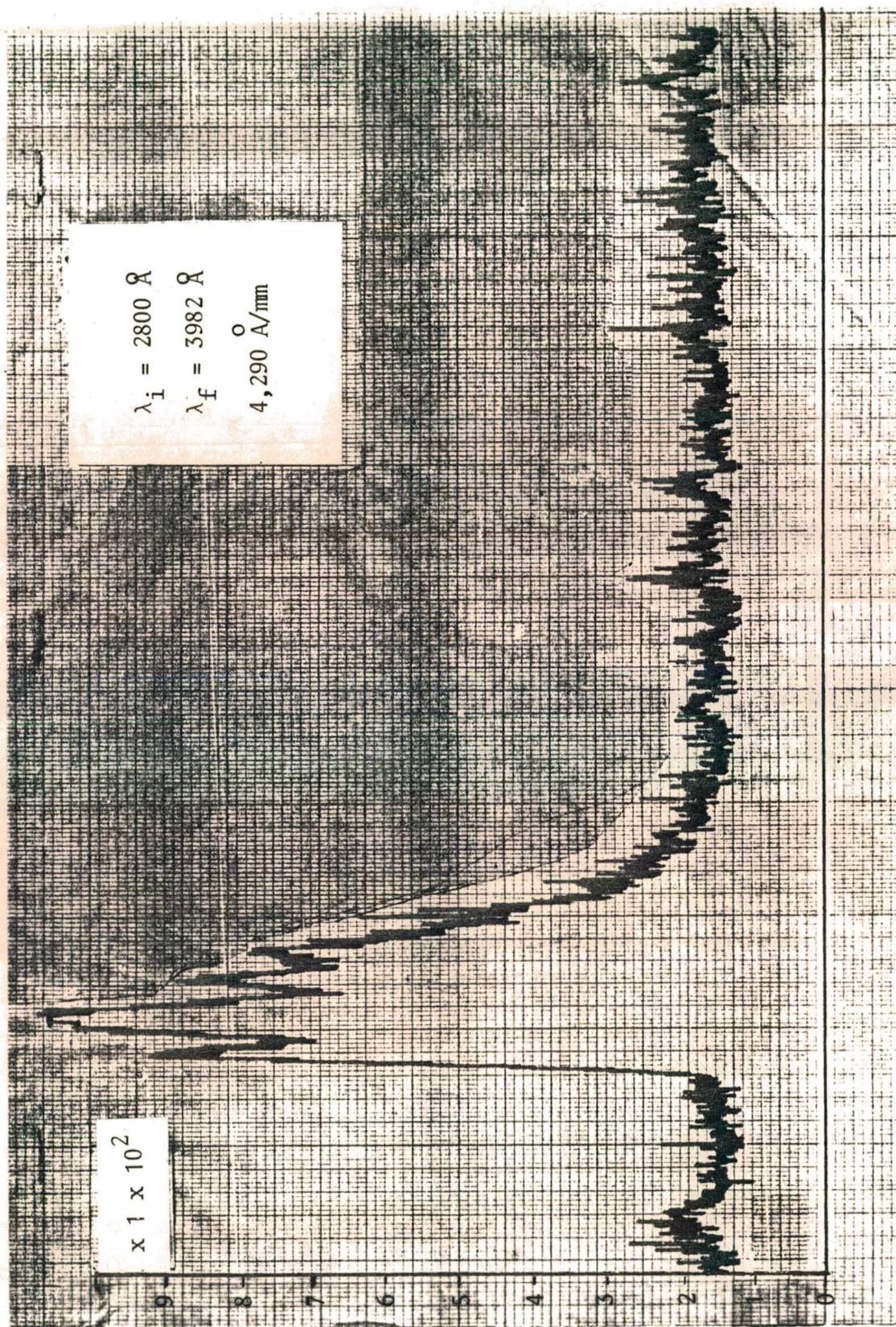


Figura II.2a - Espectro da descarga entre 2800 - 3982  $\text{\AA}$  a 0,04 torr e 20 mA. A banda em evidência representa emissões do sistema OH(A-X): (0,0 e 1,1).

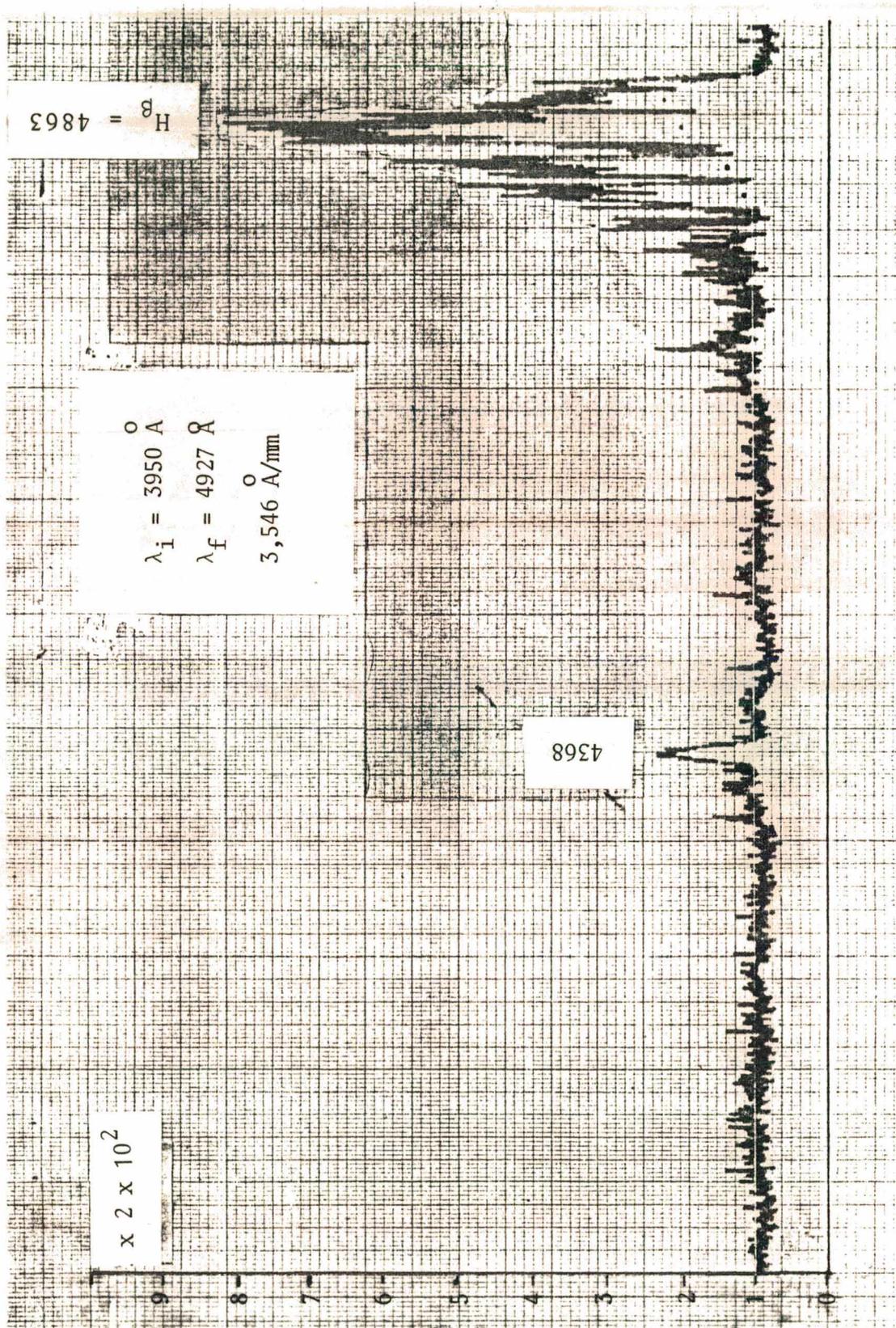


Figura II.2b - Sequência do espectro do oxigênio. A posição da raia  $H_{\beta}$ , 4863, presente no espectro é também apresentada na figura.

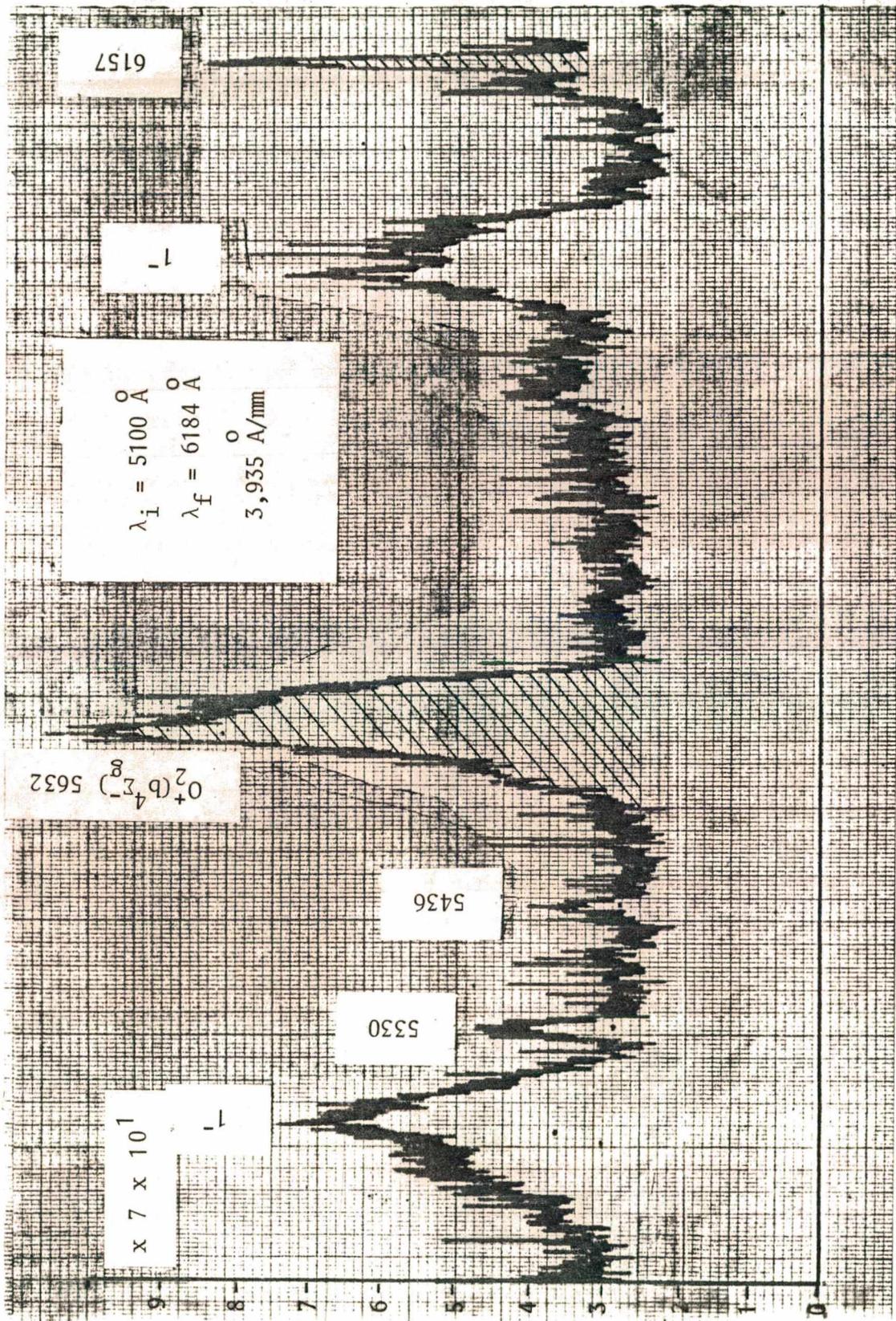


Figura II.2c - Espectro do  $O_2$  entre 5100 - 6184  $\text{\AA}$ . As bandas presentes representam emissões do 1º sistema negativo do oxigênio. A raia e banda assinaladas foram utilizadas em nossas medidas.

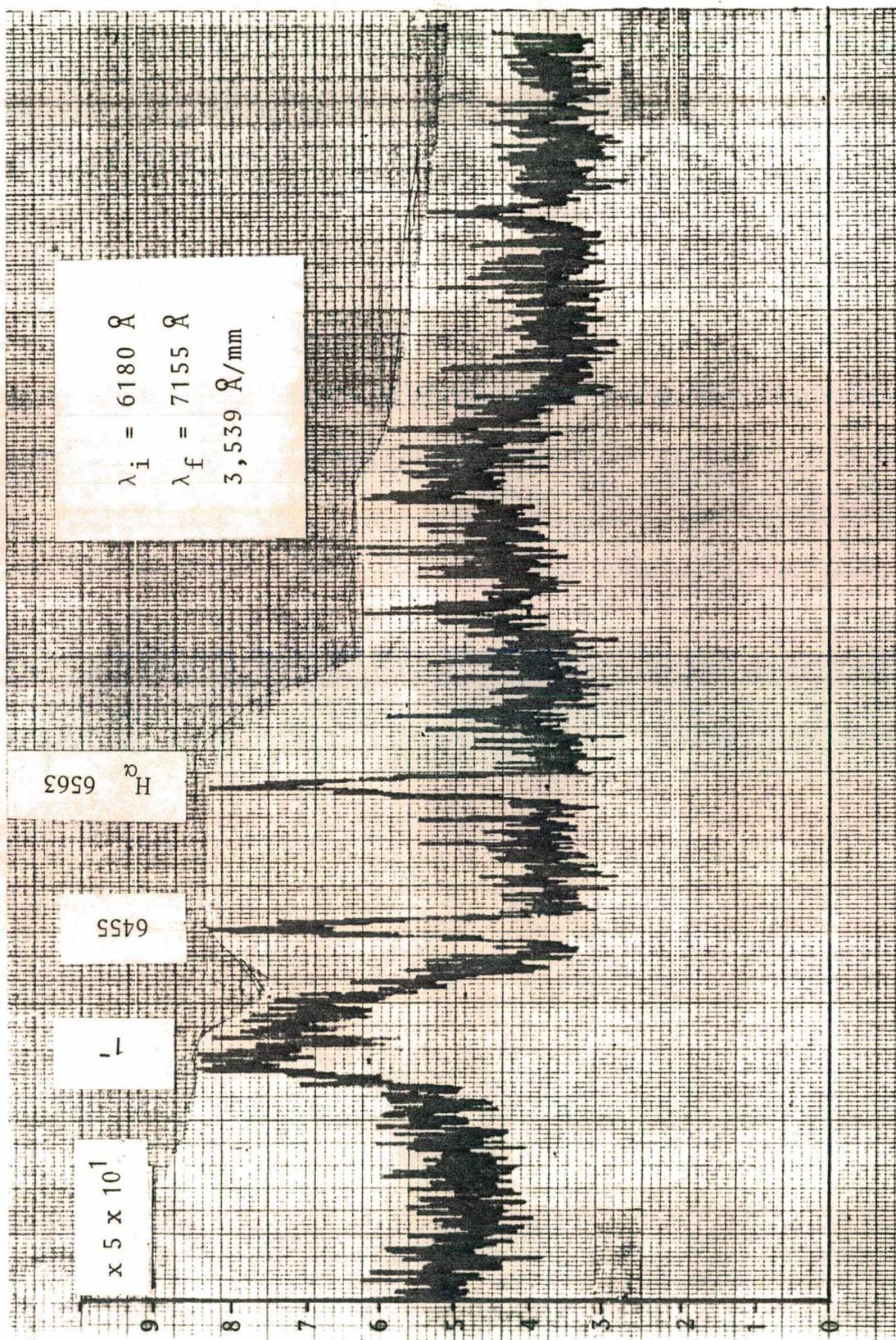


Figura II.2d - Espectro do O2 entre 6180 - 7155 Å. Pode-se observar a grande intensidade da raia H $\alpha$  (6563 Å) do hidrogênio, normalmente presentes neste tipo de descarga.

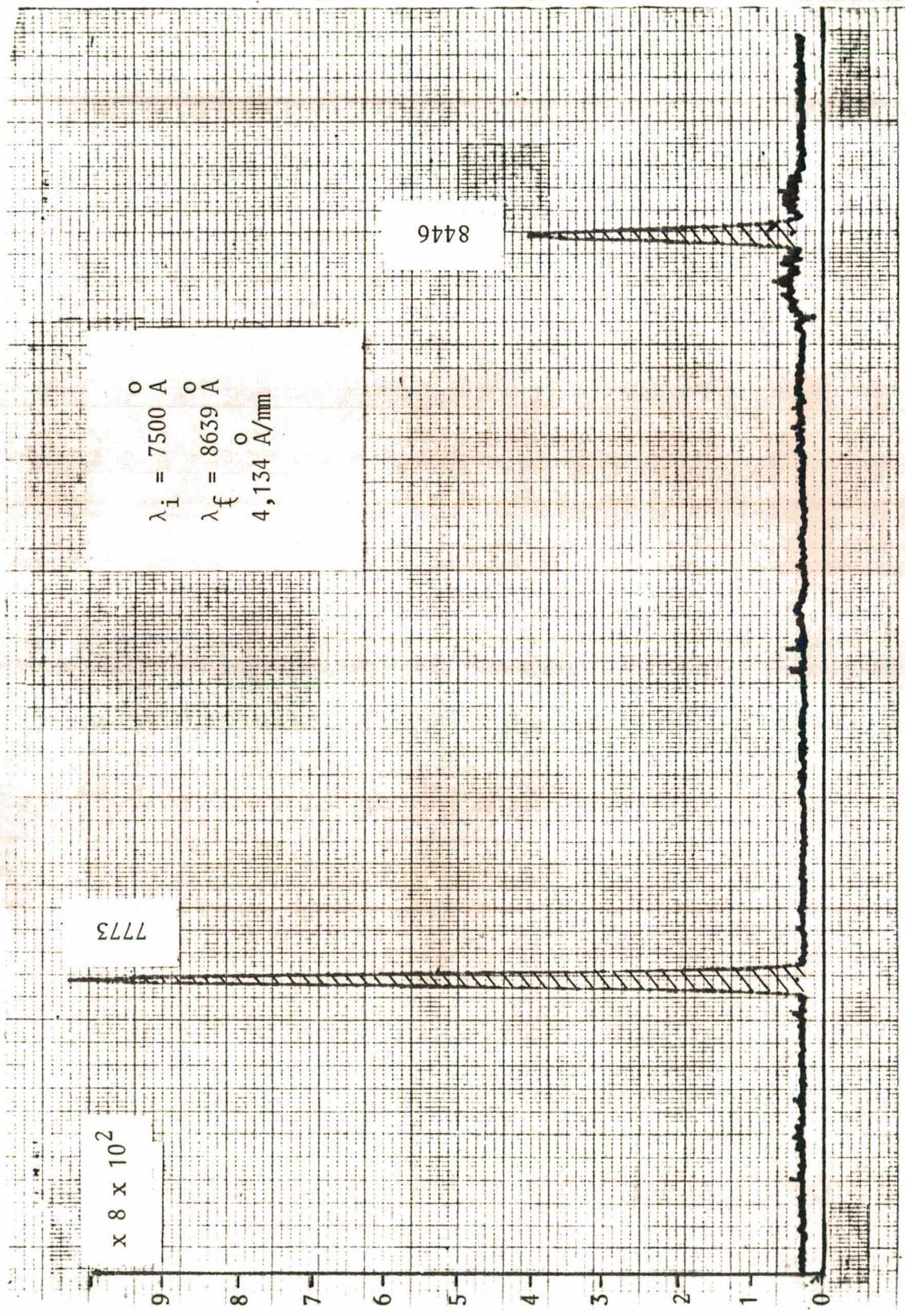


Figura II.2e - Espectro do O<sub>2</sub> entre 7500 - 8639 Å. As raias em destaque são as que utilizamos em nossas medidas.

## 2.3 CARACTERISTICAS DA DESCARGA

O conhecimento dos parâmetros tais como  $p$ ,  $E$ ,  $R$ ,  $T$ , e  $N$  são de importância fundamental para o estudo cinético da descarga. Estes parâmetros são interdependentes, de modo que devemos obter as curvas características para as nossas condições experimentais. A seguir apresentamos nossos resultados para o caso do oxigênio.

### 2.3.1 VARIAÇÃO DE $E/N$ COMO FUNÇÃO DE $N$

O campo elétrico  $E$ , e em particular a razão  $E/N$  é uma função de  $N$ ,  $R$  e  $T$  [46].

Na figura II.3 apresentamos os resultados obtidos para correntes de 20 e 40 mA e comparamos com os valores obtidos por Panafieu [29] a 20 mA. É importante salientar que nos cálculos dos valores de  $N$  devemos levar em conta o aumento na temperatura do gás, com a corrente de descarga. Esta variação é determinada experimentalmente na referência [29] e mostra que a temperatura varia de 300 a 400 K no nosso intervalo de medida. Esta correção é expressa pela fórmula:

$$N = 3,5 \times 10^{16} \frac{273}{T(K)} p(\text{torr}) \quad (1)$$

Pode-se observar que para baixos valores de  $N$  a razão  $E/N$  decresce rapidamente e, a medida que  $N$  aumenta, a queda de  $E/N$  torna-se mais lenta, o que está de acordo com as curvas universais encontradas na literatura [43, 46]. Observa-se uma boa concordância entre os nossos resultados e aqueles obtidos na referência [29], o que demonstra que nossas condições

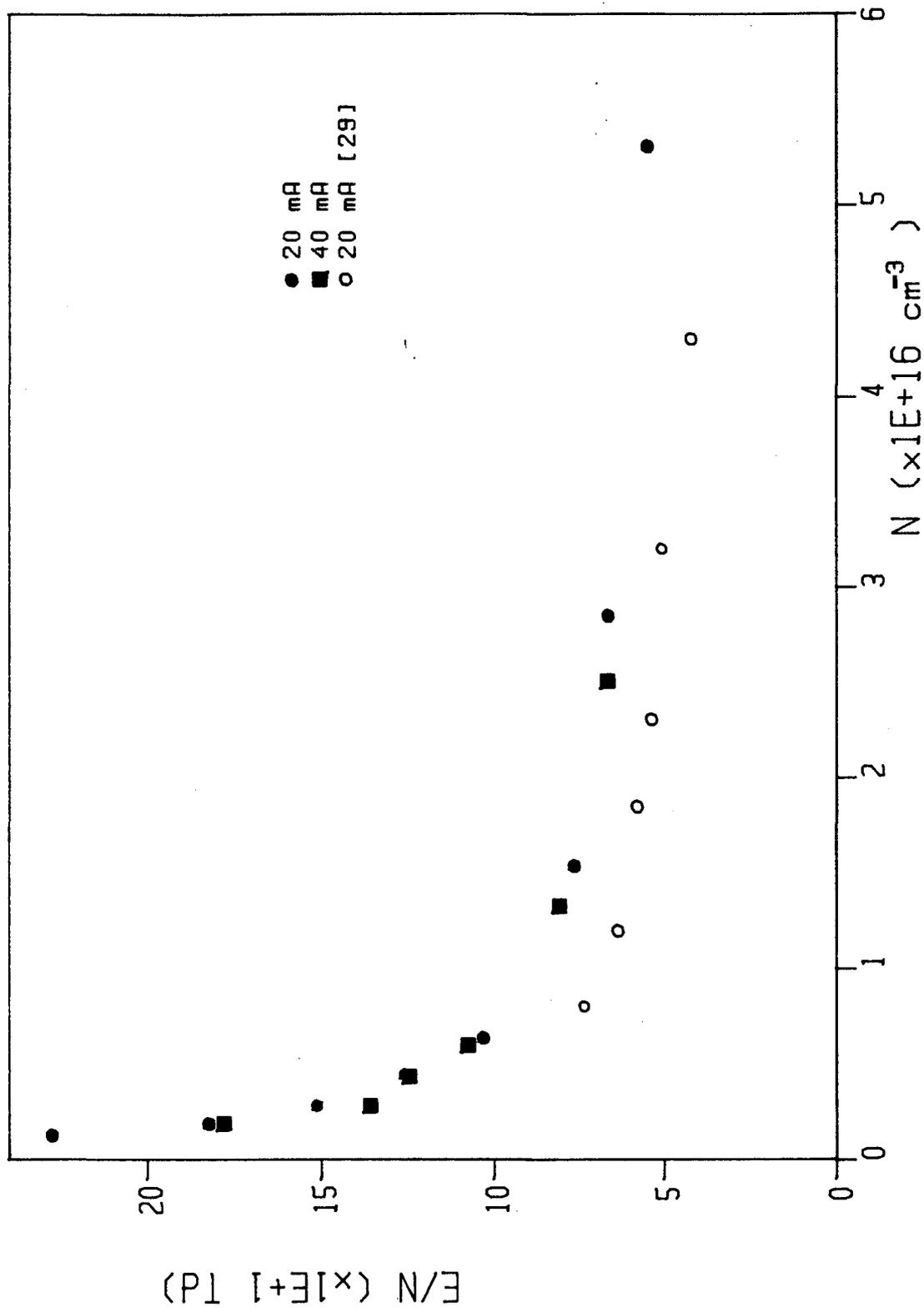


Figura II.3 - Variação de E/N em função de N para diferentes correntes de descarga.

experimentais são aproximadamente as mesmas.

### 2.3.2 VARIAÇÃO DE $E/p$ COMO FUNÇÃO DE $i$

Na figura II.4a apresentamos a variação de  $E/p$  na coluna positiva de uma descarga d.c de oxigênio para correntes de 10 a 50 mA e pressões de 0,04 a 2,00 torr. Pode-se observar um ligeiro decaimento em função da corrente. Tal fato é característico para todos os gases e é devido ao aumento da temperatura do gás com a corrente. Segundo a equação (1) um aumento da temperatura resulta em um aumento da pressão e portanto numa diminuição de  $E/p$ . O aumento da temperatura com a corrente é desprezível para pressões baixas ( $p < 0,1$  torr) e em geral é mais acentuada a medida que a pressão aumenta, o que está em pleno acordo com os resultados apresentados na figura II.4a. Na figura II.4b, mostramos em escala ampliada a comparação de nossos resultados com aqueles obtidos por Panafieu [29]. Pode-se observar que nossos valores são ligeiramente superiores, esta diferença pode ser justificada se considerarmos que as concentrações de ions negativos e de oxigênio atômico são influenciadas pelas impurezas o que muda as condições da descarga e modifica os valores de  $E/p$ .

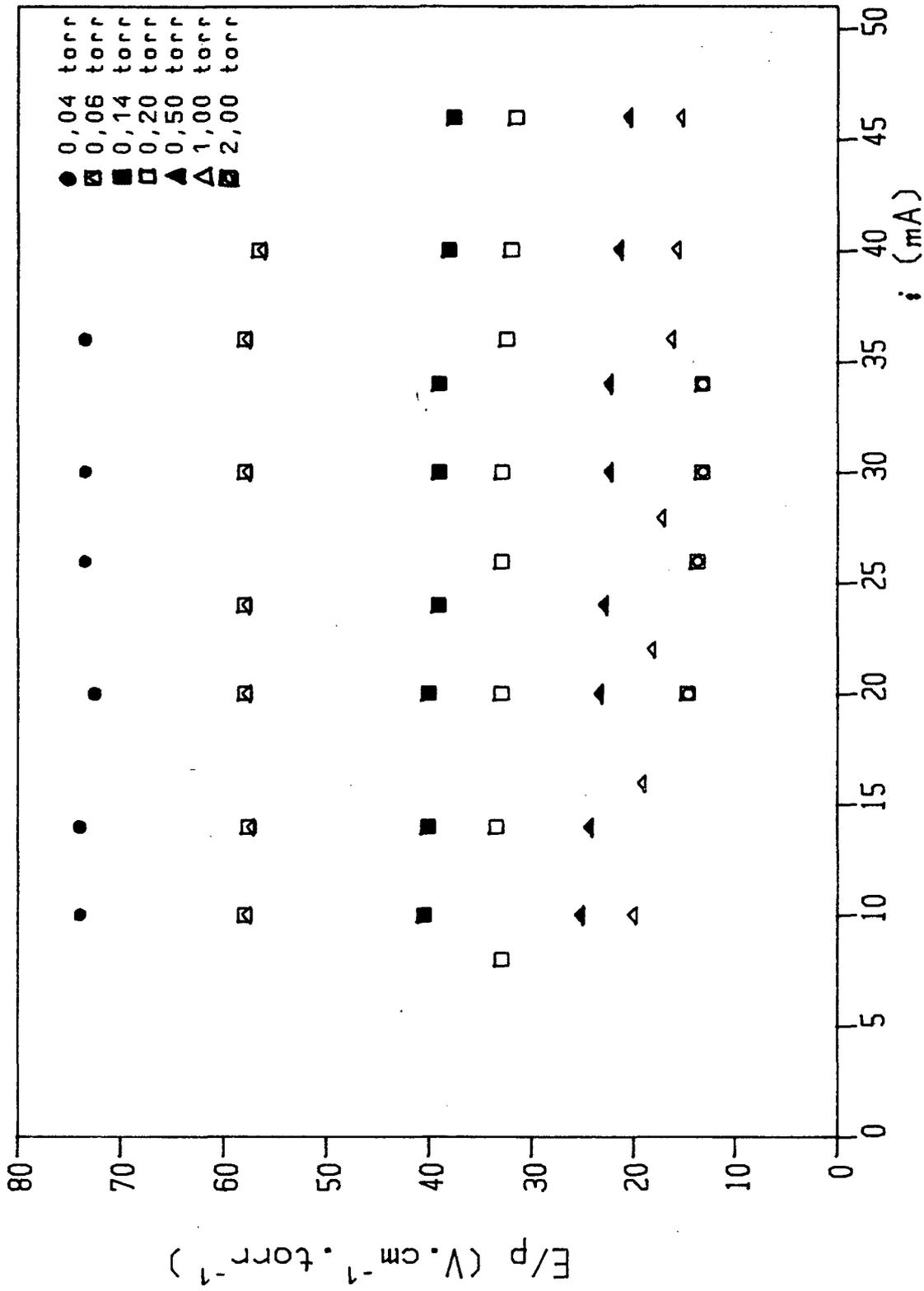


Figura II.4a - Variação de  $E/p$  em função de  $i$  para várias pressões.

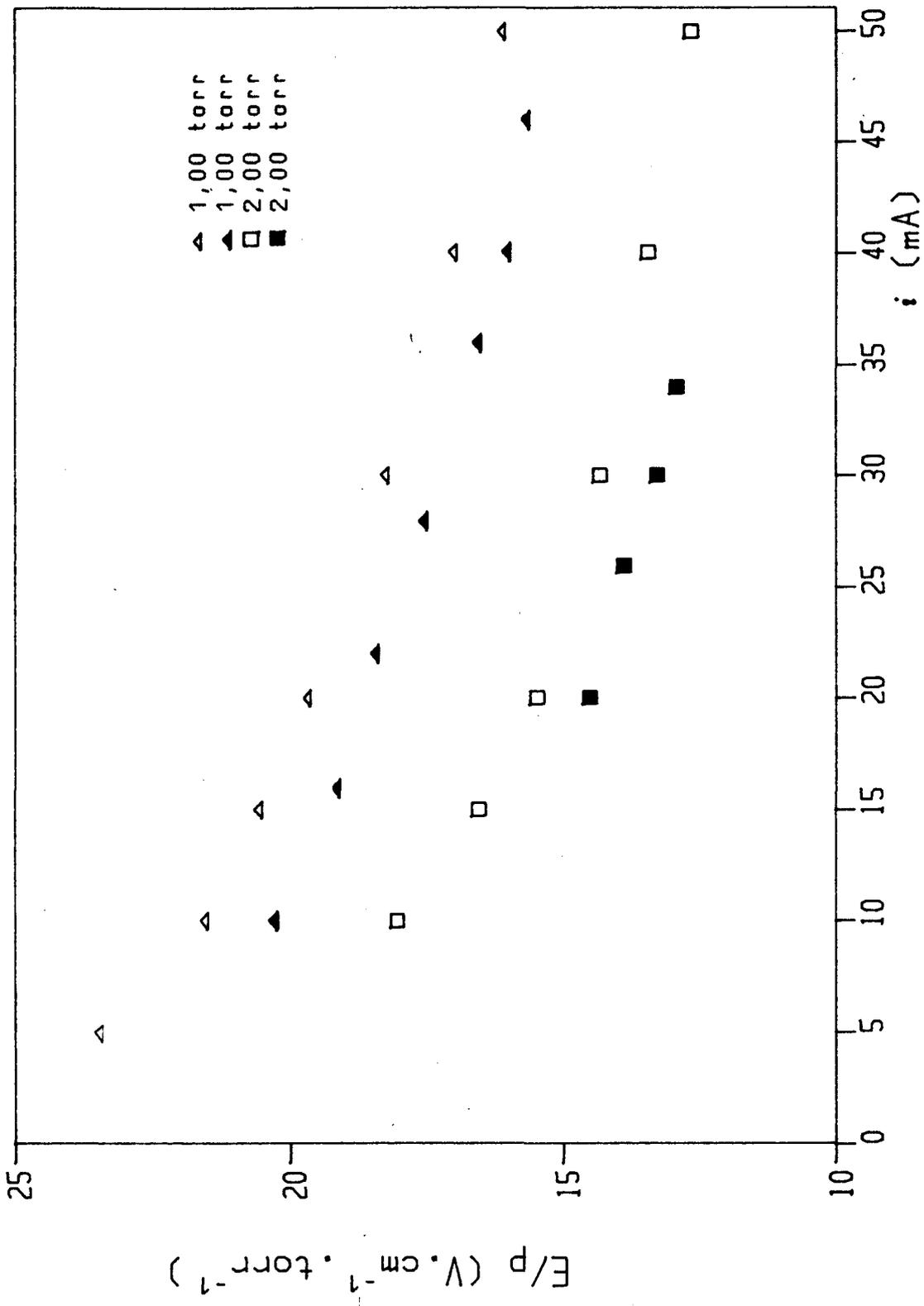


Figura II.4b - Comparação dos nossos resultados (ponto aberto) com os de Panafieu [29] (ponto cheio).

### 2.3.3 DENSIDADE ELETRONICA $n_e$

A densidade de corrente na coluna positiva de oxigênio considerando-se os ions negativos é expressa por [29,45]:

$$J = n_e e v_e + n_- e v_- - n_+ e v_+ \quad (2)$$

onde  $J$  é dado por:

$$J = \frac{i}{\pi R^2} \quad (3)$$

sendo  $i$  a corrente de descarga,  $R$  o raio do tubo,  $n_-$ ,  $n_+$  e  $n_e$  são respectivamente as densidades de ions negativos, de ions positivos e de elétrons sendo  $v_-$ ,  $v_+$  e  $v_e$  as respectivas velocidades de deriva. Como dito anteriormente, as espécies iônicas majoritárias na coluna positiva do oxigênio são o ion atômico  $O^-$  e o ion molecular  $O_2^+$ . Suas velocidades de deriva no oxigênio são muito inferiores àquelas dos elétrons [29]. Deste modo, a contribuição destes ions na corrente de descarga pode ser desprezada e, a densidade eletrônica é então expressa pela relação simplificada:

$$n_e = \frac{i}{v_e e \pi R^2} \quad (4)$$

onde  $i$  é a corrente de descarga,  $R$  o raio do tubo, " $e$ " a carga do elétron e  $v_e$  a velocidade de deriva dada por B. Eliason [47] em função de  $E/p$ . Utilizando estas velocidades de deriva, calculamos a densidade eletrônica a partir da equação (4) para nossas condições experimentais. Estes resultados são apresentados na figura II.5. Como pode ser observado, a densidade eletrônica  $n_e$  é uma função linear da corrente de descarga. É preciso salientar que na determinação de  $n_e$ , consideramos o campo elétrico constante em função da corrente já que verificamos (figura

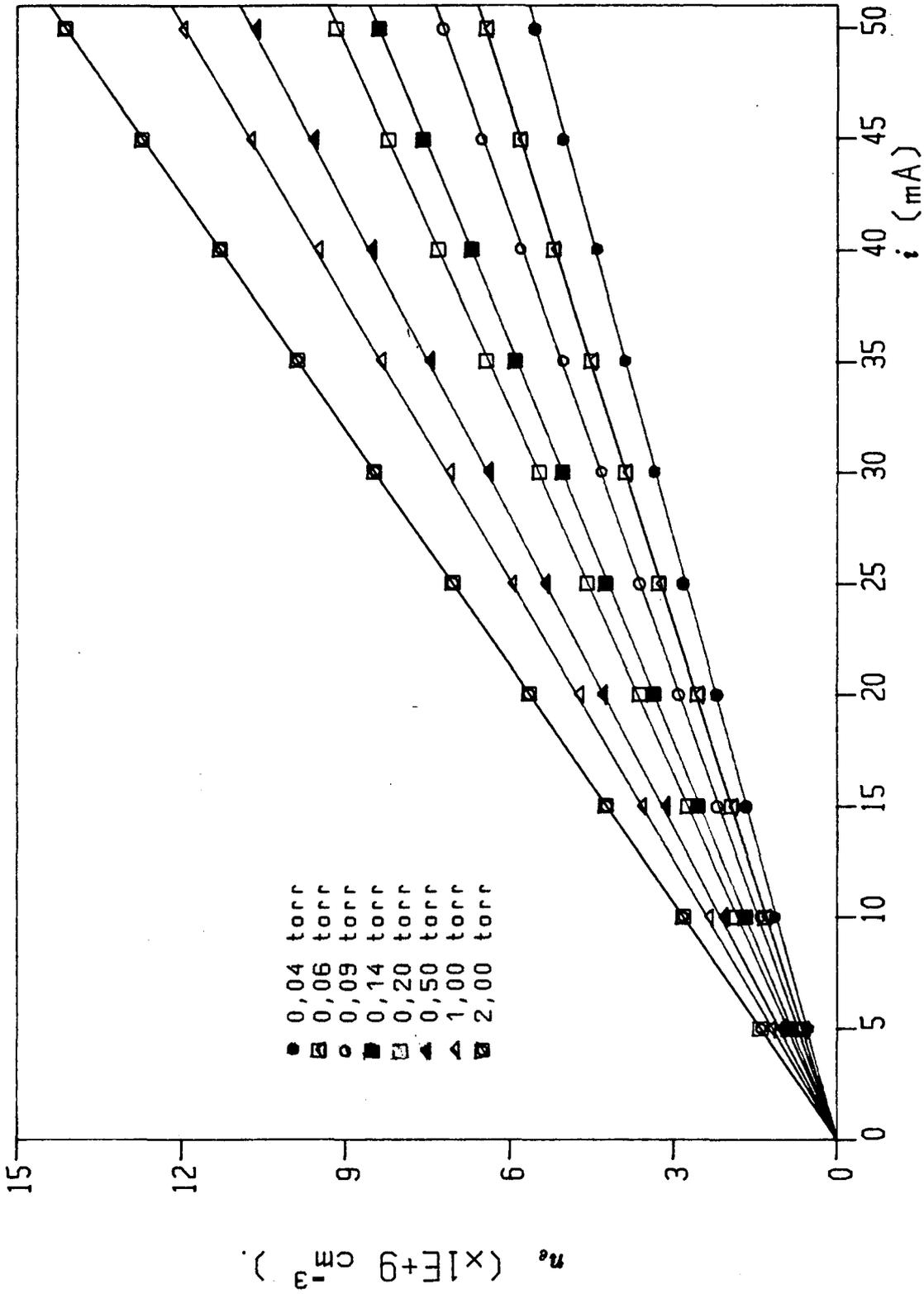


Figura II.5 - Variação de  $n_e$  em função de  $i$  para diversas pressões.

II.5a) que  $E/p$  varia muito pouco com a corrente o que não introduz um erro significativo na determinação da densidade eletrônica  $n_e$ .

Cálculos e medidas da densidade eletrônica têm sido realizados como função dos parâmetros de descarga  $i/R$ ,  $NR$ ,  $pR$  [28,30,31], utilizando o coeficiente de recombinação na parede igual a  $1 \times 10^{-3}$ .

Na figura II.6 comparamos os nossos valores ( $n_e/N$  como função de  $NR$ ) com os resultados obtidos experimentalmente por Panafieu através de cavidade hiperfrequência. Também apresentamos nesta figura os valores obtidos teoricamente por L. Laska et al [30]. Pode-se notar que existe uma boa concordância entre nossos resultados e aqueles da literatura.

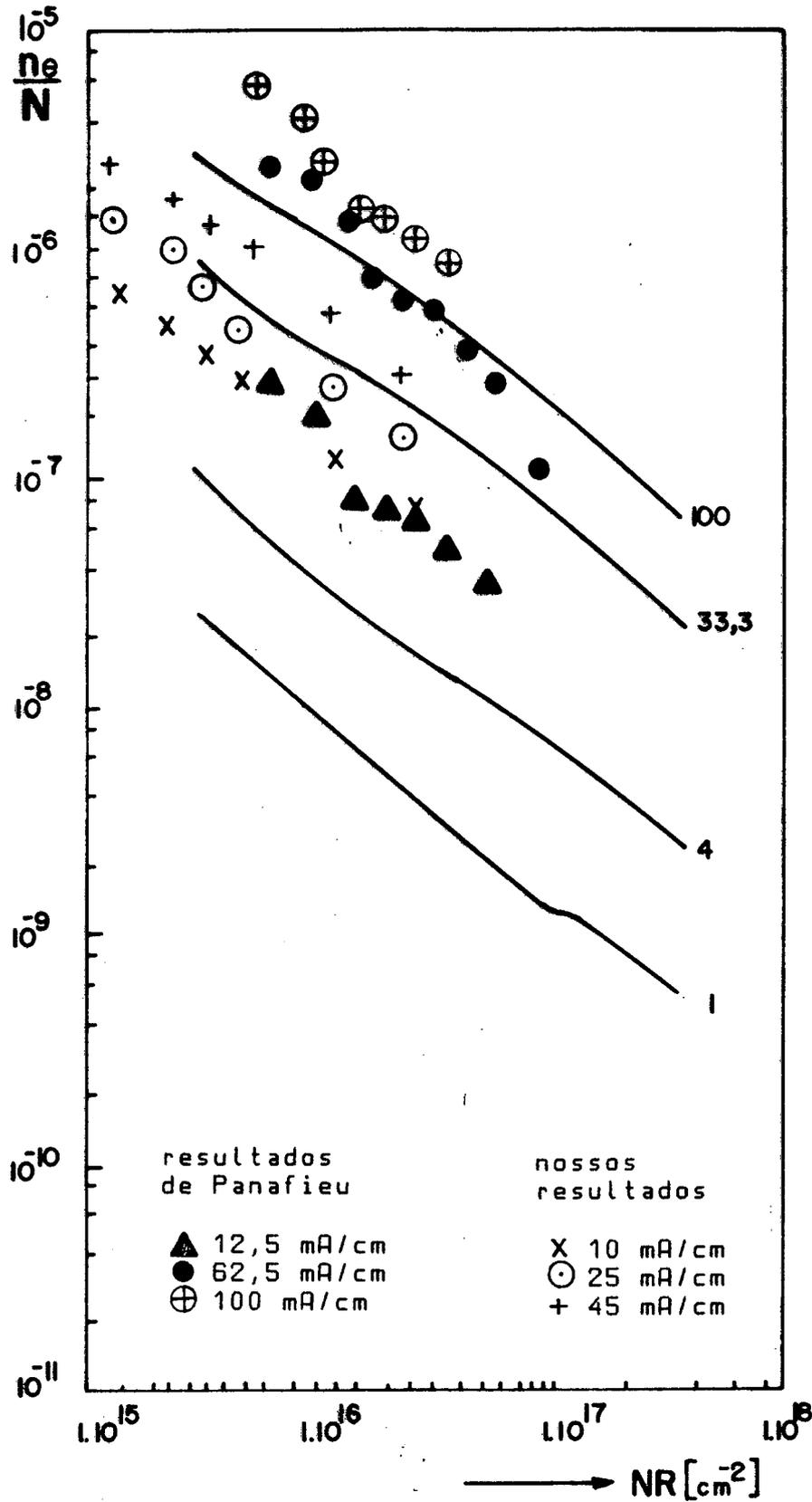


Figura II.6 - Variação de  $n_e/N$  em função de NR para diferentes valores de  $i/R$ . Em traço contínuo são os resultados calculados por Láska et al [30].

## 2.4 ESPECTROSCOPIA DA DESCARGA DE O

2

Neste item vamos estudar a evolução da intensidade de emissão de raias e bandas na coluna positiva como função da corrente de descarga e da pressão do gás. Este estudo é de grande importância, pois ele nos permite estabelecer os processos dominantes de formação dos estados excitados do oxigênio, podendo ser utilizado posteriormente em medidas da evolução de espécies atômicas ou iônicas em plasmas de oxigênio normalmente utilizados em processos de tratamento de superfícies [6,7]. Na faixa do espectro estudado, selecionamos as transições  $O(P) \rightarrow O(S)$

( $\lambda = 777,3 \text{ nm}$ ),  $O(P) \rightarrow O(S)$  ( $\lambda = 844,6 \text{ nm}$ ),  $O(D) \rightarrow$

$O(P)$  ( $\lambda = 615,7 \text{ nm}$ ) do oxigênio atômico e a transição  $O(b \Sigma_g^+)$

$\rightarrow O(a \pi_u)$  ( $v'=1, v''=0, \lambda = 632 \text{ nm}$ ) do íon  $O^+$ .

Para dar uma melhor idéia das raias utilizadas, nas figuras II.7 e II.8 apresentamos esquematicamente os diversos estados de energia do átomo e da molécula de oxigênio. Nelas são assinaladas as transições escolhidas para o nosso estudo.

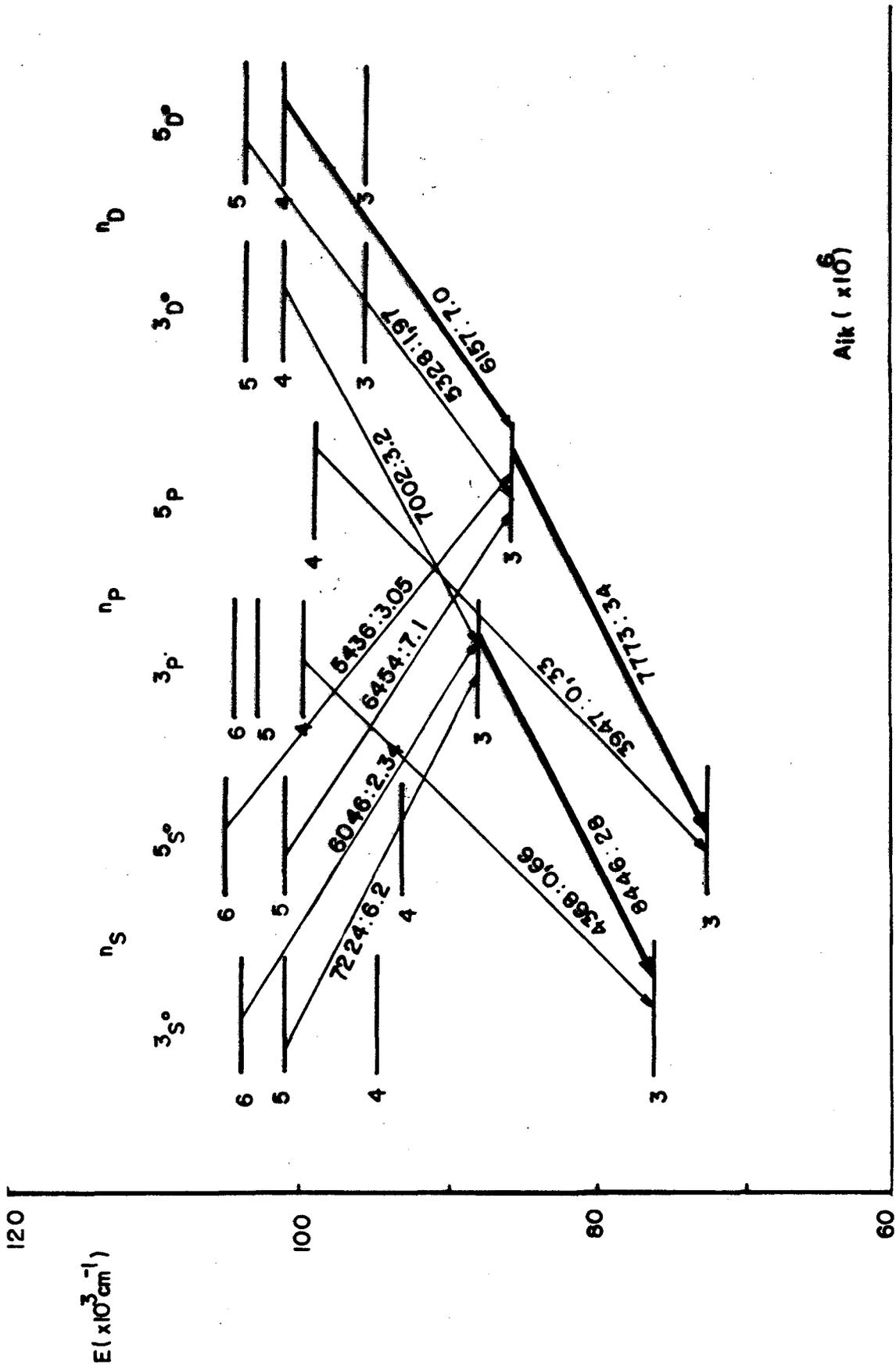


Figura II.7 - Estados de energia do oxigênio atômico [43]. As transições assinaladas em "destaque" foram as utilizadas.

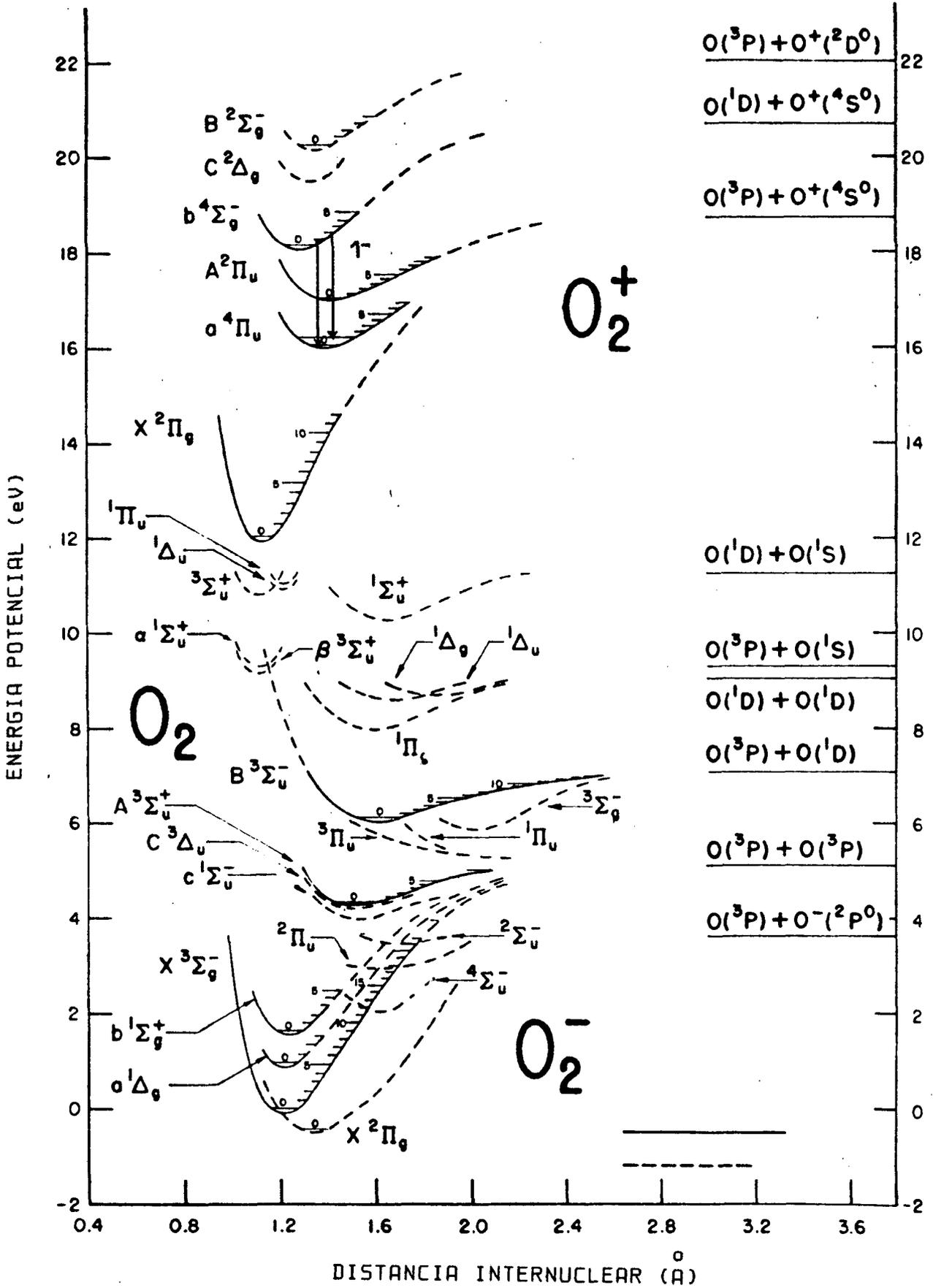


Figura II.8 - Curvas de energia potencial do Ion  $O_2^+$  [48]

## 2.5 VARIAÇÃO DA INTENSIDADE DE EMISSÃO $I_\lambda$ COMO FUNÇÃO DE $n_e$

A evolução da intensidade de emissão das linhas como função da densidade eletrônica  $n_e$  e da pressão nos permite avaliar o processo de formação do referido estado. Porém, antes de estudarmos a variação da intensidade de raias, é necessário verificar que não existe auto-absorção ao longo da coluna, de tal modo que a intensidade medida seja proporcional a população do nível estudado. Tal análise pode ser feita através da resolução da estrutura fina da raia 777,3 nm (figura II.9). A auto-absorção é uma função da força de oscilador  $f$  e esta, por sua vez é uma função dos pesos estatísticos ( $g_i$ ). As três linhas têm pesos estatísticos 7, 5, e 3. Deste modo, se houvesse auto-absorção a linha I1 ( $g = 7$ ) seria mais absorvida que as outras. Porém, como podemos verificar isto não ocorre, pois as intensidades estão na mesma proporção que os pesos estatísticos. Logo, podemos concluir que não ocorre auto-absorção da linha.

Na figura II.10 é apresentada a intensidade de emissão  $I_\lambda$  como função da densidade eletrônica  $n_e$  para a raia 777,3 nm. Nesta observa-se que para baixas pressões  $I_\lambda$  é aproximadamente linear com  $n_e$ . À medida que a pressão aumenta, a curvatura aumenta evidenciando a contribuição maior de um ou outro processo. Nas figuras II.11, 12 e 13 são apresentados os resultados da intensidade  $I_\lambda$  como função da densidade eletrônica  $n_e$  para as raias 615,7 nm e 844,6 nm e para a banda 563,2 nm.

\* Esta medida foi realizada em Orsay, com o auxílio de um monocromador de alta resolução em tubo de 40 cm de comprimento e diâmetro interno de 16 mm, a pressão de 0,20 torr e corrente de 40 mA.

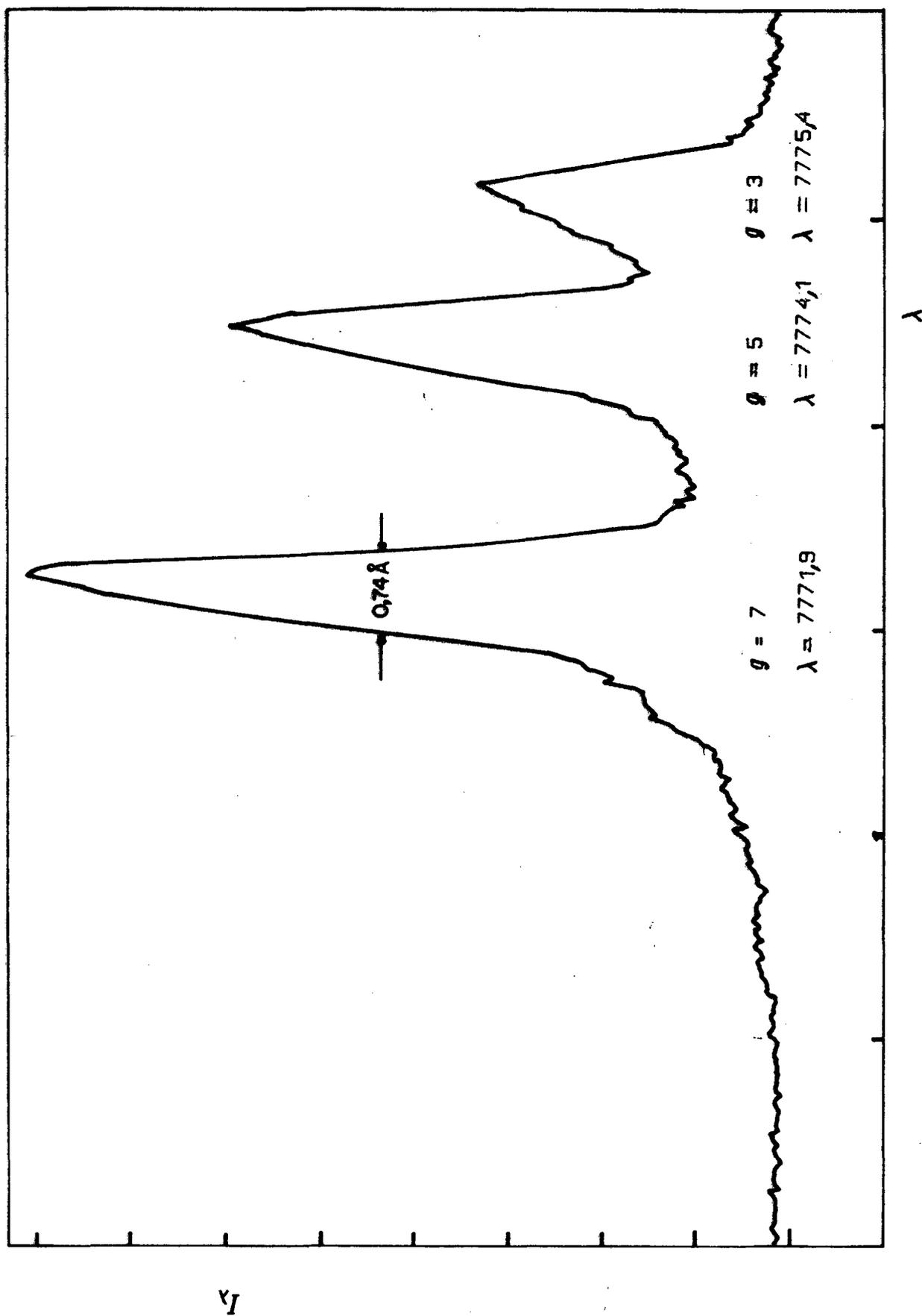


Figura II.9 - Resolução da estrutura fina da raia  $7773 \text{ \AA}$ .

Pode-se observar que o comportamento destas é semelhante àquele da raia 777,3 nm discutido acima e que para estas linhas mesmo a baixas pressões, temos sempre uma variação não linear da intensidade de emissão  $I_\lambda$  como função da corrente de descarga  $i$ .

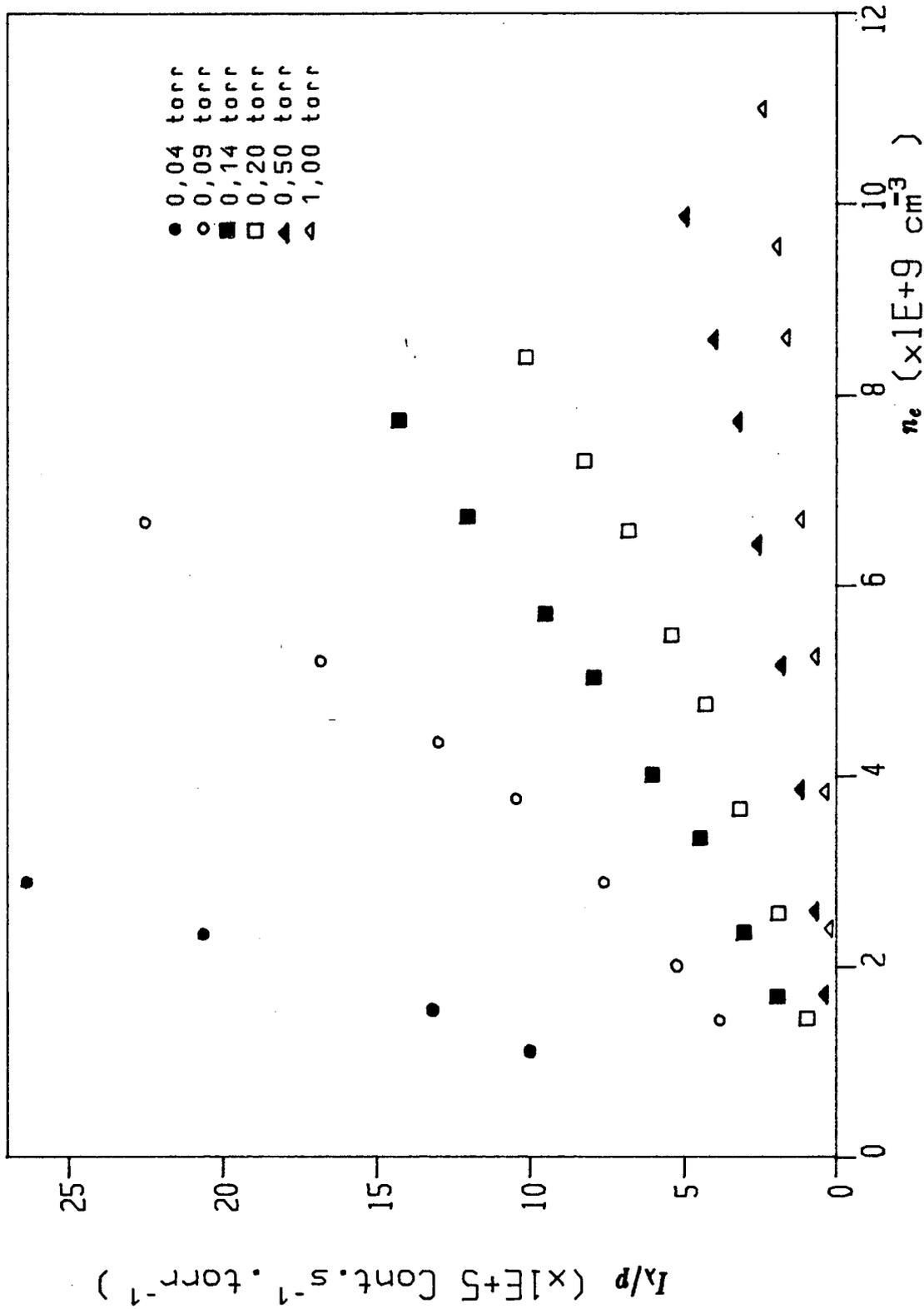


Figura II.10 - Variação de  $I_{\lambda}/p$  em função de  $n_e$  da raia 7773 Å para diversas pressões.

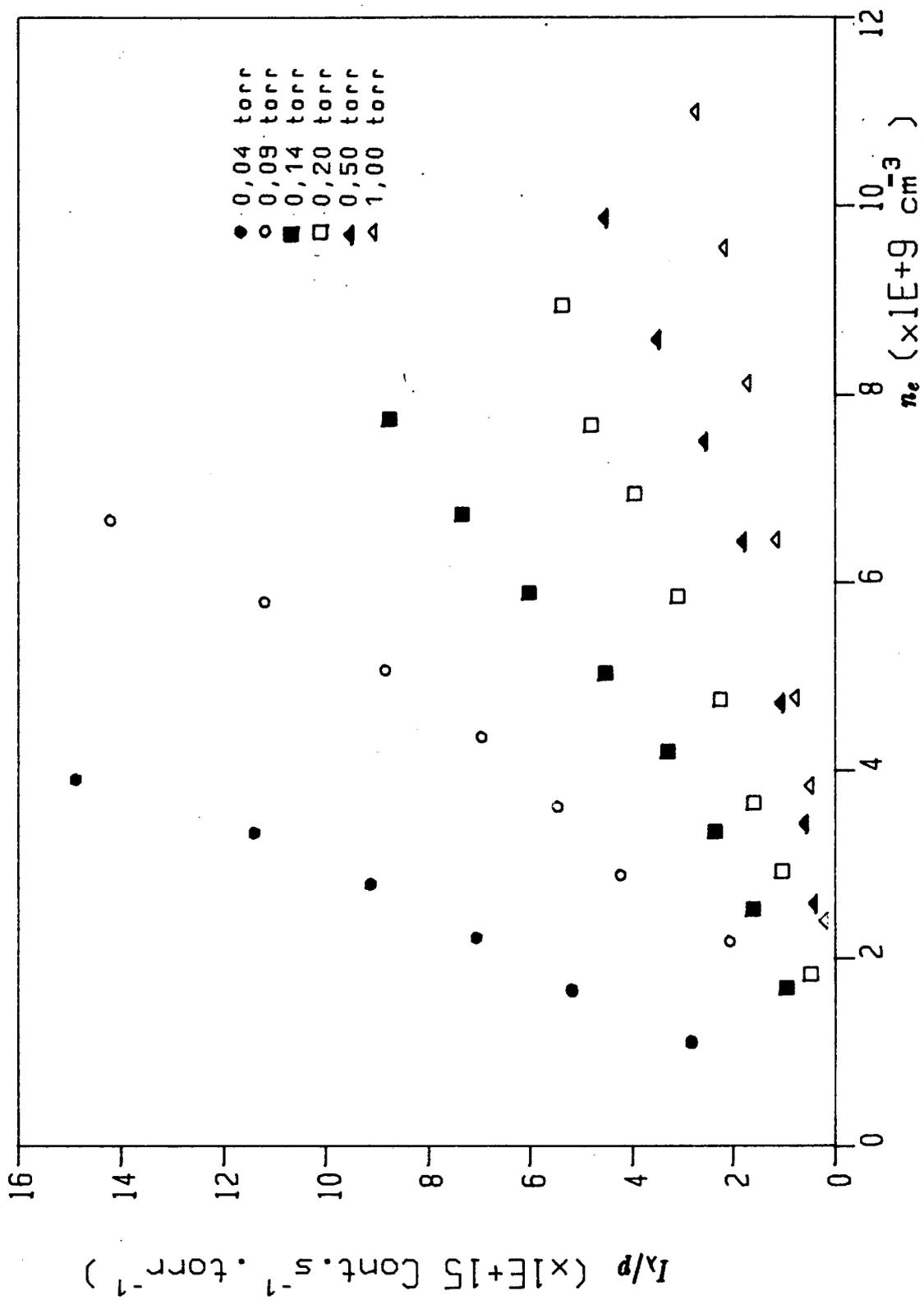


Figura II.11 - Variação de  $I_{\lambda}/p$  em função de  $n_e$  da raia 8446 Å para várias pressões.

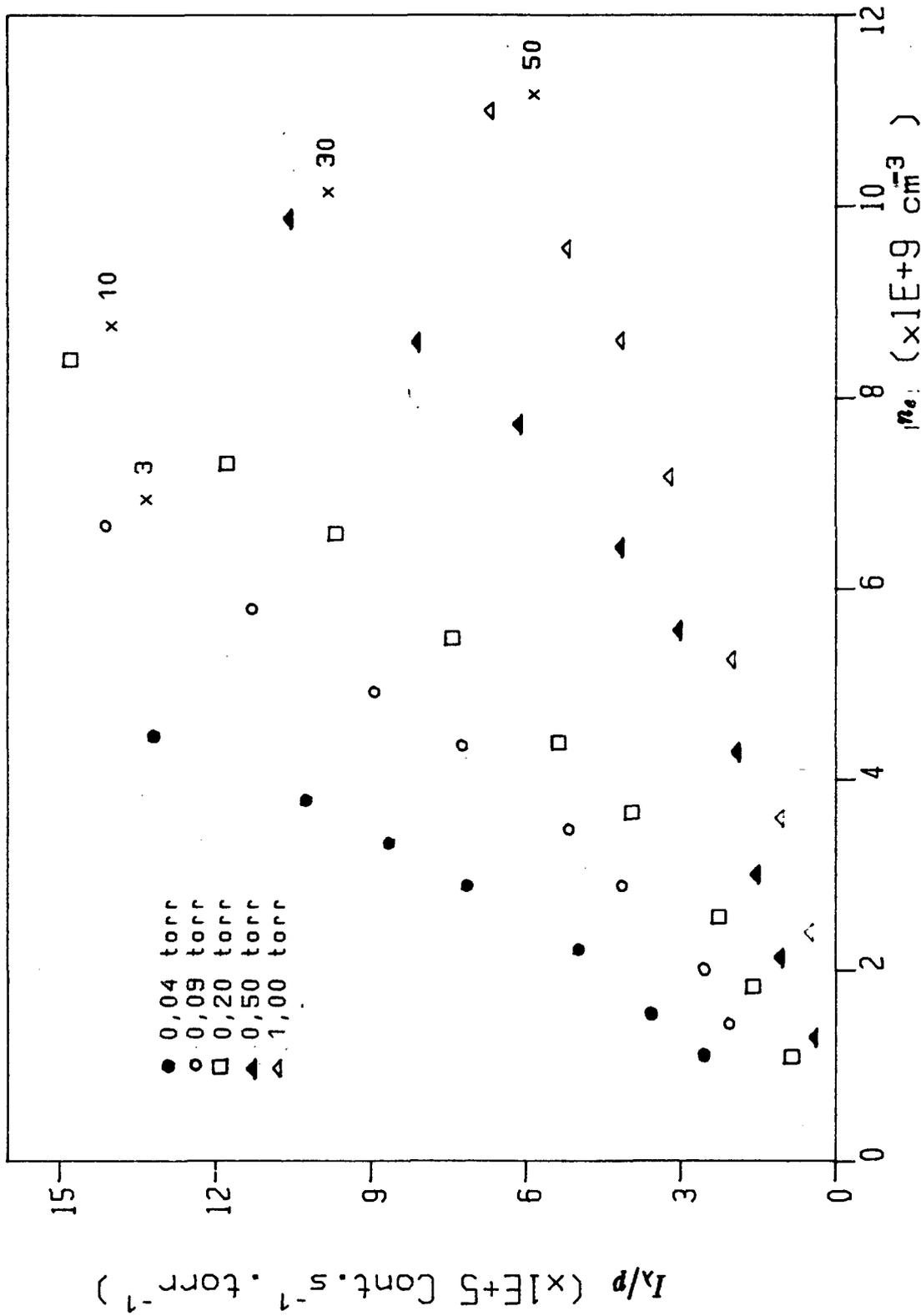


Figura II.12 - Variação de  $I\lambda/p$  em função de  $n_e$  da raia 6157 Å para diversas pressões.

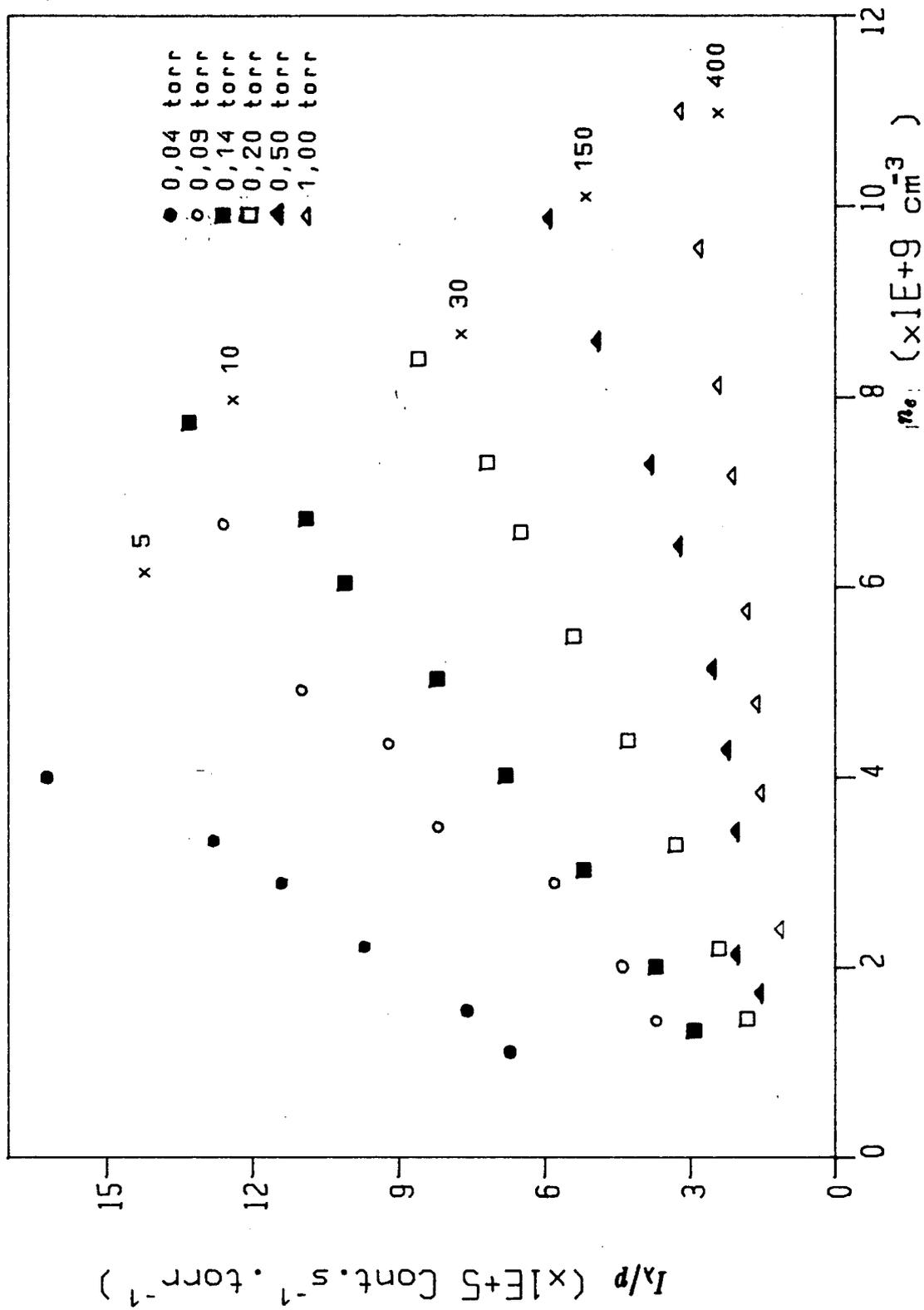


Figura II.13 - Variação de  $I_{\lambda}/p$  em função de  $n_e$  para a banda 5632 A (1- sistema negativo) para diversas pressões.

## 2.6 INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

O modelo cinético é desenvolvido levando-se em conta os principais processos reacionais das espécies  $O$  e  $O_2^+$ . Para tal, é realizada uma comparação entre os coeficientes de reação e as concentrações das espécies nas condições limites da descarga, de modo a se obter um modelo simplificado que descreva os processos.

### 2.6.1 PRINCIPAIS REAÇÕES NUMA DESCARGA DE $O_2$

Numa descarga de oxigênio a baixa pressão ( $p < 10$  torr), existem mais de 140 reações das espécies de oxigênio entre si e com elétrons [29,43]. Destas, em torno de sessenta têm sido objeto de muitos estudos experimentais e teóricos [1,2,13-14,16,30,31] entre outros.

Como nosso trabalho tem por objetivo o estudo das espécies excitadas, somente as majoritárias  $O$ ,  $O_2$  e  $O_2^+$ , são para nós importantes. Desta forma selecionamos as reações envolvendo a formação e perda de cada uma destas espécies. De acordo com a literatura [29] em nossas condições experimentais ( $p$  de 0,04 a 2,00 torr e  $i$  de 0 a 50 mA), podemos considerar somente 13 reações principais cuja lista é mostrada na tabela II.1.

Como veremos mais tarde, estas reações podem ser ainda simplificadas, em particular para os processos de formação dos estados  $O(^5P)$  e  $O_2^+(b^4\Sigma_g^-)$ , os quais são formados principalmente por colisões eletrônicas (1 etapa e 2 etapas). A seguir passamos a descrever as equações de balanço cinético para cada uma das espécies.

TABELA II.1 - Reações consideradas em nosso modelo [29]

Reação	Limiar	Coefficientes de reação $K_i$ (cm <sup>3</sup> /s) $i \neq 2, 3, 12$
$e + O_2 \xrightarrow{K_1} 2O + e$		$6,173 \cdot 10^{-14} \left(\frac{E}{N}\right)^{2,27}$
$O + Parede \xrightarrow{K_2} \frac{1}{2} O_2$		$92 - 268 s^{-1}$
$O_2(^1\Delta) + Parede \xrightarrow{K_2'} O_2(X^3\Sigma_g^-)$		$0,1 s^{-1}$
$e + O_2 \xrightarrow{K_3} O_2(^1\Delta) + e$	0,98 eV	$1,0655 \cdot 10^{-10} \left(\frac{E}{N}\right)^{0,41}$
$O_2(^1\Delta) + e \xrightarrow{K_4} O_2 + e$		$1,864 \cdot 10^{-11} \left(\frac{E}{N}\right)^{1,4}$
$e + O_2 \xrightarrow{K_5} O_2^+ + 2e$	12,07 eV	$1,3 \cdot 10^{-28} \left(\frac{E}{N}\right)^{8,7}$
$O_2^+ + e \xrightarrow{K_6} 2O$		$2,1 \cdot 10^{-7} \left(\frac{300}{T}\right)^{0,7}$
$e + O_2 \xrightarrow{K_7} O^- + O$	4,3 eV	$7,6515 \cdot 10^{-13} \left(\frac{E}{N}\right)^{0,85}$
$O^- + O \xrightarrow{K_8} O_2 + e$		$1,4 \cdot 10^{-10}$
$O^- + O_2(^1\Delta) \xrightarrow{K_9} O_3 + e$		$3 \cdot 10^{-10}$
$e + O_3 \xrightarrow{K_{10}} O_2 + O + e$		$K_{10} = \lambda K_1 \quad \text{com } \lambda = 7,4$
$O_3 + O \xrightarrow{K_{11}} O_2 + O_2(^1\Delta)$		$K_{11} = 10^{-11} \exp\left(\frac{-2300}{T}\right)$
$O + 2O_2 \xrightarrow{K_{12}} O_3 + O_2$		$K_{12} = 6,4 \cdot 10^{-35} \exp\left(\frac{663}{T}\right)$ (cm <sup>6</sup> /s)

$$T = T_0(I) \left(\frac{E}{N}\right)^a \quad \text{com } T_0(I) = 742,5 I^b \text{ (mA)} \quad a = -0,49 \quad e \quad b = 0,410$$

## 2.6.2 EQUAÇÕES DE BALANÇO

No estado estacionário, a concentração das partículas resulta do balanço entre a produção e perda das mesmas. As partículas são produzidas e destruídas por processos de colisões mútuas, além da difusão que determina os processos de perda por recombinação nas paredes do tubo.

Das reações listadas na tabela II.1, podemos escrever para cada espécie "j" uma equação diferencial em função do tempo que se traduz no balanço da espécie "j", seja

$$\frac{dN_j}{dt} + \nabla \cdot (N_j \cdot v_j) = \text{GANHOS} - \text{PERDAS} \quad (5)$$

onde  $dN_j/dt$  é a variação do número de partículas no tempo,  $\nabla \cdot (N_j \cdot v_j)$  representa a difusão das partículas para as paredes do tubo e no lado direito da equação (5) são os ganhos e perdas das partículas por colisões. Deste modo, podemos escrever para cada espécie "j" as equações abaixo, sendo os  $k_i$  coeficientes de reações e  $D_a$  a difusão ambipolar.

$$\frac{dn_e}{dt} = k_5[O_2]n_e + k_8[O][O^-] + k_9[O^-][O_2(^1\Delta)] - k_6[O_2^+]n_e - k_7[O_2]n_e - n_e D_{a^-} / \Lambda^2$$

$$\frac{d[O^-]}{dt} = k_7[O_2]n_e - k_8[O][O^-] - k_9[O^-][O_2(^1\Delta)] - [O^-]D_{a^-} / \Lambda^2$$

$$\frac{d[O_2^+]}{dt} = k_5[O_2]n_e - k_6[O_2^+]n_e - [O_2^+]D_{a^+} / \Lambda^2$$

$$\frac{d[O_2(^1\Delta)]}{dt} = k_3[O_2]n_e + k_{11}[O_3][O] - k_2[O_2(^1\Delta)] - k_4[O_2(^1\Delta)]n_e - k_9[O_2(^1\Delta)][O^-]$$

$$\begin{aligned}\frac{d[O]}{dt} &= 2k_1[O_2]n_e + 2k_6[O_2^+]n_e + k_7[O_2]n_e + K_{10}[O_3]n_e \\ &\quad - \frac{k_2[O]}{2} - k_8[O][O^-] - k_{11}[O_3][O] - k_{12}[O][O_2]^2 \\ \frac{d[O_3]}{dt} &= k_9[O^-][O_2(^1\Delta)] + k_{12}[O][O_2]^2 - k_{10}[O_3]n_e - k_{11}[O][O_3]\end{aligned}$$

$$O_2X(^3\Sigma_g^-) = O_2$$

$$\begin{aligned}\frac{d[O_2]}{dt} &= k_2'[O_2(^1\Delta)] + \frac{k_2[O]}{2} + k_4[O_2(^1\Delta)]n_e + k_8[O][O^-] \\ &\quad + k_{10}[O_3]n_e + k_{11}[O][O_3] - 2k_1[O_2]n_e - k_3[O_2]n_e \\ &\quad - k_5[O_2]n_e - k_7[O_2]n_e - k_{12}[O][O_2]^2\end{aligned}$$

No caso estacionário em questão  $dN_j/dt = 0$ , temos:

$$n_e = \frac{k_8[O][O^-] + k_9[O^-][O_2(^1\Delta)]}{[O_2](k_7 - k_5) + k_6[O_2^+] + D_e/\Lambda^2} \quad (6)$$

$$[O^-] = \frac{k_7[O_2]n_e}{k_8[O] + k_9[O_2(^1\Delta)] + D_-/\Lambda^2} \quad (7)$$

$$[O_2^+] = \frac{k_5[O_2]n_e}{k_6n_e + D_+/\Lambda^2} \quad (8)$$

$$[O_2(^1\Delta)] = \frac{k_3[O_2]n_e + k_{11}[O_3][O]}{k_2' + k_4n_e + k_9[O^-]} \quad (9)$$

$$[O] = \frac{[O_2]n_e(2k_1 + k_7) + 2k_6[O_2^+]n_e + k_{10}[O_3]n_e}{k_2/2 + k_8[O^-] + k_{11}[O_3] + k_{12}[O_2]^2} \quad (10)$$

$$[O_3] = \frac{k_9[O^-][O_2(^1\Delta)] + k_{12}[O][O_2]^2}{k_{10}n_e + k_{11}[O]} \quad (11)$$

$$[O_2] = \frac{[O_2(^1\Delta)](k_2' + k_4 n_e) + k_2[O]/2 + k_8[O][O^-] + k_{10}[O_3]n_e}{n_e(2k_1 + k_3 + k_5 + k_7) + k_{12}[O][O_2]} \quad (12)$$

De acordo com a literatura [29] e em nossas condições experimentais podemos fazer a simplificação que segue comparando os termos entre si.

Nas condições experimentais seguintes:

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

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

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

$$p \sim 1,4 \text{ torr}$$

e levando em conta as concentrações medidas por Panafieu [29] para as diferentes espécies, as equações (6-12) podem ser reduzidas a:

$$n_e = \frac{k_8[O][O^-] + k_9[O^-][O_2(^1\Delta)]}{k_7[O_2]} \quad (13)$$

$$[O^-] = \frac{k_7[O_2]n_e}{k_8[O] + k_9[O_2(^1\Delta)]} \quad (14)$$

$$[O_2^+] = \frac{k_8[O_2]}{k_6} \quad (15)$$

$$[O_2(^1\Delta)] = \frac{k_3[O_2]}{k_4} \quad (16)$$

$$[O] = \frac{2[O_2](2k_1 + k_7)n_e}{k_2} \quad (17)$$

$$[O_3] = \frac{k_9[O^-][O_2(^1\Delta)]}{k_{10}n_e + k_{11}[O]} \quad (18)$$

$$[O_2] = \frac{k_2[O]}{2n_e(2k_1 + k_3)} \quad (19)$$

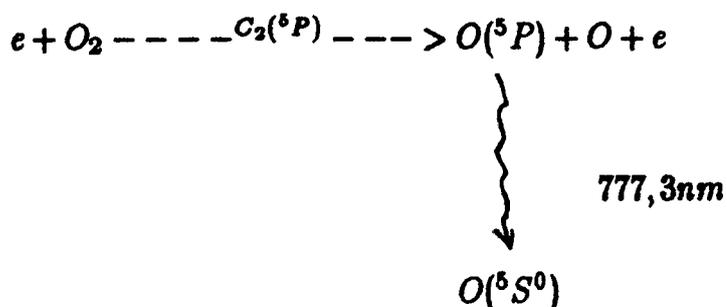
### 2.6.3 COEFICIENTES DE EXCITAÇÃO DO $O(^5P)$ E $O(^4\Sigma^-_g)$

A interpretação das curvas de intensidade  $I_\lambda$  como função da densidade eletrônica  $n_e$ , pode ser feita através de um modelo que considere as diferentes equações de formação das espécies neutras bem como a dependência dos coeficientes de excitação em função de  $E/N$ . Além disto supomos que a formação de cada estado excitado possa ocorrer em uma e/ou duas etapas.

#### 2.6.3.1 FORMAÇÃO E CINÉTICA DO ESTADO $O(^5P)$

O estado  $O(^5P)$ , radiativo, está situado a 10,8 eV do fundamental. A transição  $O(^5P) \rightarrow O(^5S)$  emite uma radiação de comprimento de onda 777,3 nm, com uma forte probabilidade de transição ( $A = 0,34 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ ).

Numa primeira aproximação vamos considerar que ele é formado por impacto eletrônico direto (figura II.14), por uma reação de dissociação e excitação.



Logo a taxa de excitação do estado  $O(^5P)$ , considerando que as perdas por difusão e colisão com elétrons ou neutros são desprezíveis frente a perda por emissão radiativa, pode ser



escrita como:

$$\frac{d[O(^5P)]}{dt} = C_2(^5P)[O_2]n_e - \frac{[O(^5P)]}{\tau} \quad (20)$$

onde  $\tau$  é o tempo de vida do estado  $O(^5P)$ .

Em condições estacionárias  $d/dt = 0$ , temos:

$$[O(^5P)] = \tau C_2(^5P)[O_2]n_e \quad (21)$$

Como  $C_2(^5P)$  deve ser uma função de  $E/N$ , podemos escrever

$$C_2(^5P) = C_2 \left( \frac{E}{N} \right)^{\beta'} \quad (22)$$

sendo  $\beta'$  uma constante a ser determinada.

Sabendo que a intensidade  $I_\lambda$  de uma raia é proporcional a população do estado excitado ( $N$ ), e a probabilidade de transição ( $A$ ),  $I_\lambda = A[O(^5P)]$  (em número de fótons por segundo). Logo, introduzindo as equações 21 e 22 temos:

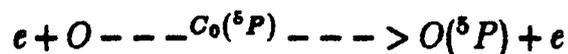
$$I_\lambda = c^{te} [O_2] n_e \left( \frac{E}{N} \right)^{\beta'} \quad (23)$$

Além disto, podemos supor que  $[O_2]$  é aproximadamente constante para uma determinada pressão já que  $[O_2] \ll [O]$  para o nosso intervalo de corrente e que a temperatura do gás não muda significativamente na faixa de densidade eletrônica considerada. Deste modo, podemos escrever finalmente:

$$I_\lambda = C^{te} p n_e \left( \frac{E}{N} \right)^{\beta'} \quad (24)$$

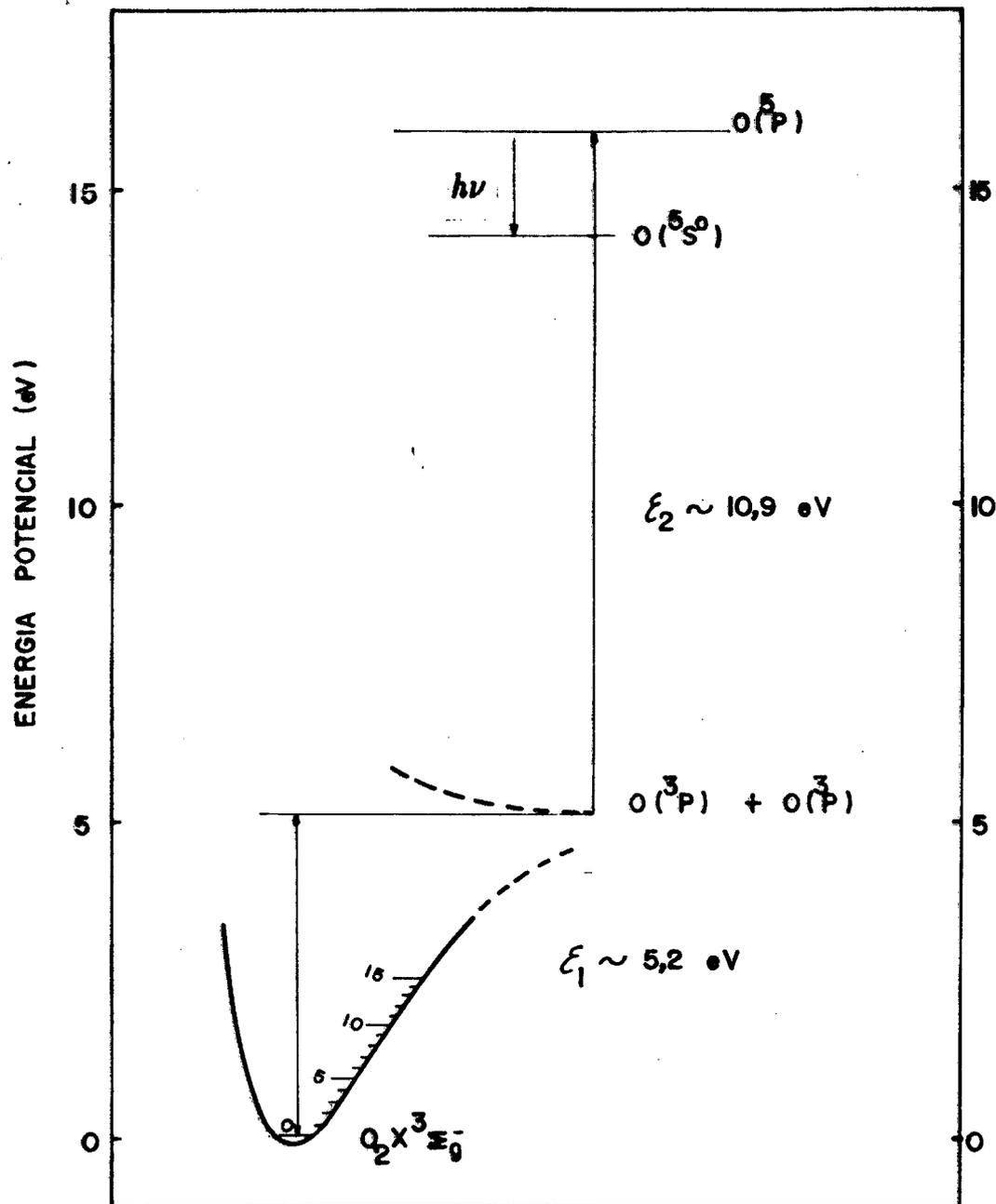
Considerando a equação (24) onde a intensidade  $I_\lambda$  é proporcional a densidade eletrônica  $n_e$ , e observando a figura II.10 onde temos os gráficos de  $I_\lambda/p$  em função de  $n_e$  podemos concluir que este processo só é preponderante a baixas pressões onde temos aproximadamente uma variação linear e portanto podemos concluir que o modelo considerado de excitação por impacto direto deve ser o principal para pressões menores que 0,09 torr. A medida que a pressão aumenta, a intensidade desvia-se mais e mais da linearidade como função de  $n_e$ , o que indica que o processo de excitação em duas etapas começa a contribuir significativamente na excitação do estado considerado.

A excitação em duas etapas passa em principio pela dissociação do oxigênio, seguido da excitação (figura II.15). Mesmo admitindo  $[O] \ll [O_2]$ , um número muito maior de elétrons tem energia suficiente para excitar o oxigênio atômico no nível  $^5P$  já que a energia necessária neste processo é 10,9 eV em vez de 16,1 eV na excitação por impacto direto. Esquemáticamente podemos escrever:



777,3nm

Neste caso a equação de balanço pode ser expressa por:



5  
 Figura II.15 - Formação do estado O( P) em duas etapas.

$$\frac{d[O(^5P)]}{dt} = C_0(^5P)n_e[O] - \frac{[O(^5P)]}{\tau} \quad (25)$$

onde estamos considerando que a formação do  $O(^5P)$  é realizada a partir do oxigênio atômico fundamental. Fazendo a mesma hipótese anterior com respeito ao coeficiente de excitação temos:

$$I_\lambda = C^{te}[O]n_e\left(\frac{E}{N}\right)^{\beta''} \quad (26)$$

De acordo com a equação (17) e com dados da literatura [29], para uma dada pressão  $p$ , a concentração de oxigênio é proporcional à densidade eletrônica. Então podemos escrever:

$$I_\lambda = c^{te}n_e^2\left(\frac{E}{N}\right)^{\beta''} \quad (27)$$

Portanto, a medida que a pressão aumenta, a formação do estado  $O(^5P)$  pode ser visto como um processo no qual temos contribuições importantes tanto do processo direto como em duas etapas.

Logo uma descrição completa da formação do estado  $O(^5P)$  deve levar em conta os dois mecanismos como pode ser observado na figura II.15. Tal fato está de acordo com observações de Dreyfus et al [6] e Walkup et al [7]. Deste modo, a expressão final para a intensidade pode ser escrita como:

$$I_\lambda = c^{te}\left[an_e\left(\frac{E}{N}\right)^{\beta'} + bn_e^2\left(\frac{E}{N}\right)^{\beta''}\right] \quad (28)$$

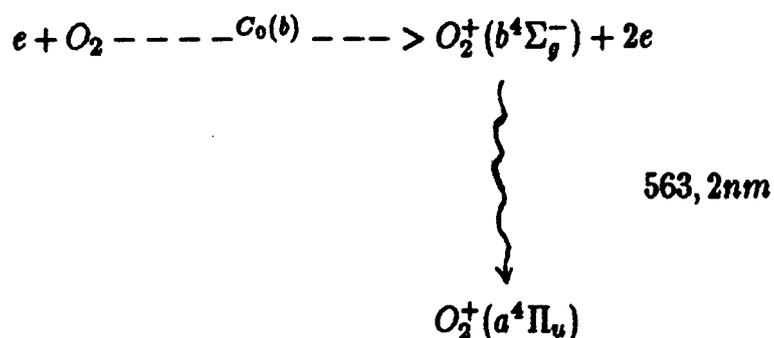
onde  $a$  e  $b$  são constantes que relacionam a contribuição de cada processo e  $\beta'$  e  $\beta''$  são coeficientes que podem ser determinados a

partir da f.d.e. e das respectivas secções eficazes para os processos. Uma descrição semelhante pode ser feita para as demais raias.

### 6.3.2 FORMAÇÃO E CINÉTICA DO ESTADO $O_2^+(b^4\Sigma_g^-)$

O estado  $O_2^+(b^4\Sigma_g^-)$ , radiativo, está a 18,2 eV do fundamental. O tempo de vida deste estado é de  $1,1 \times 10^{-6}$  s e a transição para o estado  $O_2^+(a^4\Pi_u)$  é chamada de primeiro sistema negativo (figura II.16). As emissões situam-se no intervalo de comprimento de onda entre 5000 - 6500 Å, sendo que a banda mais intensa é a 1-0 [48,49] cujo comprimento de onda é de 563 nm. No estudo da formação deste estado, as considerações e hipóteses são as mesmas que para os estados atômicos.

Portanto, para o processo em uma etapa temos:



Logo a taxa de formação do estado  $O_2^+(b^4\Sigma_g^-)$  é expressa por:

$$\frac{d[O_2^+(b^4\Sigma_g^-)]}{dt} = C_0(b)[O_2]n_e - \frac{[O_2^+(b^4\Sigma_g^-)]}{\tau} \quad (29)$$

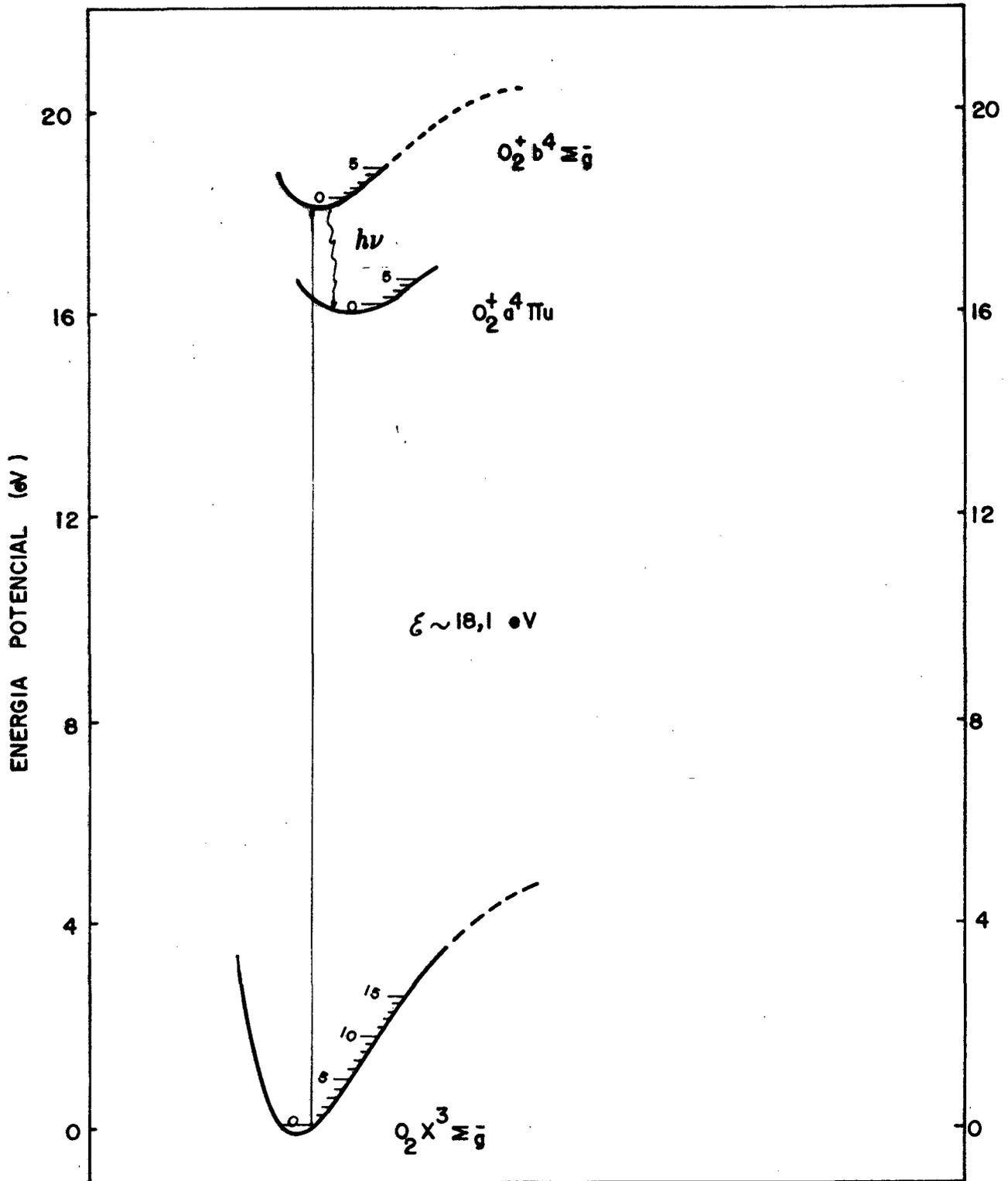


Figura II.16 - Formação do  $O_2^{+*}$  por impacto eletrônico direto.

Para a condição estacionária, temos:

$$[O_2^+(b^4\Sigma_g^-)] = \tau C_0(b)[O_2]n_e \quad (30)$$

seja

$$I_{\lambda+} = c^{te}[O_2]n_e\left(\frac{E}{N}\right)^{\gamma'} \quad (31)$$

e  $[O_2] \propto p^*$ , sendo

$$p^* = \frac{273}{T} p$$

onde  $p$  é a pressão do gás (em torr) e  $T$  a sua temperatura (em K).

Deste modo, podemos escrever:

$$I_{\lambda+} = C^{te} p^* n_e \left(\frac{E}{N}\right)^{\gamma'} \quad (32)$$

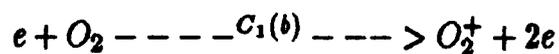
onde  $\gamma'$  é uma constante.

Por outro lado se admitirmos que o processo de formação do

estado  $O_2^+(b^4\Sigma_g^-)$  é em duas etapas, ou seja, por impacto

eletrônico formando  $O_2^+$  no estado fundamental seguido de outra

colisão eletrônica (figura II.17), temos:



seguido da reação

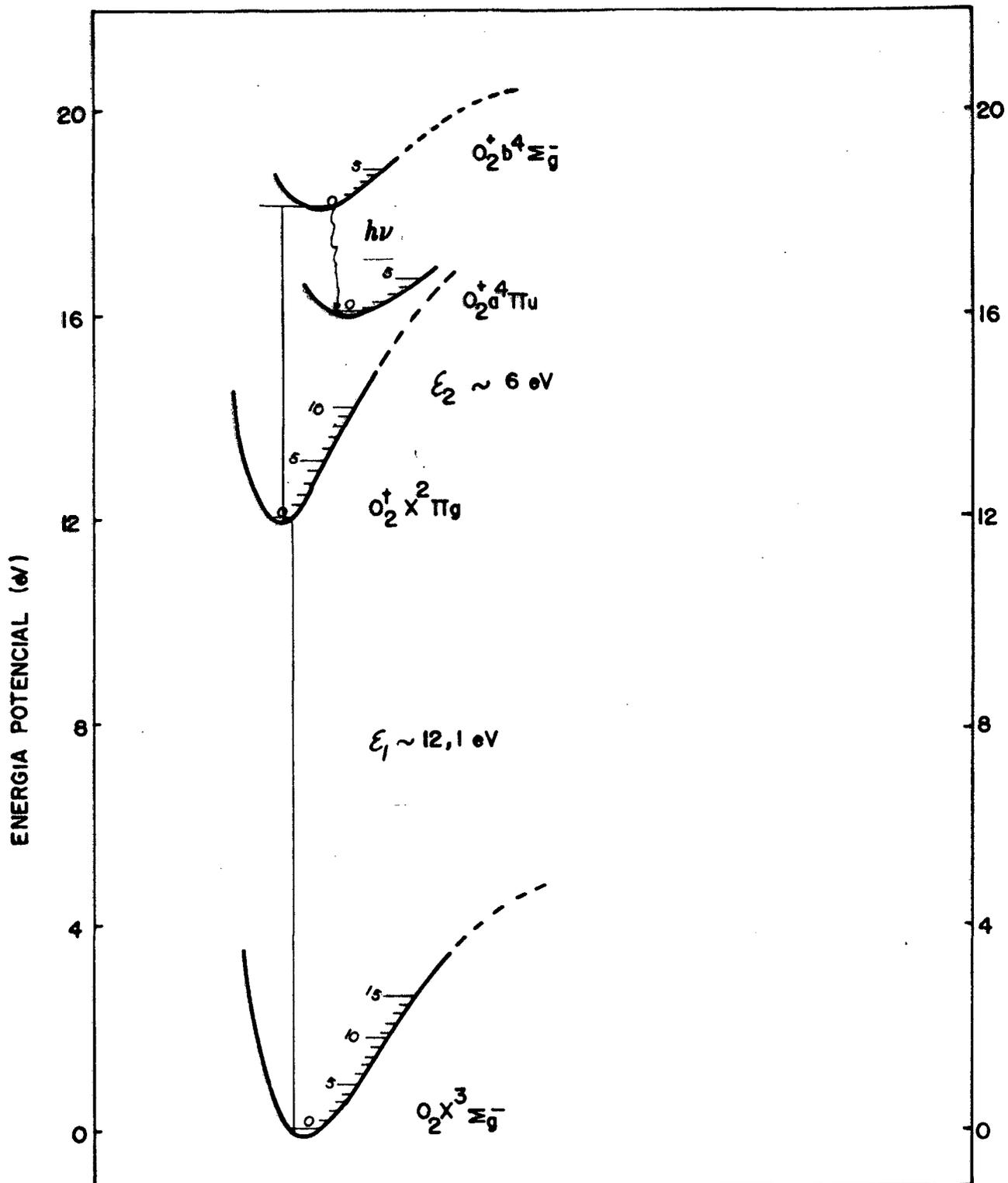
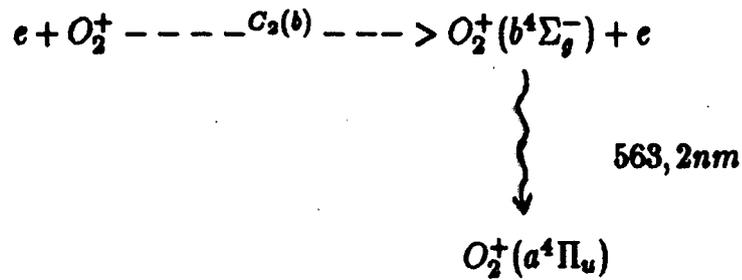


Figura II.17 - Formação do  $O_2^{+*}$  em duas etapas.



A equação de balanço pode ser escrita então:

$$\frac{d[O_2^+(b^4\Sigma_g^-)]}{dt} = C_2(b)n_e[O_2^+] - \frac{[O_2^+(b^4\Sigma_g^-)]}{\tau} \quad (33)$$

para o estado estacionário temos

$$[O_2^+(b^4\Sigma_g^-)] = \tau C_2(b)n_e[O_2^+] \quad (34)$$

resultando para a intensidade  $I_{\lambda+}$

$$I_{\lambda+} = C^{te}[O_2^+]n_e\left(\frac{E}{N}\right)\tau'' \quad (35)$$

A priori, não podemos no caso do oxigênio considerar  $O_2^+ = n_e$ , devido a presença de ions negativos. De fato, a condição de neutralidade para este tipo de descarga é expressa por:

$$n_e + O^- = O_2^+$$

Tal fato é confirmado por cálculos recentes realizados por Ferreira et al [10]. Porém, para uma pressão fixa, os resultados

mostram que a proporcionalidade ( $O_2^+ \propto n_e$ ) pode ser utilizada numa primeira aproximação. Logo escrevemos:

$$I_{\lambda+} = C^{\lambda e} p^+ n_e^2 \left(\frac{E}{N}\right)^{\gamma''} \quad (36)$$

Deste modo, podemos expressar a intensidade de uma banda iônica por:

$$I_{\lambda+} = C^{\lambda e} \left[ a' n_e \left(\frac{E}{N}\right)^{\gamma'} + b' n_e^2 \left(\frac{E}{N}\right)^{\gamma''} \right] \quad (37)$$

sendo  $a'$  e  $b'$  a contribuição dos processos em uma e em duas etapas respectivamente e  $\gamma'$  e  $\gamma''$  são coeficientes que podem ser determinados a partir da f.d.e e dos respectivos secções eficazes para os processos.

## 2.7 PERFIS RADIAIS

Um resultado importante consiste na determinação dos perfis radiais de raias e bandas na descarga d.c. Tais perfis fornecem indicações sobre os perfis de densidade eletrônica e iônica que podem de certa forma, testar os modelos teóricos existentes [10,11]. Porém em nosso caso, somente a 0,04 torr e para a raia 777,3 nm (a mais intensa) esta medida foi possível devido a fraca intensidade do sinal obtido após colimação. Este resultado é mostrado na figura II.18. Nesta figura, superpomos, a titulo de comparação os resultados obtidos por J.B. Thompson [28,34] para o perfil de densidade eletrônica. É evidente que o perfil "plano" de " $n_e$ " está de acordo com o perfil de intensidade obtido num

tubo de 5 cm de raio à mesma pressão. Mas nossos resultados servem apenas como indicação, pois os tubos possuem raios muito diferentes. Medidas, melhorando o sistema de modo a obter maiores intensidades e conseqüentemente possibilitando a obtenção de resultados à pressões superiores devem ser feitas. Tais medidas possibilitarão uma comparação mais precisa com o modelo recente proposto por Ferreira et al [9] para estes perfis.

Este perfil plano deve estar ligado a presença de ions negativos. De fato, no interior da descarga, em cada posição radial devemos ter um equilíbrio entre captura de elétrons pelos átomos de oxigênio e o desligamento e difusão que estão intimamente ligados a pressão e a presença de oxigênio  $O_2(^1\Delta)$  na descarga [10].

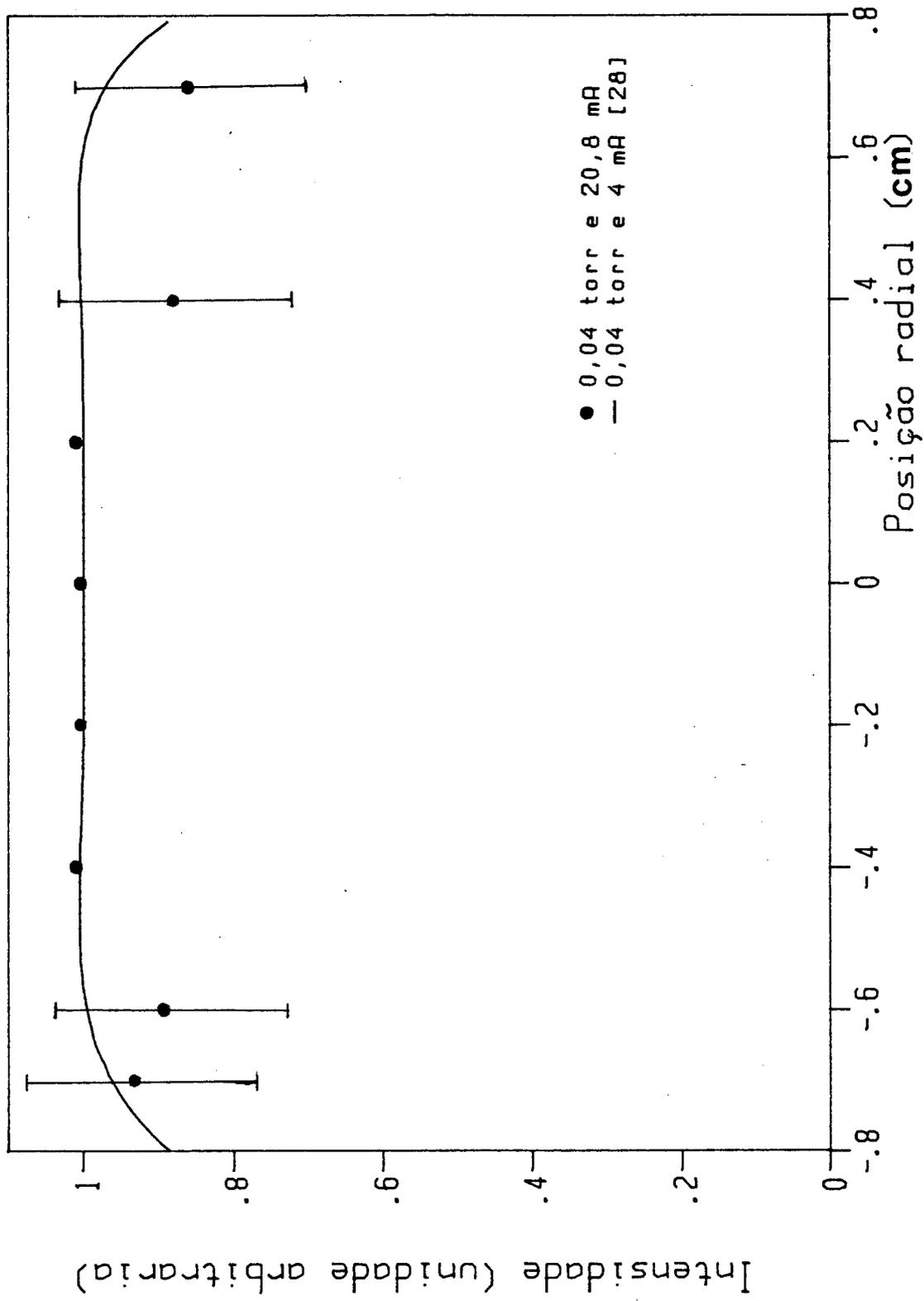
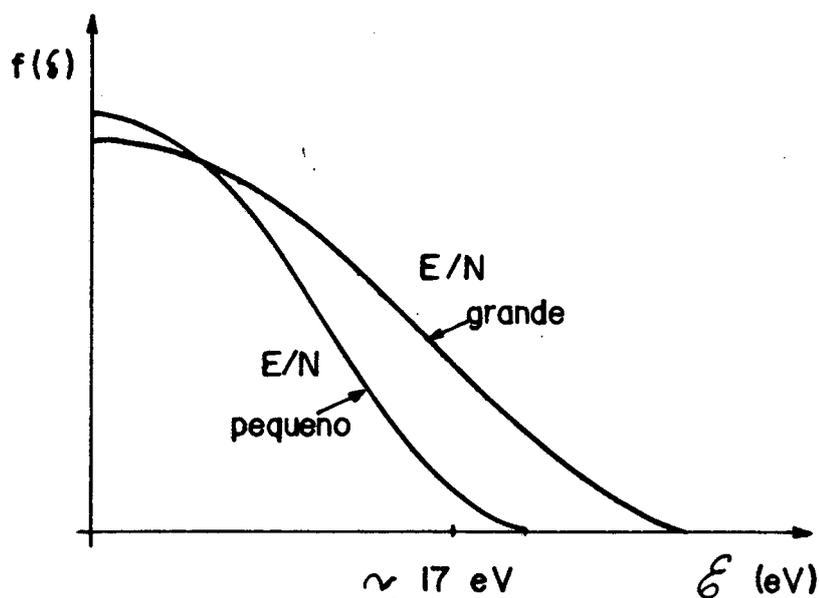


Figura II.18 - Perfil radial de intensidade da raia 7773 Å

## 2.8 DISCUSSÃO

A formação preponderante dos estados  $O(^5P)$  e  $O(^4\Sigma^-_g)$  por impacto direto a baixas pressões ( $< 0.09$  torr) era esperada. Tal fato se deve ao aumento da densidade de elétrons de alta energia na cauda da função de distribuição a medida que a pressão decresce. Isto pode ser visto no esquema abaixo



Nestas condições pode-se interpretar a formação do estado  $O(^5P)$  através de uma excitação dissociativa do oxigênio molecular. A medida que a pressão aumenta, uma competição entre os processos diretos e em duas etapas começa a aparecer até que a pressões superiores a 1 torr, a excitação em duas etapas parece ser preponderante. Tal fato pode ser analisado através da curva  $I_\lambda/p \times n_0^2$  (Figura II.19). Pode-se observar que para a raia 777,3 nm as curvas são bastante próximas da linearidade o que evidencia a preponderância deste processo.

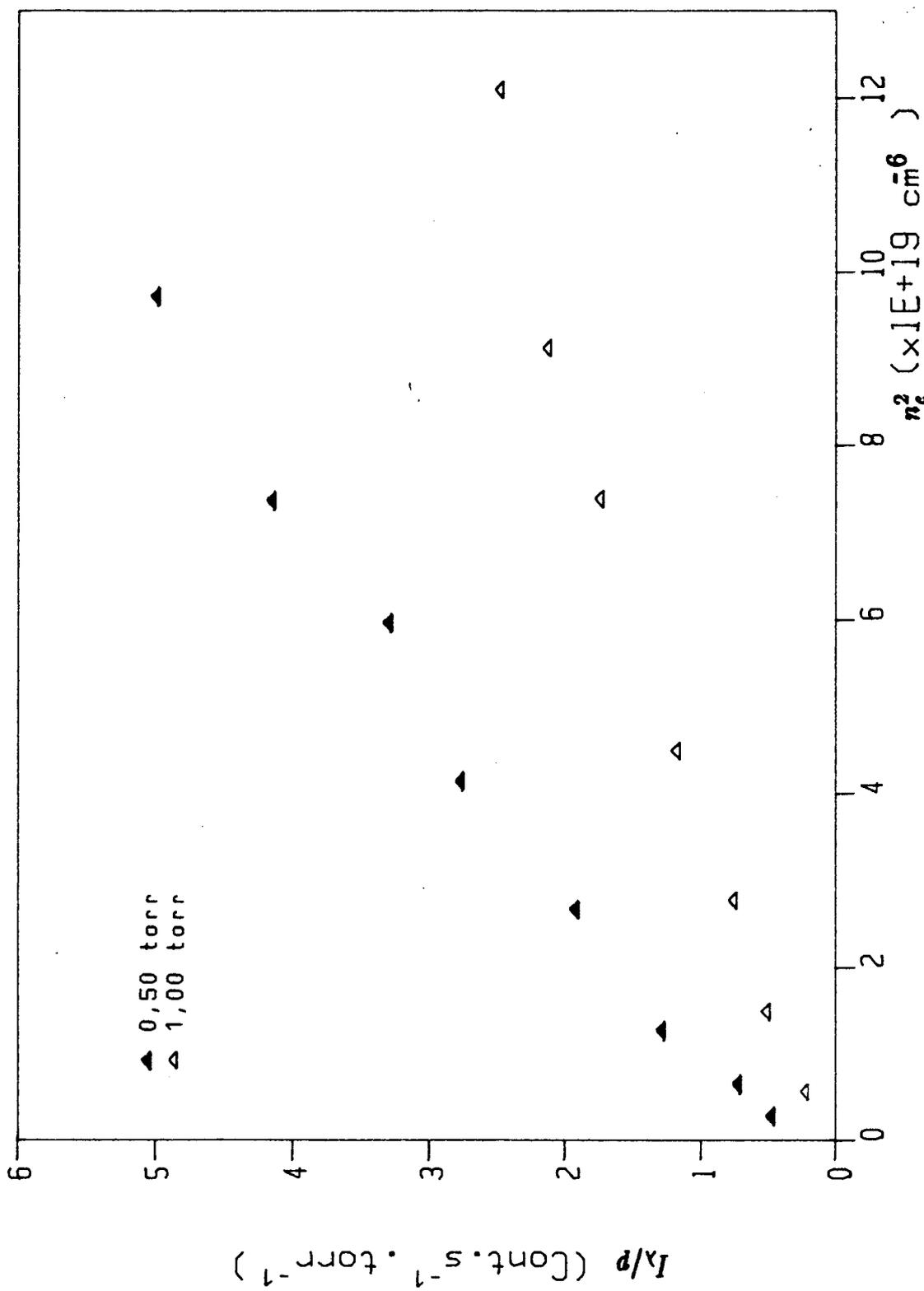


Figura II.19 - Variação de  $I_{\lambda}/p$  em função de  $n_e^2$ .

Tal fato, como já mencionado, está de acordo com as observações de Walkup et al [7] e de Dryfus et al [6]. Eles mostram que em geral ambos os mecanismos de excitação (direto e duas etapas) devem ser considerados, sendo que os demais são pouco significativos.

Como já salientado, o nosso modelo considera apenas os dois principais mecanismos de formação dos estados. Outros mecanismos podem também influenciar dentro de certas condições. Por exemplo, a recombinação a estados elevados como:  $e + D \rightarrow D^* + e$ , podem ocorrer já que os estados  $D(5P)$  e  $D(3D)$  são próximos ao limiar de ionização. Porém dentro de nossas condições, este processo parece desprezível.

Quanto ao perfil radial observado, vale salientar que somente a 0,04 torr foi possível a obtenção de resultados, visto que a intensidade do sinal obtido após colimação é muito fraca. A forma plana está coerente com modelos teóricos recentes (ver figura II.20) onde pode-se observar que mesmo a 0,2 torr o perfil calculado é mais plano que uma função de Bessel.

Segundo o modelo proposto por Ferreira et al [10], a medida que a pressão baixa este perfil deve se tornar ainda mais plano, coerente com nossos resultados. Logo, seria interessante melhorar o sistema de forma a obter medidas a pressões superiores de modo a testar o modelo cinético proposto por Ferreira et al.

Através de nossos resultados podemos avaliar, a baixa pressão e corrente, como varia o coeficiente de excitação em uma etapa da raia 777,3 nm como função do campo elétrico. Para tal, utilizamos os resultados da figura II.10 fixando-se uma densidade eletrônica baixa de tal modo que o segundo termo da equação (28) seja pequeno frente o primeiro. Se traçarmos  $I_\lambda/N$  como função de  $E/N$ , com  $n_e$  fixo, podemos obter uma relação

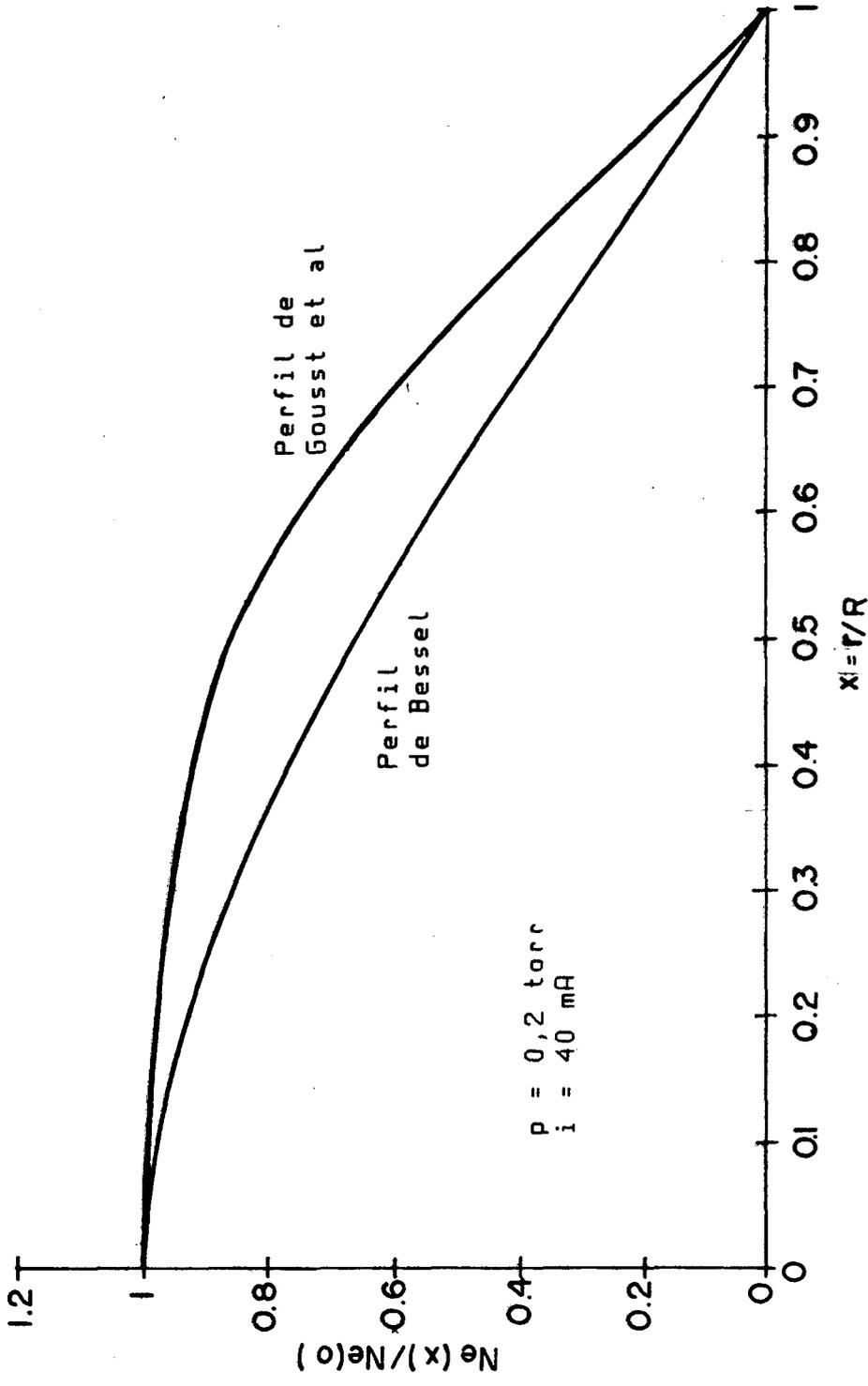


Figura II.20 - Perfil radial da densidade de elétrons calculado por Gousst et al [10] e o perfil de Bessel para a mesma condição na parede.

aproximada. Tal fato é mostrado na figura II.21. Vale salientar que este valor é simplesmente uma indicação desta variação, pois o intervalo usado de  $E/N$  não é suficientemente grande para se obter uma boa precisão. Cálculos usando-se a seção eficaz de excitação aliadas a função de distribuição nas diversas condições seriam interessantes de serem feitos de modo a testar este valor.

A alta pressão os dois processos não podem ser separados e curvas deste tipo perdem o significado.

No entanto, a baixa pressão e para uma densidade eletrônica fixa, podemos traçar em um papel log-log o gráfico de  $I_\lambda/N$  como função de  $E/N$  (figura II.21). Deste modo pode-se obter a relação entre estes parâmetros:

$$\beta' = \frac{\Delta \ln(I_\lambda/N)}{\Delta \ln(E/N)}$$

ou seja,  $\beta'$  é dado pela inclinação da reta da figura II.21. Em nosso caso encontramos  $\beta' \sim 3,0$ . Logo, da equação (28) podemos escrever:

$$I_\lambda = n_e(r)E(r)^3 \quad (38)$$

Este parâmetro  $\beta'$  será utilizado posteriormente na descarga HF, para interpretação dos perfis radiais de intensidade obtidos.

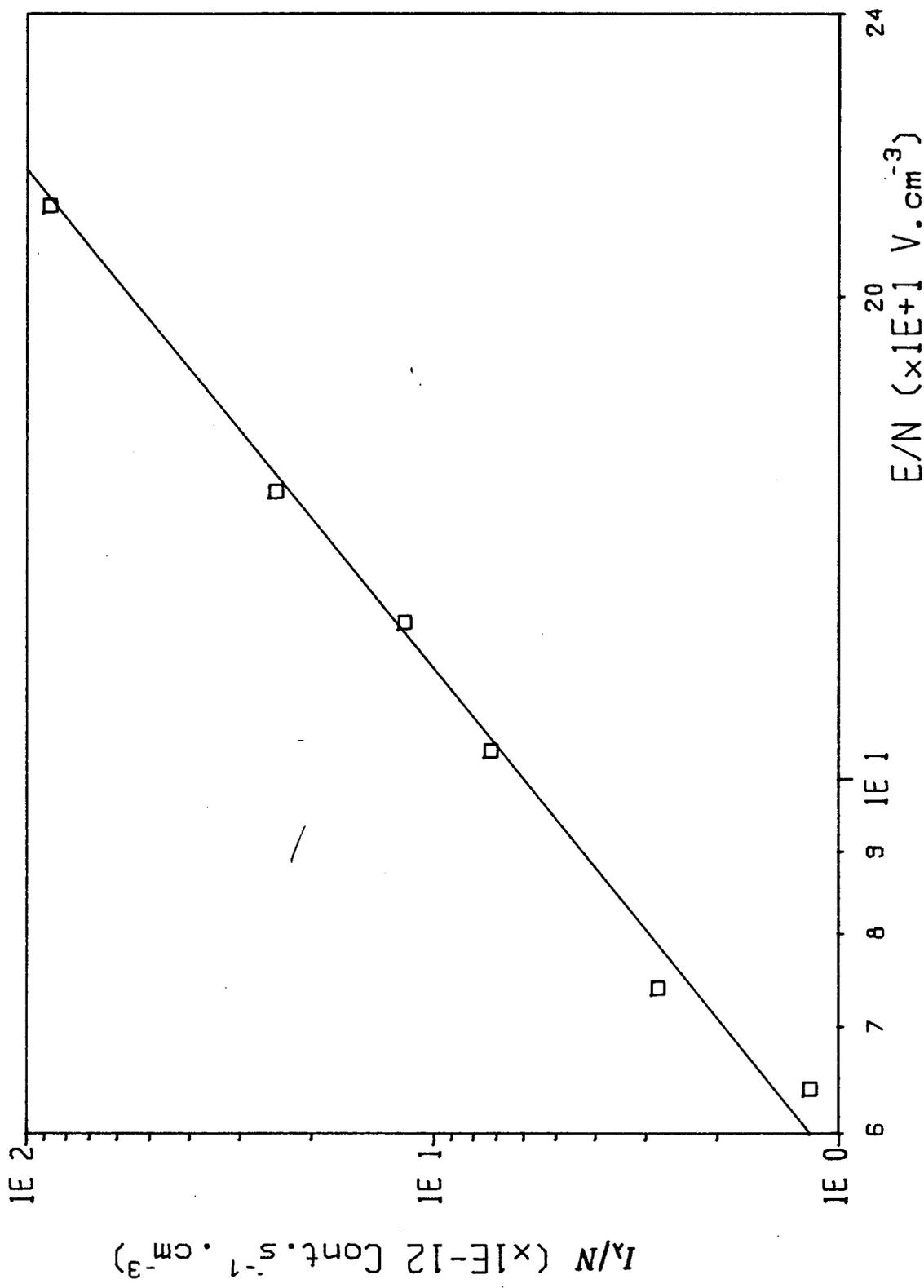


Figura II.21 - Variação de  $I_\lambda/N$  como função de  $E/N$ , para  $n_e = 3 \times 10^9$  cm<sup>-3</sup>.

## CAPITULO III

## DESCARGA DE ALTA FREQUENCIA (H.F)

## 3.1 INTRODUÇÃO

A produção de uma descarga por um gerador de alta frequência é um fenômeno bastante estudado há mais de duas décadas. Estas descargas, que recobrem todo o domínio de pressão das descargas d.c, apresentam numerosas vantagens sobre estas. Entre elas podemos citar: boa estabilidade, ausência de estrias, menos impurezas e possibilidade de trabalhar com gases corrosivos devido a ausência de eletrodos em contato com o plasma [43,50].

O princípio da descarga H.F está ligado a propagação de uma onda de superfície, que é um modo próprio do plasma. Isto faz com que ela não possa existir na sua ausência [43]. A geração deste tipo de plasma tem sido realizada nos últimos anos, principalmente usando-se um dispositivo denominado "surfatron" [50-57]. A eficiência e o fácil acoplamento entre a potência H.F e o plasma constituem-se em características fundamentais deste tipo de excitador [58-60].

Numerosos estudos têm sido realizados nestas descargas. Eles, abrangem desde estudos fundamentais em física molecular até aplicações em tratamento de superfícies, excitação laser e análise química. A falta de uma completa modelação é devida a variedade de estruturas de excitação e às dificuldades encontradas para se determinar simultaneamente as características elétricas do circuito e as da descarga [51,52]. Entretanto, o grande interesse em tais descargas tem motivado um elevado número de trabalhos [3,8,33,35,36,38-41,50-57] e conseqüentemente bom entendimento do seu comportamento.

### 3.2 DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

A montagem experimental apresentada na figura III.1 tem por finalidade estudar a influência da pressão do gás sobre o perfil radial de intensidade.

O plasma é gerado num tubo idêntico ao utilizado para estudos na descarga d.c. Um gerador HF de 1000 MHz e 100 W de potência foi utilizado para fornecer energia ao plasma. A fim de que o plasma não toque as janelas do tubo para evitar reflexões da onda em todas as pressões usadas (0,04 a 1,00 torr), uma potência de 20 W foi utilizada. Os perfis radiais de intensidade foram obtidos pelo mesmo sistema de aquisição descrito no capítulo II.

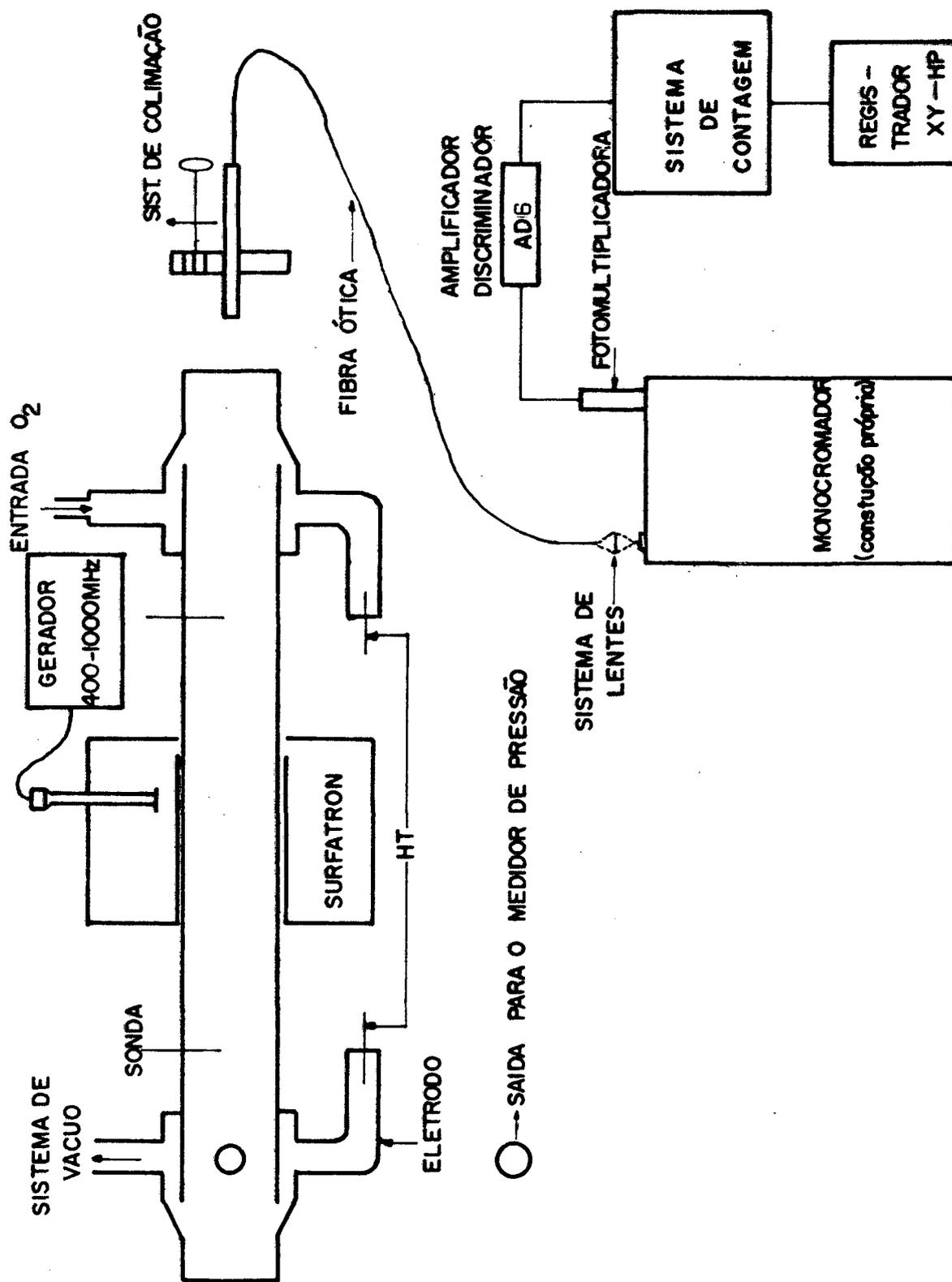


Figura III.1 - Dispositivo experimental.

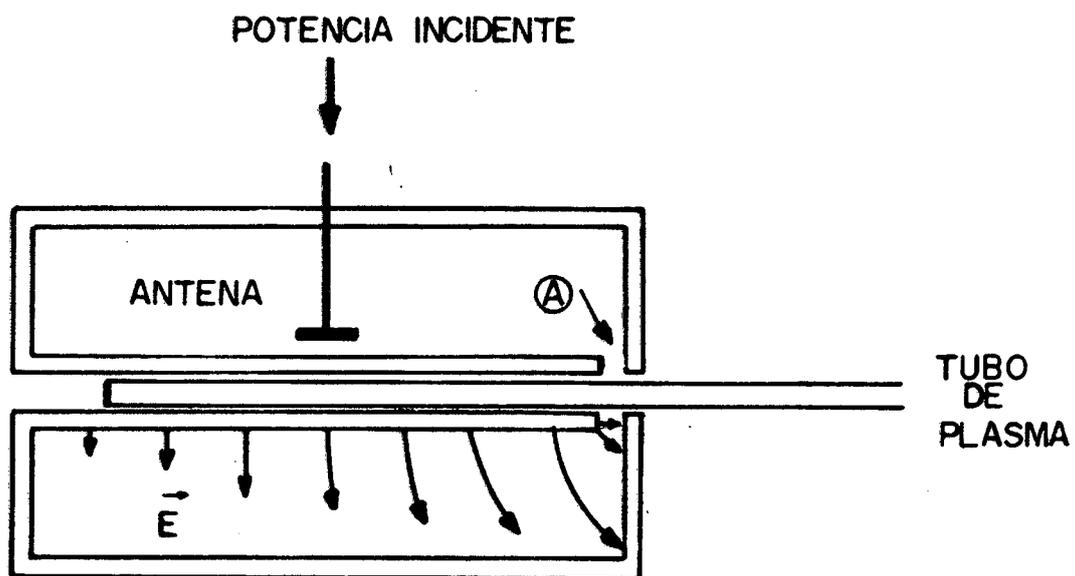
### 3.2.1 ESTRUTURA DE EXCITAÇÃO

A figura III.2 mostra a seção transversal do surfatron no plano axial. O dispositivo consiste de dois cilindros metálicos formando uma seção coaxial terminando por um curto circuito em uma das extremidades e por uma abertura circular variável entre o cilindro interno e a outra extremidade. A estrutura assim formada apresenta forma e simetria tal que o campo H.F que passa através da abertura pode excitar eficientemente as ondas de superfície com simetria azimutal ( $m = 0$ ). A variação da profundidade de inserção do acoplador bem como o tamanho da abertura afetam a impedância de entrada e a eficiência da surfatron. Experimentalmente é possível ajustar o surfatron de modo que a potência de entrada seja praticamente toda absorvida [58-60].

O princípio de funcionamento de uma descarga gerada por ondas de superfície está ligado a energia eletromagnética que pode manter um gás ionizado se seu campo elétrico for suficientemente grande para que a produção de pares elétron-ion compense as perdas sobre as paredes por difusão e recombinação. A propagação de uma onda de frequência  $f$  ao longo da coluna de plasma, só ocorrerá se a densidade eletrônica da coluna for superior a um valor crítico  $n_c$  expresso por [51-53]:

$$n_c = 1,245 \times 10^{-8} f^2 (1 + \epsilon_v)$$

Sendo satisfeita a condição de propagação, a onda transporta uma energia eletromagnética, gerando um plasma tal que  $n_e > n_c$ , permitindo sua propagação. Para  $n_e = n_c$ , o plasma é interrompido.



A = abertura  $\cong$  2 mm

Figura III.2 - Corte transversal do surfatron [52].

### 3.3 DESCRIÇÃO TEÓRICA

Para uma melhor compreensão da propagação de uma onda de superfície em uma coluna de plasma é necessário um estudo detalhado da curva de dispersão da onda e das grandezas físicas tais como os campos eletromagnéticos, energia, velocidades de fase e de grupo e a atenuação.

No nosso caso estamos interessados no modo de propagação mais simples, ou seja, o de simetria azimutal ( $m = 0$ ). A solução do problema consiste na resolução das equações de Maxwell nos diferentes meios, levando-se em conta as condições de contorno.

#### 3.3.1 MODELO DE PLASMA HOMOGENEO - EQUAÇÕES DE CAMPO

As equações de campo são obtidas, considerando que a constante dielétrica do plasma é:

$$\epsilon_p = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i_m \nu)}$$

onde  $\nu$  é a frequência efetiva elétron-neutro para transferência de quantidade de movimento,  $\omega$  a frequência da onda e  $\omega_p$  a frequência do plasma, expressa por:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0}}$$

$n_e$ ,  $m_e$ ,  $e$ , são respectivamente a densidade eletrônica, a massa e a carga do elétron e  $\epsilon_0$  é a permissividade do vácuo.

Além disso, de acordo com a referência [52], podemos fazer a hipótese que  $\nu^2 \ll \omega^2$  e que  $n_e$  é uniforme em função do raio, de modo que:

$$\epsilon_p = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$$

portanto  $\epsilon_p$  não é função de  $r$ . Esta hipótese não é verificada, mas como foi mostrado por Chaker et al [62] em descarga de  $D_2$ , a inhomogeneidade não altera significativamente os resultados.

A propagação da onda se faz seguindo o eixo longitudinal  $z$  do tubo de plasma, de modo que as grandezas que caracterizam a onda são escritas da forma:

$$\vec{A} = \vec{A}_0 e^{i_m(\omega t - Kz)}$$

onde  $K$  é um vetor de onda seguindo a direção do eixo  $z$  e é expresso por:

$$K = \beta + i_m \alpha$$

sendo  $\beta$  o número de onda ( $\beta = 2\pi/\lambda$ ), comprimento de onda de fase  $\alpha$  atenuação da onda e  $\omega$  é a frequência angular da onda ( $\omega = 2\pi f$ ).

Finalmente, se considerarmos que a simetria é cilíndrica e a velocidade de fase da onda é muito superior à velocidade de agitação térmica como é demonstrado nas referências [51,52,62,63], podemos obter as equações das componentes do campo eletromagnético nos diversos meios, plasma, dielétrico e ar (Figura III.3). Para tal, devemos aplicar as equações de Maxwell observando as hipóteses colocadas anteriormente, ou seja:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 0 \quad (1)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (2)$$

$$\vec{\nabla}_x \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (3)$$

$$\vec{\nabla}_x \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (4)$$

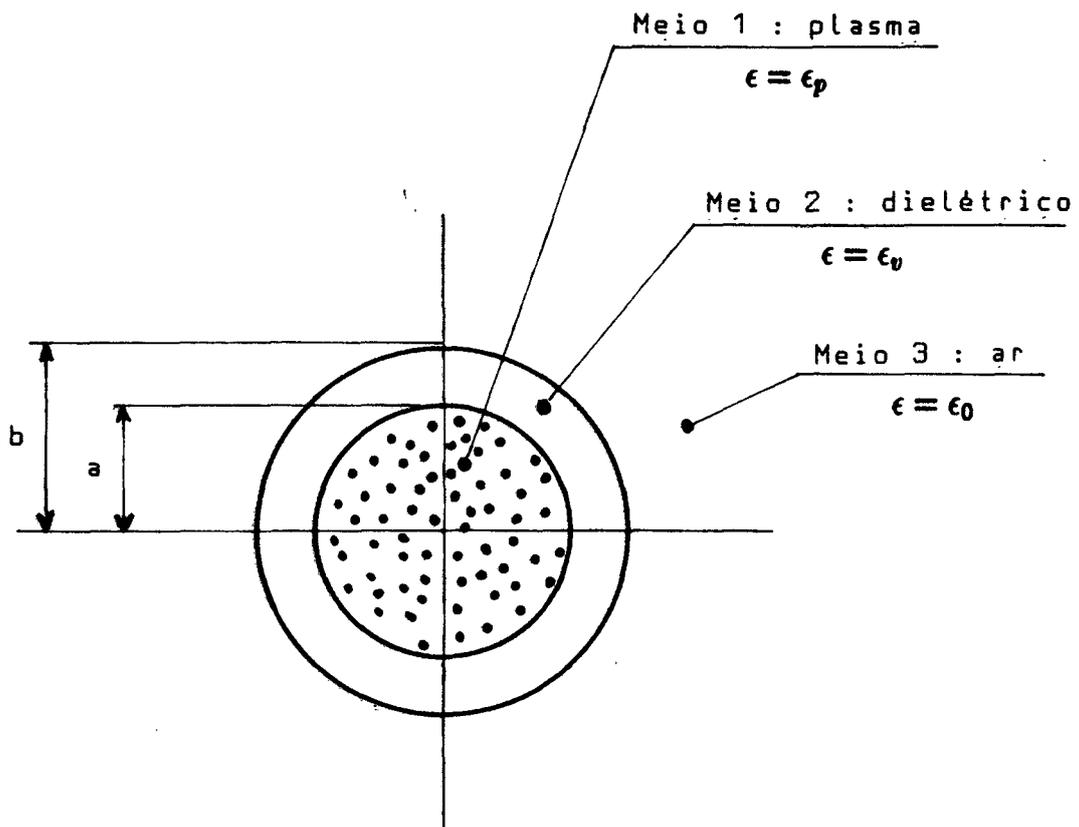


Figura III.3 - Geometria da estrutura utilizada.

e as relações de constituição do meio são:

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} \quad (5)$$

$$\vec{D} = \epsilon_p \vec{E} \quad (6)$$

Supondo uma variação das grandezas eletromagnéticas em  $e^{im\omega t}$  e utilizando as relações (5) e (6), obtemos:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0 \quad (7)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{H} = 0 \quad (8)$$

$$\vec{\nabla}_x \vec{E} = -i_m \omega \mu_0 \vec{H} \quad (9)$$

$$\vec{\nabla}_x \vec{H} = i_m \omega \epsilon_p \vec{E} \quad (10)$$

As equações (9) e (10) regem o campo eletromagnético num meio linear homogêneo no qual a densidade de carga é nula.

Por simetria, podemos para efeito de simplificação, decompor os campos, em longitudinais e transversais considerando que a propagação se faz ao longo do eixo  $z$  do tubo, caracterizado por um vetor unitário  $\vec{i}_z$ , de modo que:

$$\vec{E} = \vec{E}_T + \vec{i}_z E_z \quad (11)$$

$$\vec{H} = \vec{H}_T + \vec{i}_z H_z \quad (12)$$

e

$$\vec{\nabla} = \vec{\nabla}_T + \vec{i}_z \frac{\partial}{\partial z} \quad (13)$$

Fazendo a projeção das equações (7) a (10) sobre o eixo  $oz$  e sobre um plano perpendicular a  $oz$  para uma variação das grandezas eletromagnéticas em  $e^{-im\beta z}$ , e em seguida combinando estas equações, obtemos as equações de propagação dos campos:

$$\nabla_T^2 H_z + P^2 H_z = 0 \quad (14)$$

$$\nabla_T^2 E_z + P^2 E_z = 0 \quad (15)$$

$$\vec{E}_T = -\frac{im\beta}{P^2} \vec{\nabla}_T E_z + \frac{im\omega\mu_0}{P^2} [\vec{i}_z \times \vec{\nabla}_T H_z] \quad (16)$$

$$\vec{H}_T = -\frac{im\beta}{P^2} \vec{\nabla}_T H_z + \frac{im\omega\epsilon_p}{P^2} [\vec{i}_z \times \vec{\nabla}_T E_z] \quad (17)$$

sendo

$$P^2 = k_0 \epsilon_p - \beta^2 \quad e \quad k_0 = \omega/c$$

onde  $\epsilon_p$  é a permissividade do meio e  $c$  é a velocidade da luz.

Para o caso de uma estrutura cilíndrica, a solução de equações do tipo

$$\nabla_T^2 F_z + P^2 F_z = 0 \quad (18)$$

pode ser escrita como:

$$F_z = F_0 R(r) e^{im(\phi + \beta z)} \quad (19)$$

onde  $m$  é um número inteiro [82,63].

Em nosso caso temos simetria azimutal ( $m = 0$ ), com isto as soluções das equações (14) e (15) podem ser escritas como:

$$H_z = H_{0z}R(r) \quad (20)$$

$$E_z = E_{0z}R(r) \quad (21)$$

e para este tipo de simetria a equação (18) fica:

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \right] R(r) + P^2 R(r) = 0 \quad (22)$$

cuja solução é uma combinação das funções de Bessel. Dois casos podem ser distinguidos:

Se  $P^2 > 0$

$$R(r) = AJ_0(Pr) + BY_0(Pr) \quad (23)$$

Se  $P^2 < 0$

$$R(r) = AI_0(Tr) + BK_0(Tr) \quad (24)$$

com  $T^2 = -P^2$ , onde  $A$  e  $B$  são constantes a determinar,  $J_0$  e  $Y_0$  são funções de Bessel de primeira e segunda espécie de ordem zero e  $I_0$  e  $K_0$  são funções de Bessel modificadas.

Resolvendo as equações (16) e (17) obtemos as expressões para as componentes  $E_r$  e  $H_\phi$ , que podem ser expressas por:

$$E_r = -\frac{i_m \beta}{P^2} \frac{dE_z}{dr} \quad (25)$$

$$H_{\phi} = -\frac{i_m \omega \epsilon_p}{P^2} \frac{dE_z}{dr} \quad (26)$$

Para solucionarmos o problema, precisamos aplicar as condições de contorno e considerar as condições de continuidade dos campos  $E_z$  e  $H_{\phi}$ , de modo que a parte radial que é objetivo do nosso estudo, pode ser escrita como segue [62,63]:

NO PLASMA:

$$\begin{aligned} E_z &= AI_0(\Gamma r) \\ E_r &= \frac{i_m \beta}{\Gamma} AI_1(\Gamma r) \\ H_{\phi} &= \frac{i_m \omega \epsilon_p}{\Gamma} AI_1(\Gamma r) \end{aligned} \quad (27)$$

onde

$$\Gamma^2 = \beta^2 - k_0 \epsilon_p = -P^2$$

NO DIELETRICO:

Se  $P^2 < 0$

$$\begin{aligned} E_z &= EI_0(Rr) + FK_0(Rr) \\ E_r &= \frac{i_m \beta}{R} [EI_1(Rr) - FK_1(Rr)] \\ H_{\phi} &= \frac{i_m \omega \epsilon_v}{R} [EI_1(Rr) - FK_1(Rr)] \end{aligned} \quad (28)$$

sendo

$$R^2 = -P^2 = \beta^2 - k_0^2 \epsilon_v$$

Se  $P^2 > 0$

$$\begin{aligned} E_z &= EJ_0(Sr) + FY_0(Sr) \\ E_r &= \frac{im\beta}{S} [EJ_1(Sr) + FY_1(Sr)] \\ H_\phi &= \frac{im\omega\epsilon_v}{S} [EJ_1(Sr) + FY_1(Sr)] \end{aligned} \quad (29)$$

onde

$$S^2 = P^2 = k_0^2 \epsilon_v - \beta^2$$

NO EXTERIOR do tubo:

$$\begin{aligned} E_z &= C[K_0(Td)I_0(Tr) - I_0(Td)K_0(Tr)] \\ E_r &= \frac{im\beta}{T} C[K_0(Td)I_1(Tr) + I_0(Td)K_1(Tr)] \\ H_\phi &= \frac{im\omega\epsilon_0}{T} C[K_0(Td)I_1(Tr) + I_0(Td)K_1(Tr)] \end{aligned} \quad (30)$$

com

$$T^2 = \beta^2 - k_0^2$$

Após aplicadas as condições de contorno aos limites dos diferentes meios, obtem-se um sistema de quatro equações e quatro incógnitas, onde as incógnitas são os coeficientes  $A, C, E, F$  [54,63]. Como a solução não trivial deste determinante pressupõe  $A, C, E$  e  $F$  diferentes de zero, o determinante do sistema deve ser nulo. Logo, este fato pode ser utilizado para encontrar  $\beta$ , sendo o seu valor aquele que torna nulo o determinante da tabela III.1.

TABELA III.1 - Soluções de  $E_z$  e  $H_\phi$  nos contornos.

A	C	E	F
$E_z(r=a)$ $I_0(\Gamma a)$	0	$-I_0(Ra)$ ou $-J_0(Sa)$	$-K_0(Ra)$ ou $-Y_0(Sa)$
$E_z(r=b)$ 0	$\left[ I_0(Td)K_0(Tb) - K_0(Td)I_0(Tb) \right]$	$I_0(Rb)$ ou $J_0(Sb)$	$K_0(Rb)$ ou $Y_0(Sb)$
$H_\phi(r=a)$ $u I_1(\Gamma a)$	0	$-v I_1(Ra)$ ou $-v' J_1(Sa)$	$v K_1(Ra)$ ou $-v' Y_1(Sa)$
$H_\phi(r=b)$ 0	$-u' \left[ K_0(Td)I_1(Tb) + I_0(Td)K_1(Tb) \right]$	$v I_1(Rb)$ ou $v' J_1(Sb)$	$-v K_1(Rb)$ ou $v' Y_1(Sb)$

$$\text{com } u = \frac{im\omega\epsilon_0\epsilon_p}{\Gamma}, \quad v = \frac{im\omega\epsilon_0\epsilon_v}{R}, \quad v' = \frac{im\omega\epsilon_0\epsilon_v}{S}, \quad u' = \frac{im\omega\epsilon_0}{T}$$

Antes de entrarmos em mais considerações sobre os campos  $E_z(r)$  e  $E_r(r)$  que serão determinados adiante, precisamos determinar a curva de dispersão  $\alpha/\nu$  (sendo  $\alpha$  a atenuação da onda e  $\nu$  a frequência de colisão) em função da densidade eletrônica. Esta curva é obtida através de um programa de cálculo que passa também pela solução do determinante da tabela III.1 [54,63]. Na figura III.4 apresentamos este resultado para a condição 0,2 torr e 20 W\*.

\* Resultados fornecidos pelo grupo "Decharges et Ondes" do LPGP - Orsay.

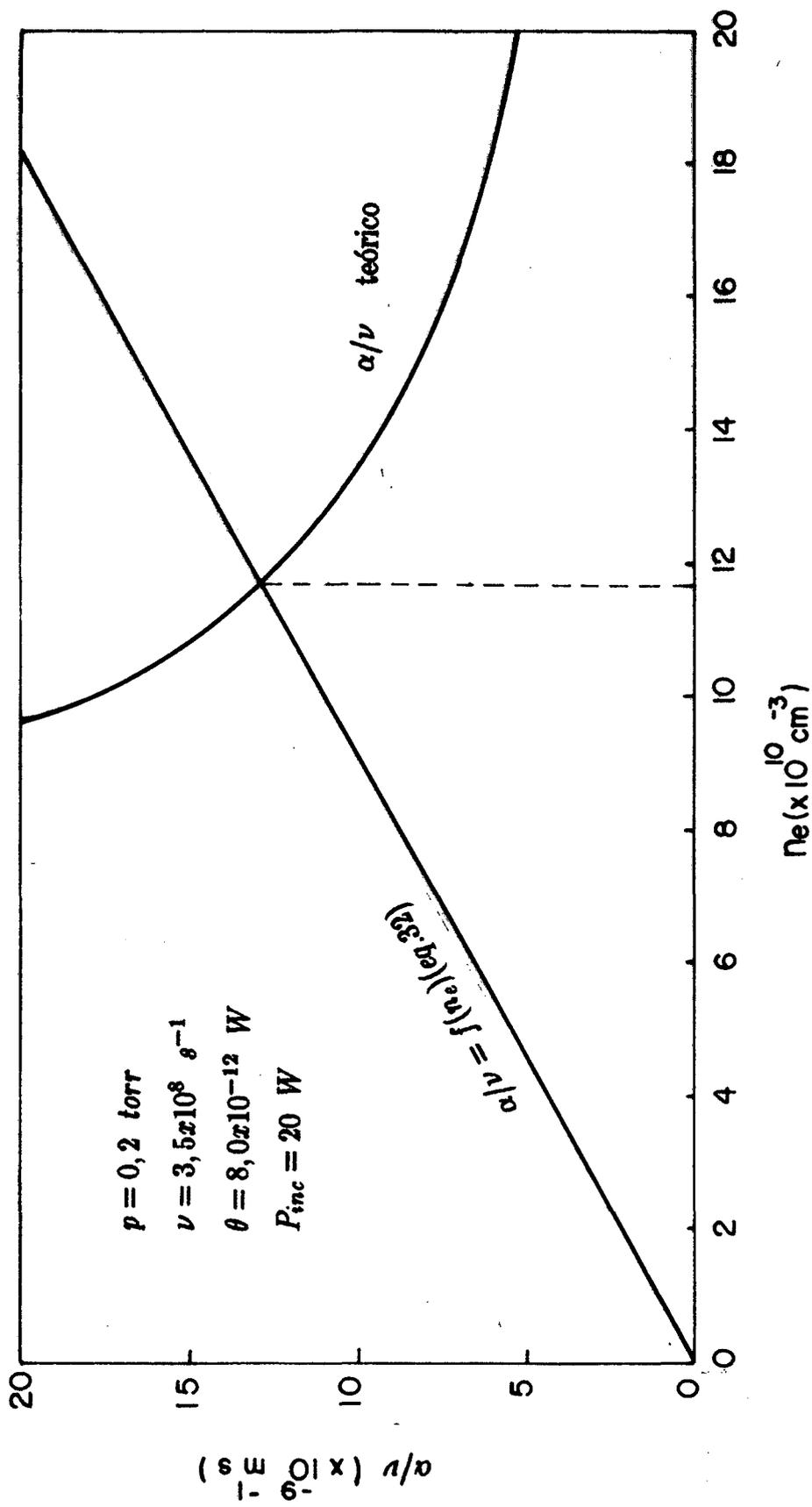


Figura III.4 - Variação da atenuação da onda em função da densidade eletrônica. O cruzamento da reta e da curva  $\alpha/\nu$  representa o ponto de operação da descarga.

O ponto de funcionamento da descarga nestas condições, pode ser facilmente obtido através da relação entre a atenuação e a densidade eletrônica. Temos que a atenuação pode ser expressa por [54]:

$$\alpha = \frac{\theta S}{2P_{inc}} n_e \quad (31)$$

ou seja

$$\frac{\alpha}{\nu} = \frac{\theta S}{2P_{inc}\nu} n_e \quad (32)$$

onde  $\theta$  é a potência necessária para manter um par elétron-ion, calculado simultaneamente com a curva  $\alpha/\nu$  como função de  $n_e$ ,  $P_{inc}$  é a potência incidente,  $S = \pi R^2$ , seção transversal do tubo,  $\nu = 3,5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  à 0,2 torr para o oxigênio [54].

A partir dos resultados da frequência de colisão e-n (elétron-neutro) e de  $\theta$  obtidos por Darchicourt [54] e considerando que não depende significativamente de  $\omega$  [62], podemos traçar no mesmo gráfico  $\alpha/\nu$  como função de  $n_e$ . O cruzamento das duas curvas nos fornece a densidade eletrônica na posição  $z = 0$  [54]. Da figura III.4, vemos que o ponto de funcionamento corresponde a uma densidade eletrônica média em  $z = 0$ , da ordem de  $1,17 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ . Pode-se agora utilizar este valor para calcular o comprimento do plasma. Através do mesmo programa foi determinado que  $L \sim 12 \text{ cm}$  (figura III.5).

A título de verificação podemos utilizar esta densidade eletrônica de corte  $n_e$ , para determinar a frequência de excitação e então compará-la com o valor utilizado. Segundo Leprince et al

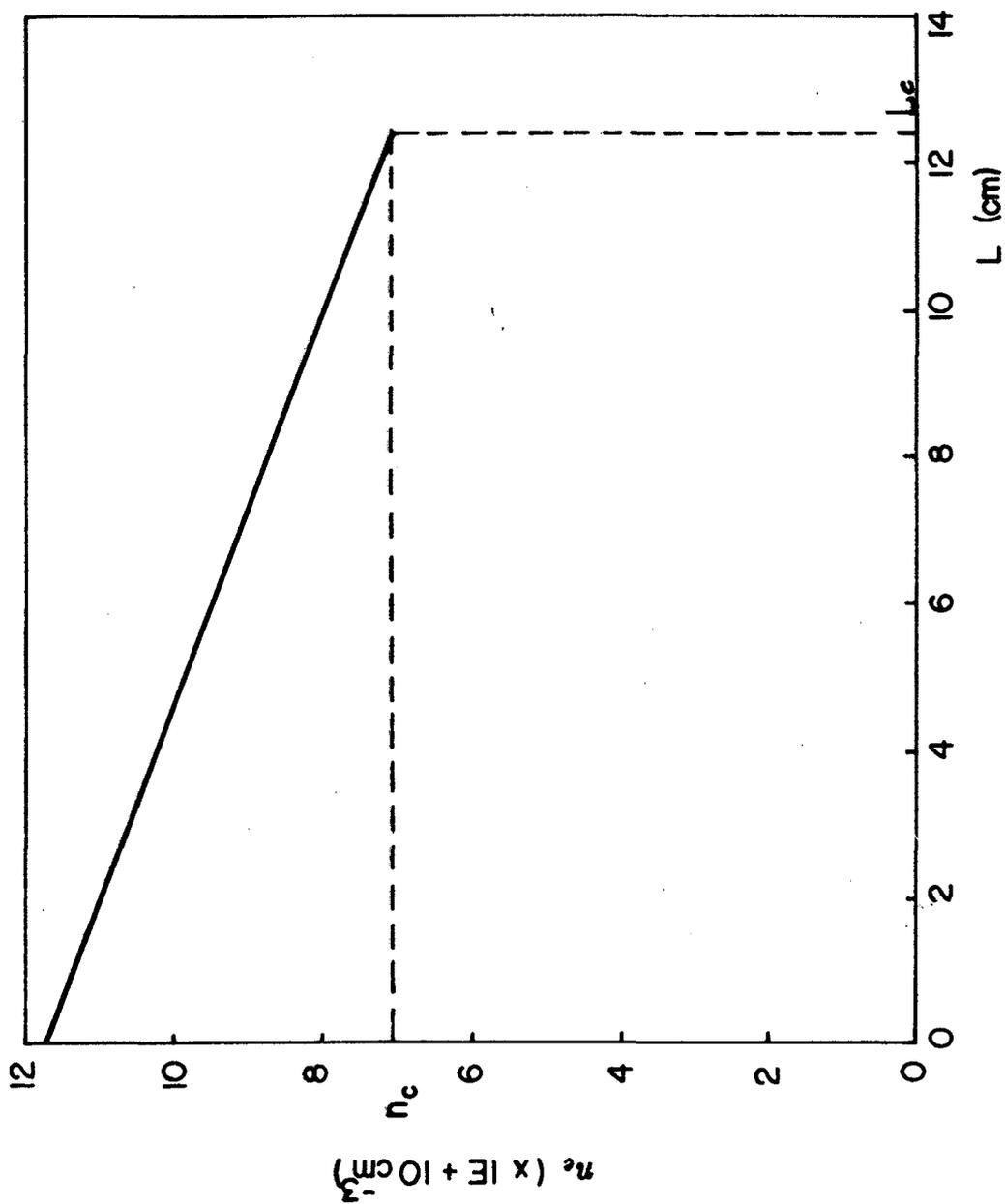


Figura III.5 - Variação da densidade eletrônica em função do comprimento da coluna de plasma. O ponto assinalado corresponde ao final da coluna.

[51,62] a relação entre a frequência de excitação e a densidade de corte  $n_c$  (densidade no final da coluna de plasma) é expressa por:

$$f = \left[ \frac{n_c}{1,245 \times 10^{-8} (1 + \epsilon_v)} \right]^{1/2} \quad (33)$$

onde  $\epsilon_v = 4,5$  para o pirex.

A partir da figura III.5 determinamos  $n_c = 7 \times 10^{10-3}$  cm<sup>3</sup> de modo que  $f = 1,1 \times 10^9$  Hz o que está bem próximo da frequência utilizada  $1 \times 10^9$ .

Voltamos agora ao cálculo dos perfis de campo. Para tal, usamos o valor de  $n_e$  a nível de  $z = 0$  determinado anteriormente. Os valores de campo são obtidos através do programa (1) do apêndice I sendo que verificamos que o valor de  $d$  pode ser limitado a 1 m. Conhecido o valor de  $\beta$ , podemos determinar  $E_z(r)$  e  $E_r(r)$ . Os resultados a 0,2 torr e 20 W são mostrados na figura III.6.a e III.6.b. Comparando as duas figuras podemos observar que os valores de  $E_z(r)$  são muito superiores aos de  $E_r(r)$ . A influência de  $E_r(r)$  é muito maior próximo a parede, sendo completamente desprezível no centro do tubo.

Vale ressaltar que em nossos cálculos consideramos a densidade eletrônica homogênea. Porém isto é apenas uma aproximação pois  $n_e(r)$  tem uma variação radial semelhante a uma função de Bessel [50,64,65].

Porém segundo Darchicourt [54], para o oxigênio em tubo de 16 mm, como é o nosso caso, esta aproximação pouco influi sobre o valor de  $\beta$ .

Pode-se agora utilizar o valor de  $E_z(r)$  e  $E_r(r)$  para calcular a variação do campo elétrico total, pela equação:

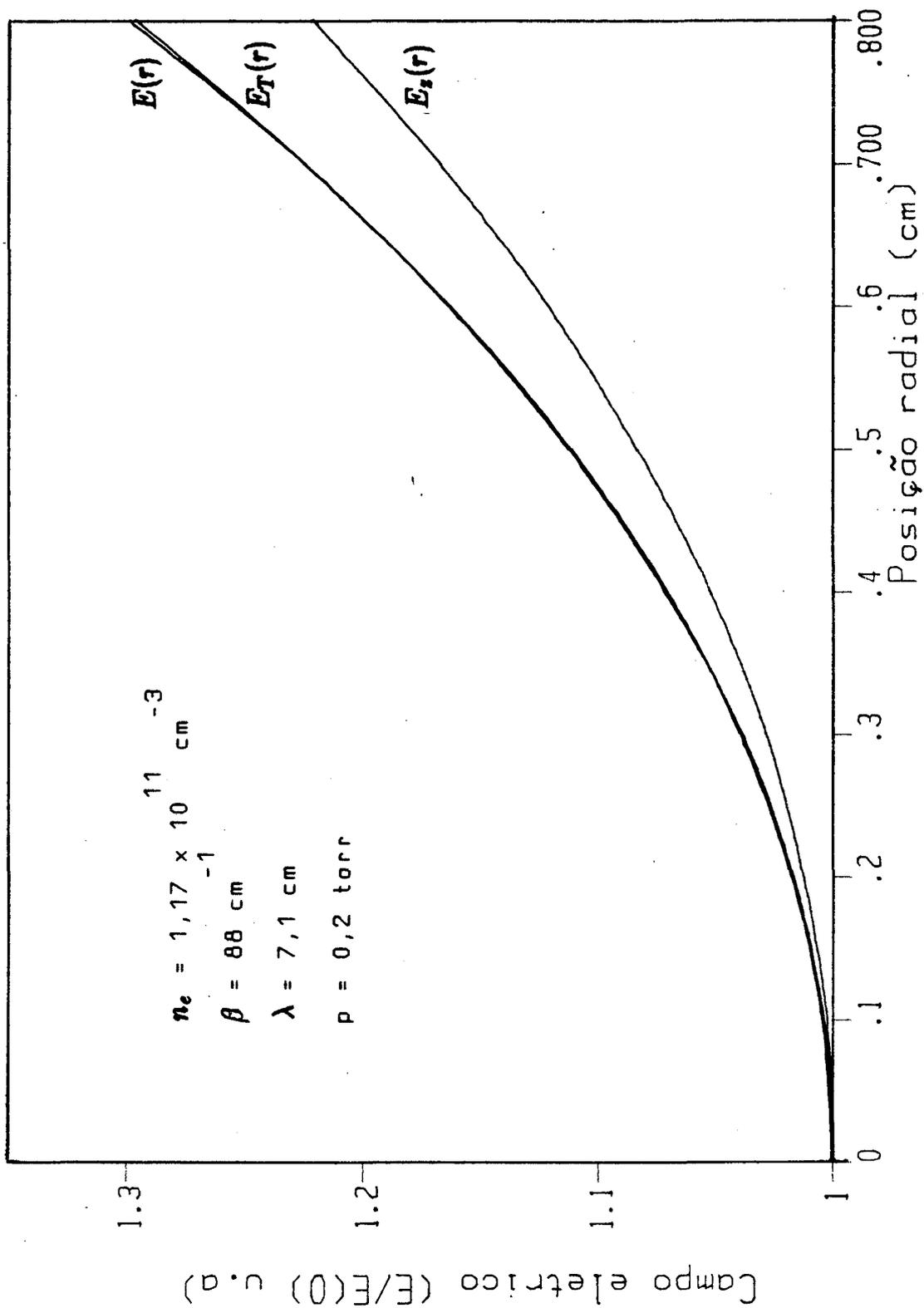


Figura III.6a - Variação do campo  $E_z(r)$  em função da posição radial.

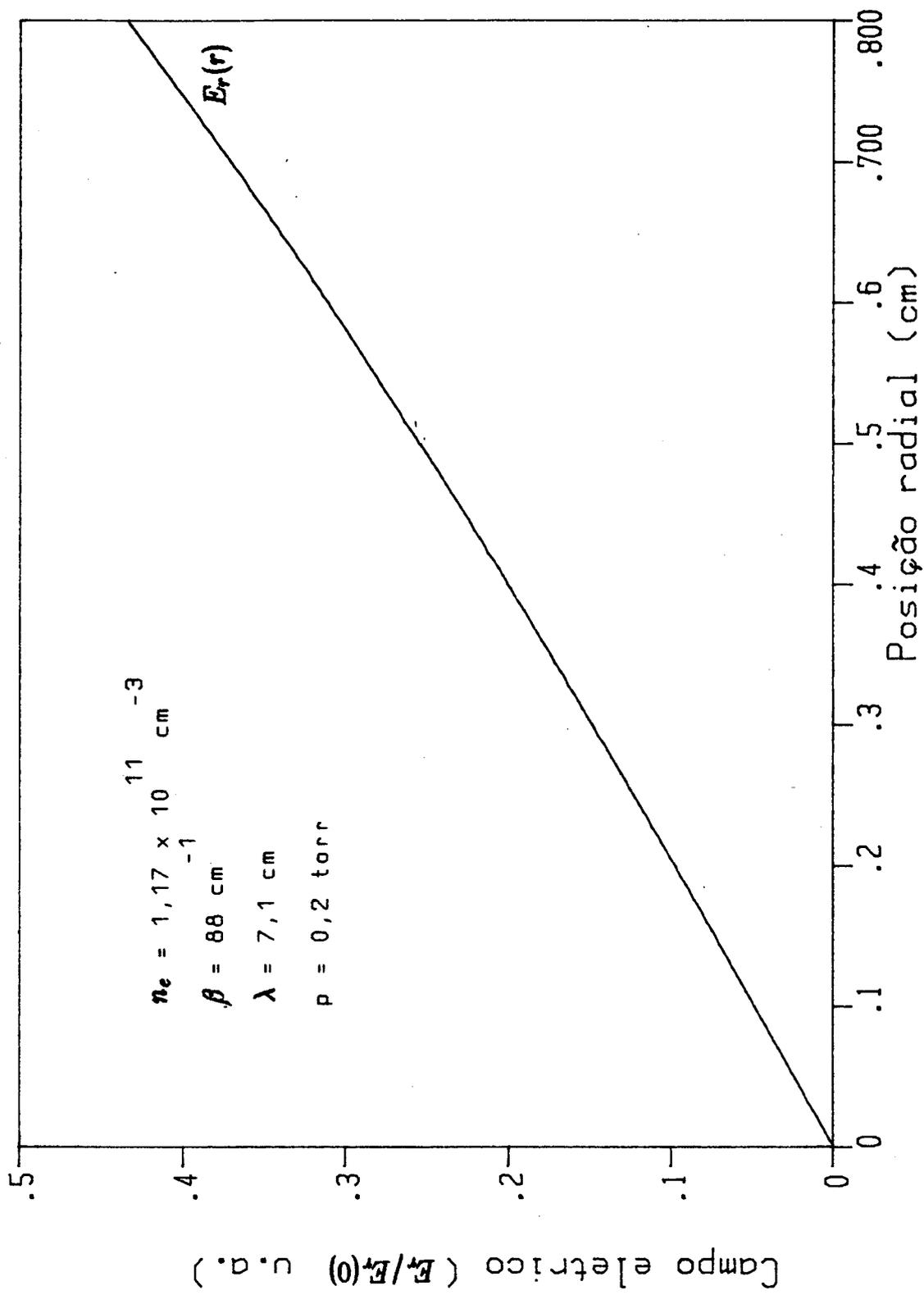


Figura III.6b - Variação do campo  $E_r(r)$  em função da posição radial.

$$E_T(r) = \sqrt{E_z(r)^2 + E_r(r)^2} \quad (34)$$

Este valor é apresentado em função de  $r$  na figura III.6a. Pode-se notar que para posições radiais próximas ao centro  $E_T(r) \sim E_z(r)$ .

### 3.4 PERFIS RADIAIS DE O<sup>\*</sup> NUMA DESCARGA HF

Numa descarga de oxigênio, a presença de ions negativos constitui-se num fator de grande interesse. É sabido que a distribuição radial destes é intimamente ligada a densidade eletrônica. Ora, esta última pode, de certa forma, ser determinada aproximadamente através da emissão de radiação de determinados estados excitados. Deste modo é importante observar se numa descarga HF estes perfis são semelhantes aos de uma descarga dc. Além disso através destes estados excitados podemos tirar algumas conclusões sobre os perfis de densidade eletrônica e de campo elétrico.

Tal análise passa em princípio pela resolução da equação da continuidade para a densidade eletrônica e pelo conhecimento dos coeficientes de excitação por impacto de elétrons dos estados excitados. Como veremos, estas dificuldades são ainda acentuadas no que concerne ao oxigênio devido a presença simultânea de dois processos de excitação e da insuficiência de dados sobre estes coeficientes.

3.4.1 EQUAÇÃO DA CONTINUIDADE PARA  $n_e$ 

Considerando que em nossas condições experimentais a difusão dos elétrons para as paredes se faz de modo ambipolar, sendo  $T_e \gg T_i$  e  $T_e$  não varie radialmente ( $T_e$  é a temperatura dos elétrons e  $T_i$  a dos ions), a equação da evolução para os elétrons é expressa por:

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} = k_5[O_2]n_e + D_a \nabla^2 n_e - k_6[O_2^+]n_e + k_8[O][O^-] + k_9[O^-][O_2(^1\Delta)] - k_7[O_2]n_e \quad (35)$$

sendo que os  $k_i$  foram definidos no capítulo II. Os termos  $k_5[O_2]n_e = \nu_i n_e$  e  $k_6[O_2^+]n_e = \alpha' n_e^2$  onde  $\nu_i$  é a frequência de ionização e  $\alpha'$  é o coeficiente de recombinação em volume (em geral muito pequeno, podendo ser desprezado).

A frequência de ionização é uma função do coeficiente de ionização,  $C_x^+$ , do oxigênio expressa por:

$$\nu_i \propto NC_x^+$$

onde  $C_x^+$  é expresso segundo Eliason [47] por:

$$C_x^+ = 3 \times 10^{-28} \left(\frac{E}{N}\right)^{8,7}$$

Logo, a frequência de colisão pode ser escrita como:

$$\nu_i \propto A_i E(r)^{8,7} \quad (36)$$

onde  $A_i$  é uma constante que não depende de  $r$ , mas função da pressão.

Partindo das equações (35) e (36), para um plasma de forma cilíndrica onde as perdas ocorrem principalmente por difusão a equação da continuidade para os elétrons pode então ser expressa por:

$$\frac{d^2 n_e}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dn_e}{dr} + (A_i/D_a) E(r)^{8,7} n_e = 0 \quad (37)$$

Dos resultados obtidos para  $E(r)$  a 0,2 torr, vemos que  $E(r)$  pode ser expresso por  $I_0(\sigma r)$  onde  $\sigma$  é um parametro que depende de  $\beta$  e  $\epsilon_p$ , de modo que para efeito de cálculo a equação (37) é reescrita como:

$$\frac{d^2 n_e}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dn_e}{dr} + (A_i/D_a) I_0(\sigma r)^{8,7} n_e = 0 \quad (38)$$

A solução é feita numericamente pelo método Runge-Kutta atribuindo-se valores a  $A_i/D_a$  e  $\sigma$  até que o perfil de  $n_e$  obtido esteja de acordo com o perfil de intensidade de raia medido; desde que estes são funções da densidade eletrônica e do campo elétrico segundo a equação (41).

#### 3.4.2 PERFIS DA RAIÁ 777,3 nm

Na figura III.7 são apresentados os resultados experimentais da intensidade  $I_\lambda(r)$  como função da posição radial para diferentes pressões. Os perfis registrados para as diferentes pressões são normalizados de modo que os seus pontos de máximo tenham o valor unitário. Vale salientar que na vizinhança imediata das bordas do tubo de descarga as intensidades medidas

não correspondem às reais devido a resolução do colimador (1 mm) e a reflexões possíveis nas paredes e janelas. Porém na interpretação estes pontos não são considerados. Além disso, observa-se que a intensidade não é simétrica em relação ao centro do tubo. Esta assimetria provém da dificuldade de alinhar o eixo do tubo de descarga com o eixo do excitador.

Observa-se que o perfil de intensidade a 0,04 torr apresenta a forma de uma função de Bessel. Com o aumento da pressão, o perfil tende a ser plano, sendo que a 0,20 torr ele é praticamente plano. A pressões superiores, aparece um mínimo de intensidade no centro do tubo e máximos próximos às suas paredes. Estes máximos se aproximam das paredes a medida que a pressão aumenta.

Como já salientamos, para explicar estes perfis, necessitamos da variação dos coeficientes de excitação com o campo elétrico além da contribuição de cada um dos processos (uma etapa e duas etapas). Ora, não temos informações sobre estes coeficientes, pois eles não são conhecidos, de modo que nossa análise fica bastante superficial, fornecendo-nos apenas uma indicação da variação da densidade eletrônica.

Deste modo, consideramos os dois processos de formação dos estados excitados. A equação para a intensidade de emissão  $I_{\lambda}(r)$  de uma raia pode ser escrita como:

$$I_{\lambda}(r) = [O_2]n_e(r)E(r)^{\beta'} + [O]n_e(r)E(r)^{\beta''} \quad (39)$$

ou seja:

$$I_{\lambda}(r) = [n_e(r)E(r)^{\beta'} + \frac{[O]}{[O_2]}n_e(r)E(r)^{\beta''}][O_2] \quad (40)$$

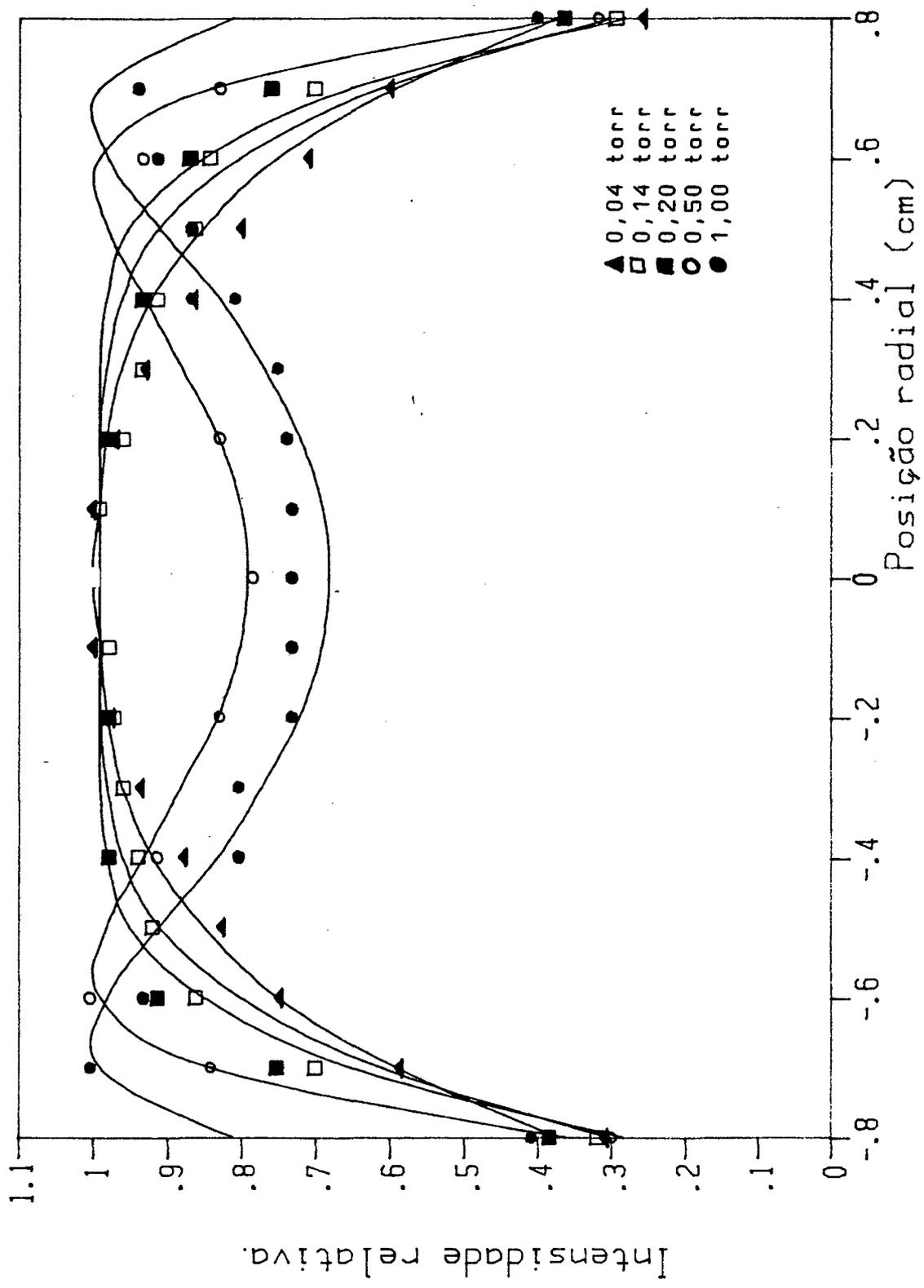


Figura III.7 - Perfis radiais de intensidade da raia 7773 Å para diversas pressões.

No estado estacionário a concentração de oxigênio atômico se distribui igualmente sobre toda a seção reta do tubo de modo que  $[O]$  é proporcional a densidade eletrônica média e portanto independente de  $r$  ou seja,  $[O] = C^{te}[O_2]$ .

Portanto, normalizando podemos escrever:

$$I_{\lambda}(r) = an_e(r)E(r)^{\beta'} + bn_e(r)E(r)^{\beta''} \quad (41)$$

sendo que o primeiro termo representa o processo em uma etapa e o segundo termo, o processo em duas etapas na formação do estado excitado. Os coeficientes  $a$  e  $b$ , representam a contribuição de cada um dos processos e  $\beta'$  e  $\beta''$  indicam a variação do coeficiente de excitação com o campo elétrico para cada processo. Partimos do valor de  $\beta'$  ( $\beta' \approx 3,0$  determinado anteriormente na descarga d.c. Em princípio, o valor de  $\beta''$  deve ser inferior ao valor de  $\beta'$ , desde que a excitação em duas etapas é feita por elétrons mais "frios" ou seja, menos dependentes do campo elétrico. Supomos um valor de  $\beta'' = 2$ , desde que segundo Moisan et al [50] este valor para qualquer estado deve estar entre 2 e 8.

Assim, para cada pressão supomos diferentes valores de  $a$  e  $b$  (ver tabela III.2) e atribuímos valores a  $A_i/D_a$  e a  $\sigma$ . Deste modo, estas equações são solucionadas simultaneamente até que as curvas teóricas se ajustem aos pontos experimentais. As soluções de  $n_e(r)$  e  $E(r)$  são obtidas quando os pontos experimentais de  $I_{\lambda}(r)$  são compatíveis com a equação (41).

Os resultados são apresentados na figura III.7, juntamente com os pontos experimentais obtidos para o estado  $O(P)$  a <sup>5</sup>diversas pressões.

TABELA III.2 - Parâmetros obtidos experimentalmente através da equação (41).

$p$ (torr)	$a$	$b$	$\sigma$	$A_i/D_a$
0,04	0,85	0,15	1,00	4,60
0,14	0,70	0,30	1,20	4,30
0,20	0,55	0,45	1,32	3,90
0,50	0,40	0,60	1,65	1,90
1,00	0,10	0,90	1,73	1,03

Na figura III.8 mostramos o perfil da densidade eletrônica calculado para pressão de 0,20 torr, sendo  $A_i/D_a = 3,9$  e  $\sigma = 1,32$ . Este resultado é comparado com uma função de Bessel, sendo que em ambos os casos consideramos a mesma densidade na parede. Pode-se observar que o primeiro é ligeiramente mais plano.

Na equação da continuidade desprezamos o termo devido aos ions negativos. Porém em determinados casos isto pode alterar completamente o perfil. Estudos neste sentido devem ser realizados, considerando a influência do perfil deste sobre o perfil de  $n_e$ .

É importante salientar que estes resultados embora qualitativos, nos fornecem uma indicação coerente dos diversos parâmetros e constituem-se nos primeiros resultados obtidos numa descarga H.F. A continuação destes estudos ampliando a gama de parâmetros conhecidos nos parece ser de extrema importância para a modelação desta descarga.

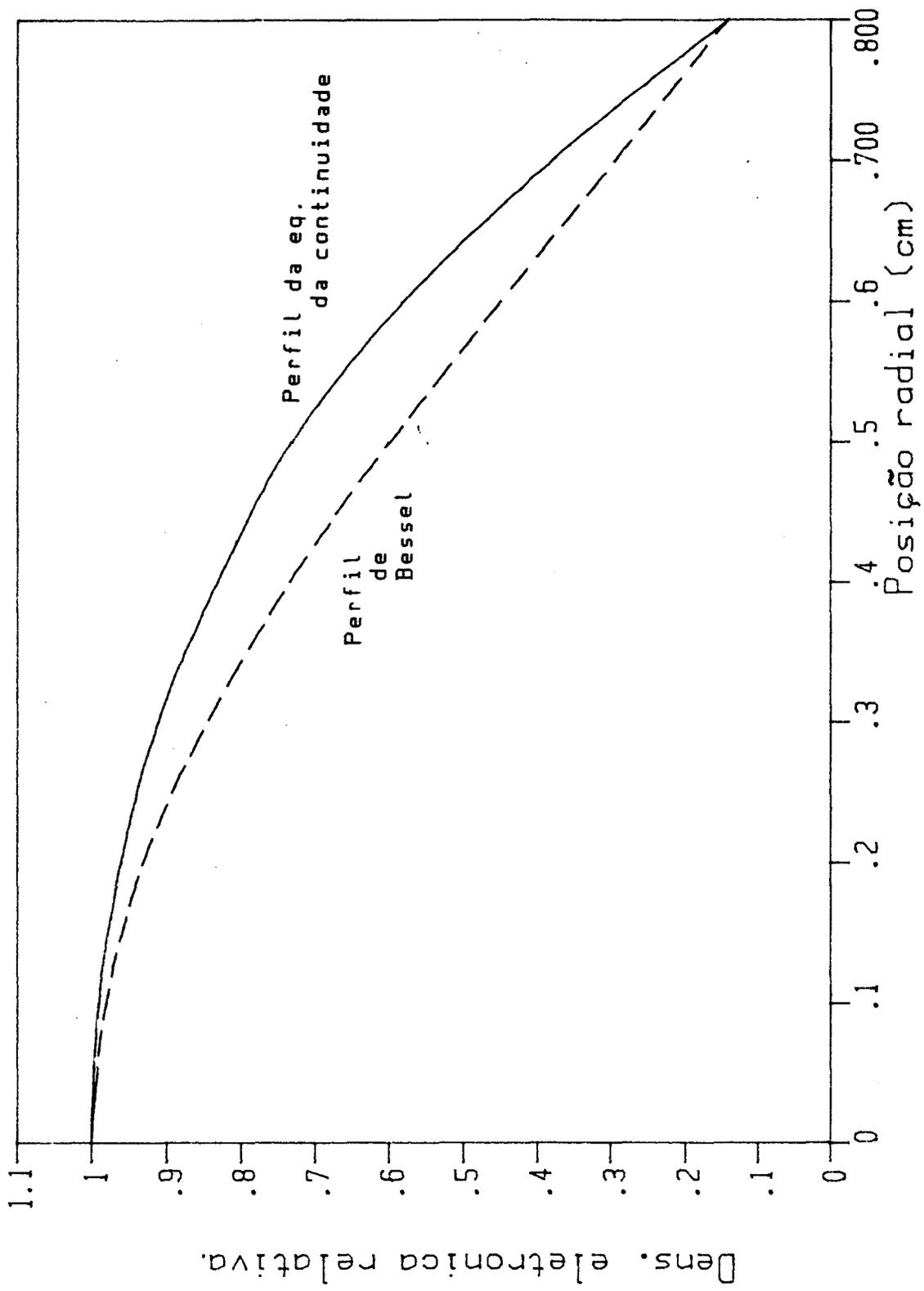


Figura III.8 - Perfis da densidade eletrônica. ---- perfil de Bessel, — equação da continuidade.

Ao determinarmos o perfil de intensidade para cada pressão, obtemos simultaneamente os perfis de  $n_e(r)$  e  $E(r)$ . Pode ser visto na tabela III.2 que os valores de  $\sigma$  aumentam com o aumento da pressão, ou seja, a variação do campo  $E(r)$  aumenta com o aumento da pressão o que está de acordo com a literatura [64,85]. Na figura III.9 apresentamos a variação de  $\sigma$  e  $A_i/D_0$  em função da pressão. Pode-se observar que enquanto  $\sigma$  cresce com o aumento da pressão  $A_i/D_0$  decresce.

Para o caso do ion, o resultado experimental da intensidade de emissão  $I_{\lambda^+}(r)$  em função da posição radial a 0,04 torr é apresentado na figura III.10. Observamos que este perfil de intensidade apresenta um comportamento semelhante àquele da raia 777,3 nm para a mesma pressão. Uma análise semelhante à da raia 777,3 nm pode ser feita para este caso.

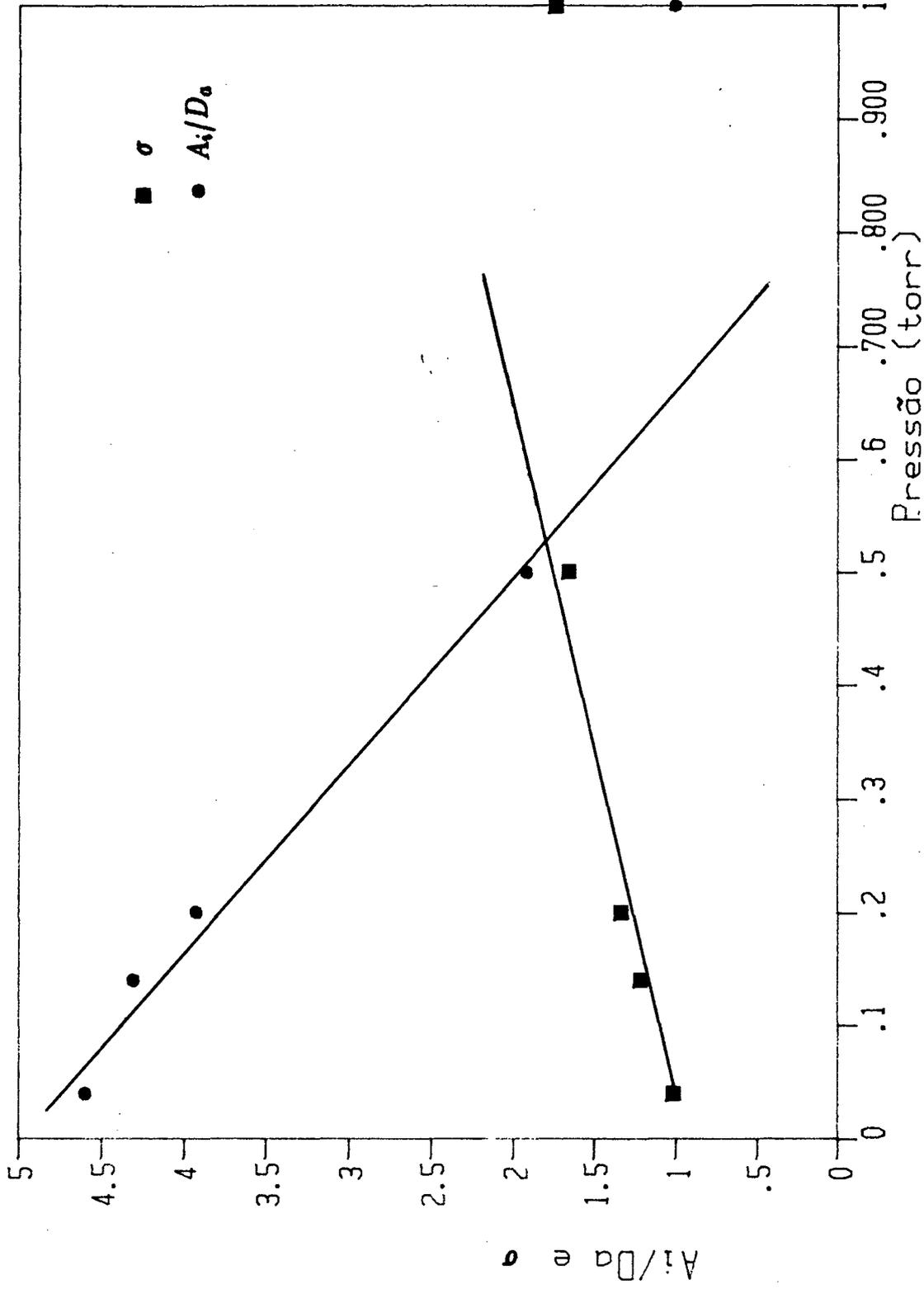


Figura III.9 - Variação de  $\sigma$  e  $A_i/D_0$  em função da pressão.

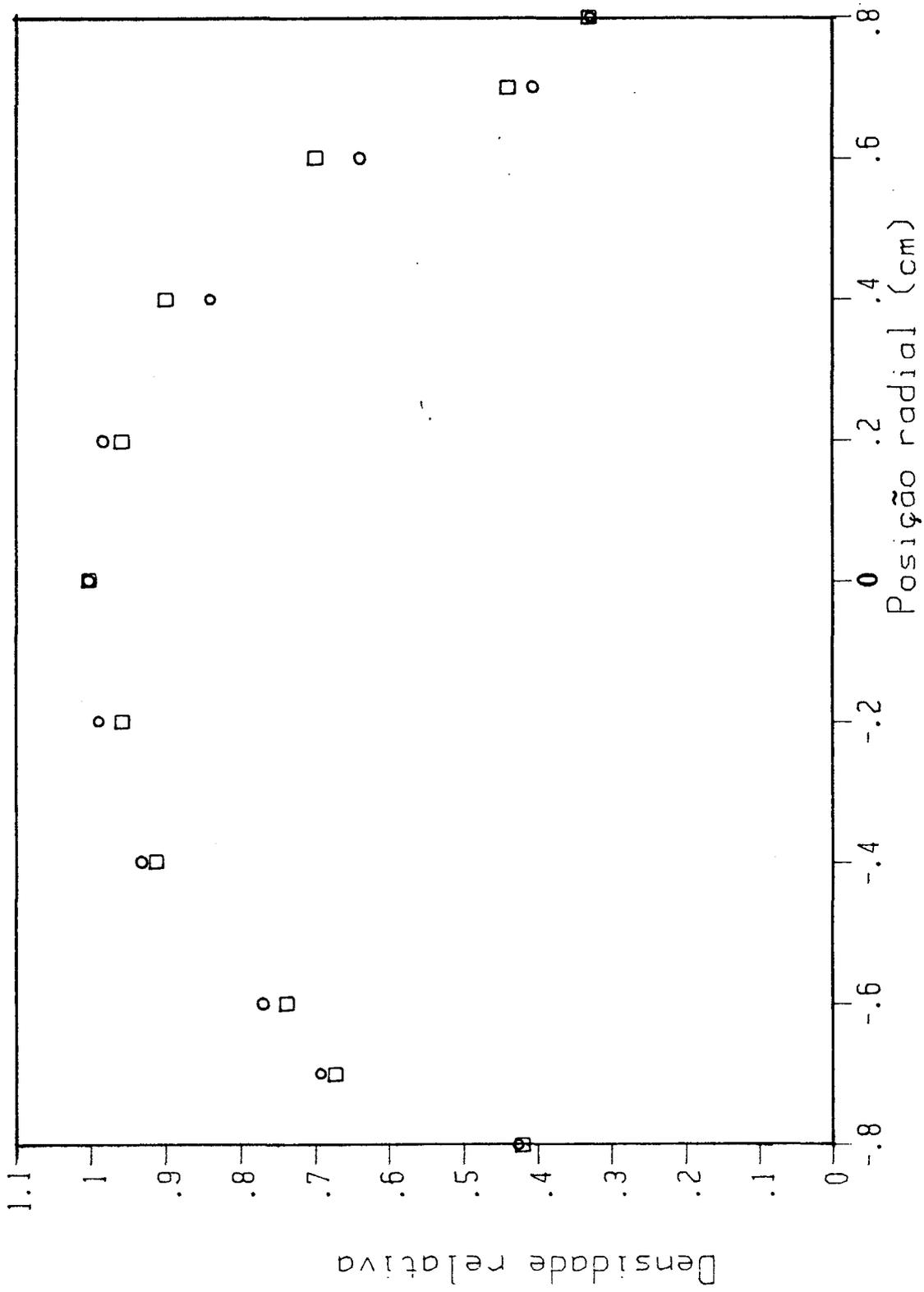


Figura III.10 - Perfis radiais do Ion D<sub>2</sub><sup>+</sup> a 0,04 torr.

### 3.5 DISCUSSAO

Os perfis determinados dos campos  $E_z(r)$  e  $E_r(r)$  mostram que a contribuição de  $E_z(r) \gg E_r(r)$ , o que está de acordo com a literatura. Vale ressaltar que estes valores são obtidos para uma densidade eletrônica a  $z = 0$ . Porém ao longo da coluna a densidade eletrônica, varia resultando provavelmente também numa variação do campo elétrico. Isto implica que a convolução entre  $n_e(r)$  e  $E(r)$  para obtenção dos perfis de intensidade (equação 41) pode ser também função de  $z$ .

Da mesma forma os perfis experimentais de intensidade são determinados integrando ao longo da coluna o que dificulta a interpretação. A realização de medidas de perfis radiais ao longo da coluna permitiria solucionar este problema. Um método para tal, está sendo desenvolvido pela equipe de Moisan em Montreal. Tal método consiste na utilização de dois colimadores perpendiculares que fazem a tomada da intensidade total (radial) ao longo da coluna permitindo a determinação da intensidade em cada ponto. Porém, a forma que nossos resultados foram obtidos tem sido usada por outros autores e representa resultados importantes na medida em que eles fornecem uma boa indicação das leis de variação dos campos e da densidade eletrônica.

As considerações das contribuições em uma e duas etapas embora imprecisas devido ao número de variáveis desconhecidas permite retirar-se conclusões importantes sob a forma de excitação destes estados. Para uma análise mais completa, necessitaríamos conhecer os coeficientes de excitação. Porém, a determinação destes, passa por um melhor conhecimento das secções eficazes bem como da função de distribuição dos elétrons além de medidas experimentais.

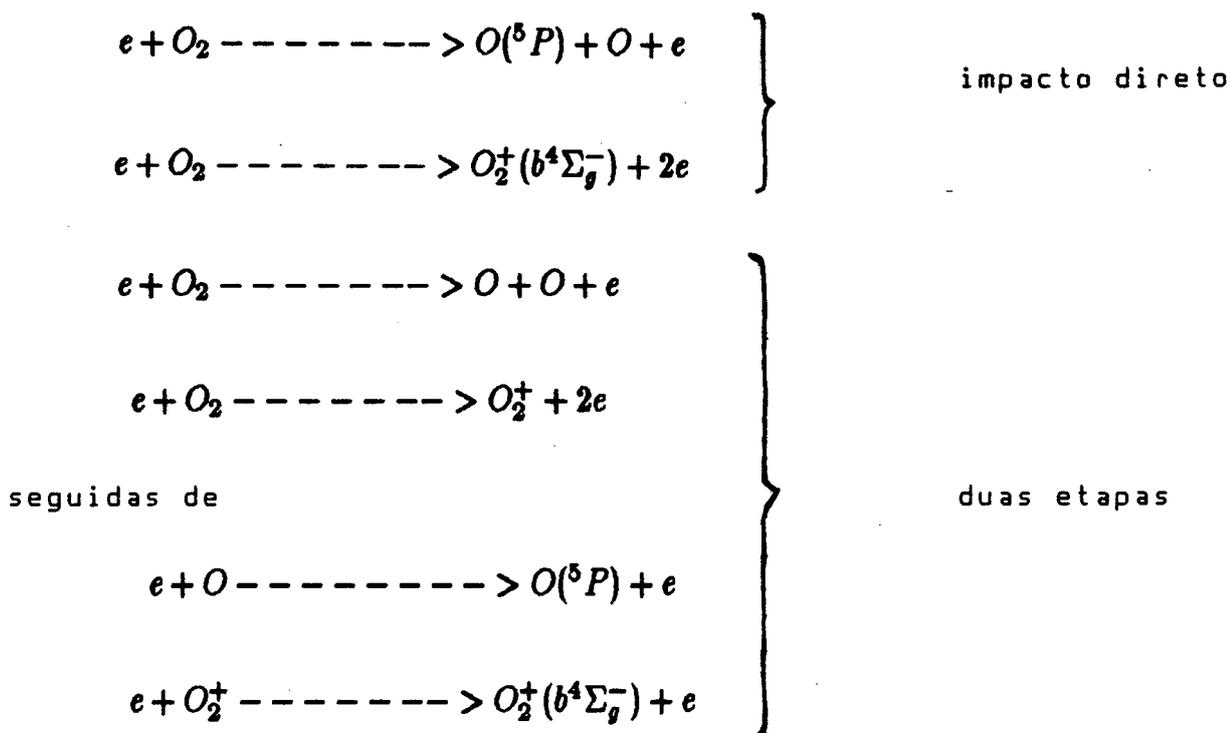
## CAPITULO IV

## CONCLUSAO

Este trabalho, principalmente experimental, é dedicado ao estudo da descarga d.c e HF em oxigênio.

Determinamos a variação da intensidade de raios emitidas pelos estados  $O(5P)$ ,  $O(3P)$ ,  $O(5D)$  e da banda  $O(b^4\Sigma^+g)$  em função da densidade eletrônica para o caso de descarga a corrente contínua. Na descarga HF foram determinados os perfis radiais de intensidade do estado  $O(5P)$  para diversas pressões, além do perfil do estado  $O(b^4\Sigma^+g)$  a 0,04 torr.

Demonstramos que estes estados são formados principalmente por dois processos de excitação, quais sejam:



A alta pressão ( $p > 1,0$  torr) o termo em duas etapas é preponderante, de modo que a medida de intensidade de raia poderá fornecer indicações da densidade de átomos, parâmetro

importante em aplicações industriais.

A baixa pressão obtivemos um perfil plano para  $n_0$ , o que está de acordo com previsões teóricas recentes.

Na descarga HF os perfis de intensidade de raias são completamente diferentes, sendo que a pressões menores que 0,20 torr, os perfis se aproximam de uma função de Bessel. A 0,20 torr ele se apresenta praticamente plano e a pressões superiores, ele apresenta máximos de intensidades próximos as paredes do tubo.

Os resultados obtidos, constituem-se num primeiro passo para a modelação de descarga H.F de oxigênio. Seria interessante a determinação dos coeficientes de excitação principalmente do estado  $O( P )$  em uma e em duas etapas com o intuito de melhorar nossos resultados.

## APPENDICE I

DLIST

```

110 PRINT "L=";
115 EV = 4.5
120 INPUT L
135 WP = (1.14E11 * (1.6 ^ 2) *
1E5 / (8.85 * 9.1)) * 1E6
136 WP = SQR (WP)
140 EP = 1 - (WP / (1E9)) ^ 2
910 K0 = 2 * 3.1416 * 1E9 / (3E8
)
915 B = 2 * 3.1416 / L
920 KP = ( ABS (K0 ^ 2 * EP - B ^
2)) ^ 0.5
924 G = ( ABS (K0 ^ 2 - B ^ 2)) ^
.5
926 X0 = KP * .008
928 KV = ABS ((K0 ^ 2 * 4.5 - B
^ 2))
929 KV = SQR (KV)
930 X1 = KP * 0.008
940 X2 = KV * 0.008
950 X3 = KV * 0.0095
960 X4 = G * .0095
970 X5 = G * 0.05
2000 J0 = 1 - 2.25 * ((X0 / 3) ^
2) + 1.26560 * ((X0 / 3) ^ 4
) - .031639 * ((X0 / 3) ^ 6)
+ 0.0444 * ((X0 / 3) ^ 8)
2002 J1 = 1 - 2.25 * ((X1 / 3) ^
2) + 1.26560 * ((X1 / 3) ^ 4
) - .031639 * ((X1 / 3) ^ 6)
+ 0.0444 * ((X1 / 3) ^ 8)
2004 J2 = 1 - 2.25 * ((X2 / 3) ^
2) + 1.26560 * ((X2 / 3) ^ 4
) - .031639 * ((X2 / 3) ^ 6)
+ 0.0444 * ((X2 / 3) ^ 8)
2006 J3 = 1 - 2.25 * ((X3 / 3) ^
2) + 1.26560 * ((X3 / 3) ^ 4
) - .031639 * ((X3 / 3) ^ 6)
+ 0.0444 * ((X3 / 3) ^ 8)
2008 J4 = 1 - 2.25 * ((X4 / 3) ^
2) + 1.26560 * ((X4 / 3) ^ 4
) - .031639 * ((X4 / 3) ^ 6)
+ 0.0444 * ((X4 / 3) ^ 8)
2009 J5 = 1 - 2.25 * ((X5 / 3) ^
2) + 1.26560 * ((X5 / 3) ^ 4
) - .031639 * ((X5 / 3) ^ 6)
+ 0.0444 * ((X5 / 3) ^ 8)
2010 J1 = (.5 - 0.5625 * ((X0 /
3) ^ 2) + 0.211 * ((X0 / 3) ^
4) - 0.03954 * ((X0 / 3) ^ 6
) + 0.00443 * ((X0 / 3) ^ 8)
) * X0
2012 J2 = (.5 - 0.5625 * ((X1 /
3) ^ 2) + 0.211 * ((X1 / 3) ^
4) - 0.03954 * ((X1 / 3) ^ 6
) + 0.00443 * ((X1 / 3) ^ 8)
) * X1

```

$$2014 \quad J3 = (.5 - 0.5625 * ((X2 / 3) ^ 2) + 0.211 * ((X2 / 3) ^ 4) - 0.03954 * ((X2 / 3) ^ 6) + 0.00443 * ((X2 / 3) ^ 8) ) * X2$$

$$2016 \quad J4 = (.5 - 0.5625 * ((X3 / 3) ^ 2) + 0.211 * ((X3 / 3) ^ 4) - 0.03954 * ((X3 / 3) ^ 6) + 0.00443 * ((X3 / 3) ^ 8) ) * X3$$

$$2018 \quad J5 = (.5 - 0.5625 * ((X5 / 3) ^ 2) + 0.211 * ((X5 / 3) ^ 4) - 0.03954 * ((X5 / 3) ^ 6) + 0.00443 * ((X5 / 3) ^ 8) ) * X5$$

$$2020 \quad T = X0 / 3.75$$

$$2022 \quad T1 = X1 / 3.75$$

$$2024 \quad T2 = X2 / 3.75$$

$$2026 \quad T3 = X3 / 3.75$$

$$2028 \quad T4 = X4 / 3.75$$

$$2029 \quad T5 = X5 / 3.75$$

$$2030 \quad I0 = 1 + 3.51562 * (T ^ 2) + 3.08994 * (T ^ 4) + 1.20675 * (T ^ 6) + 0.26597 * (T ^ 8) + 0.03607 * (T ^ 10)$$

$$2032 \quad IA = 1 + 3.51562 * (T1 ^ 2) + 3.08994 * (T1 ^ 4) + 1.20675 * (T1 ^ 6) + 0.26597 * (T1 ^ 8) + 0.03607 * (T1 ^ 10)$$

$$2034 \quad IV = 1 + 3.51562 * (T2 ^ 2) + 3.08994 * (T2 ^ 4) + 1.20675 * (T2 ^ 6) + 0.26597 * (T2 ^ 8) + 0.03607 * (T2 ^ 10)$$

$$2036 \quad IB = 1 + 3.51562 * (T3 ^ 2) + 3.08994 * (T3 ^ 4) + 1.20675 * (T3 ^ 6) + 0.26597 * (T3 ^ 8) + 0.03607 * (T3 ^ 10)$$

$$2038 \quad IE = 1 + 3.51562 * (T4 ^ 2) + 3.08994 * (T4 ^ 4) + 1.20675 * (T4 ^ 6) + 0.26597 * (T4 ^ 8) + 0.03607 * (T4 ^ 10)$$

$$2039 \quad ID = 1 + 3.51562 * (T5 ^ 2) + 3.08994 * (T5 ^ 4) + 1.20675 * (T5 ^ 6) + 0.26597 * (T5 ^ 8) + 0.03607 * (T5 ^ 10)$$

$$2040 \quad I1 = (0.5 + 0.8789 * (T ^ 2) + 0.514 * (T ^ 4) + 0.150849 * (T ^ 6) + 0.02658 * (T ^ 8) + 0.003015 * (T ^ 10)) * X0$$

$$2042 \quad I2 = (0.5 + 0.8789 * (T1 ^ 2) + 0.514 * (T1 ^ 4) + 0.15$$

$0849 * (T1 \wedge 6) + 0.02658 * (T1 \wedge 8) + 0.003015 * (T1 \wedge 10)) * X1$   
 2044 I3 =  $(0.5 + 0.8789 * (T2 \wedge 2) + 0.514 * (T2 \wedge 4) + 0.150849 * (T2 \wedge 6) + 0.02658 * (T2 \wedge 8) + 0.003015 * (T2 \wedge 10)) * X2$   
 2046 I4 =  $(0.5 + 0.8789 * (T3 \wedge 2) + 0.514 * (T3 \wedge 4) + 0.150849 * (T3 \wedge 6) + 0.02658 * (T3 \wedge 8) + 0.003015 * (T3 \wedge 10)) * X3$   
 2048 I5 =  $(0.5 + 0.8789 * (T4 \wedge 2) + 0.514 * (T4 \wedge 4) + 0.150849 * (T4 \wedge 6) + 0.02658 * (T4 \wedge 8) + 0.003015 * (T4 \wedge 10)) * X4$   
 2049 I6 =  $(0.5 + 0.8789 * (T5 \wedge 2) + 0.514 * (T5 \wedge 4) + 0.150849 * (T5 \wedge 6) + 0.02658 * (T5 \wedge 8) + 0.003015 * (T5 \wedge 10)) * X5$   
 2054 Y0 =  $+ 0.3675 + 0.6056 * (X3 / 3 \wedge 2) - 0.7465 * (X3 / 3 \wedge 4) + 0.253 * (X3 / 3 \wedge 6) - 0.0426 * (X3 / 3 \wedge 8) + 3.14 * \text{LOG}(X3 / 2) * JV$   
 2056 YA =  $+ 0.3675 + 0.6056 * (X2 / 3 \wedge 2) - 0.7465 * (X2 / 3 \wedge 4) + 0.253 * (X2 / 3 \wedge 6) - 0.0426 * (X2 / 3 \wedge 8) + 3.14 * \text{LOG}(X2 / 2) * JV$   
 2058 YE =  $+ 0.3675 + 0.6056 * (X4 / 3 \wedge 2) - 0.7465 * (X4 / 3 \wedge 4) + 0.253 * (X4 / 3 \wedge 6) - 0.0426 * (X4 / 3 \wedge 8) + 3.14 * \text{LOG}(X4 / 2) * JE$   
 2059 YD =  $0.3675 + 0.6056 * (X5 / 3 \wedge 2) - 0.7465 * (X5 / 3 \wedge 4) + 0.253 * (X5 / 3 \wedge 6) - 0.0426 * (X5 / 3 \wedge 8) + 3.14 * JD * \text{LOG}(X5 / 2)$   
 2062 Y1 =  $- 0.6366 + .2212 * (X2 / 3) \wedge 2 + 2.1683 * (X2 / 3) \wedge 4 - 0.7435 * (X2 / 3) \wedge 6 + 0.31239 * (X2 / 3) \wedge 8 + (2 / 3.14) * \text{LOG}(X2 / 2) * J3$   
 2064 Y2 =  $- 0.6366 + .2212 * (X3 / 3) \wedge 2 + 2.1683 * (X3 / 3) \wedge 4 - 0.7435 * (X3 / 3) \wedge 6 + 0.31239 * (X3 / 3) \wedge 8 + (2 / 3.14) * \text{LOG}(X3 / 2) * J4$   
 2070 KA =  $IV * \text{LOG}(X2 / 2) - 0.5772 + .42278 * (X2 / 2) \wedge$

```

      2 + .23069 * (X2 / 2) ^ 4 +
      .03488 * (X2 / 2) ^ 6
2072 KE = IE * LOG (X4 / 2) - 0
      .5772 + .42278 * (X4 / 2) ^
      2 + .23069 * (X4 / 2) ^ 4 +
      .03488 * (X4 / 2) ^ 6
2074 KB = IB * LOG (X3 / 2) - 0
      .5772 + .42278 * (X3 / 2) ^
      2 + .23069 * (X3 / 2) ^ 4 +
      .03488 * (X3 / 2) ^ 6
2076 KD = ID * LOG (X5 / 2) - 0
      .5772 + .42278 * (X5 / 2) ^
      2 + .23069 * (X5 / 2) ^ 4 +
      .03488 * (X5 / 2) ^ 6
2080 K1 = (X4 * LOG (X4 / 2) *
      I5 + 1 + 0.15443 * (X4 / 2) ^
      2 - 0.67278 * (X4 / 2) ^ 4 -
      0.1856 * (X4 / 2) ^ 6) / X4
2082 K4 = (X3 * LOG (X3 / 2) *
      I4 + 1 + 0.15443 * (X3 / 2) ^
      2 - 0.67278 * (X3 / 2) ^ 4 -
      0.1856 * (X3 / 2) ^ 6) / X3
2084 K3 = (X2 * LOG (X2 / 2) *
      I3 + 1 + 0.15443 * (X2 / 2) ^
      2 - 0.67278 * (X2 / 2) ^ 4 -
      0.1856 * (X2 / 2) ^ 6) / X2
2900 M1 = ID * KE - KD * IE
2910 M2 = IB
3020 M3 = KB
3025 M4 = 0
3030 M5 = (EP * I2 * IV) / (KP *
      IA) - 4.5 * I3 / KV
3040 M6 = (EP * I2 * KA) / (KP *
      IA) - 4.5 * K3 / KV
3050 M7 = - (KD * I5 + ID * K1)
      / KE
3060 M8 = 4.5 * I4 / KV
3070 M9 = - 4.5 * K4 / KV
3100 DL = M1 * M5 * M9 + M2 * M6
      * M7 - M7 * M5 * M3 - M1 *
      M6 * M8
3110 PRINT DL,L
3150 IF DL > 0 THEN 3200
3160 L = L - 0.0001
3170 GOTO 915
3200 PRINT B,L

```

```

JPR#1
JPRINT "B=";B
B=88.0000003

```

```

JPRINT "L=";L
L=.0713999998

```

## BIBLIOGRAFIA

- [1] NEUSH, M; & KIESER, J. Vacuum 34: 959, 1984.
- [2] SHARMA, A.K; et al. J. Appl. Polymer Sci. 26: 2205, 1981
- [3] MARCHAND, J.L; et al. Nitruration par plasma de surfaces metaliques. Laboratoire L.P.G.P. Orsay. Rapport L.P. 211, 1985.
- [4] d'AGOSTINO, R; & FLAMM. D. L. J. Appl. Phys. 52(1): 162, 1981.
- [5] KUSHNER, M. J. J. Appl. Phys. 53(4): 2933, 1982.
- [6] DREYFUS, R. W; et al. Pure & Appl. Chem. 57(9): 1265, 1985.
- [7] WALKUP, R. E; et al. J. Chem. Phys. 84(5): 2668, 1986.
- [8] d'AGOSTINO, R; et al. Plasma Chem. Plasma Process 5(3): 239, 1985.
- [9] HEIDNER III, R. F. J. Photochem. 25: 449, 1984.
- [10] FERREIRA, C. M; & GOUSSET, G. J. Phys. D a ser publicado.
- [11] PINHEIRO, M; et al. Relatório do Centro de Eletrodinâmica - Universidade Técnica de Lisboa - junho 1988.
- [12] CACCIATORE, M; et al. Plasma Phys. 18(5): 279, 1978.
- [13] CAPITELLI, M; & DILONARDO, M. Chem. Phys. 30: 95, 1978.
- [14] KHAKOO, M. A; et al. Acta Physica Polonica A 61(6): 589, 1982.
- [15] ZIPF, E. C. Planet Space Sci. 33(11): 1303, 1985.
- [16] LAWTON, S. A; & PHELPS, A. V. J. Chem. Phys. 69(3): 1055, 1978.
- [17] NOBLE, C. J; & BURKE, P. G. J. Phys. B: At. Mol. Phys. 19: 35, 1986.
- [18] RAPP, D; & BRIGLIA, D. D. J. Chem. Phys. 43(5): 1480, 1965.
- [19] KONISHI, A; et al. J. Phys. Soc. Japan 29: 526, 1970.
- [20] PHELPS, A. V. Canad. J. Chem. 47: 1783, 1969.

- [21] MASEK, K; et al. Czech. J. Phys. B 28: 1321, 1978.
- [22] CHOO, K. Y; & LEU, M. T. Int. J. Chem. Kinetics 17: 1155, 1985.
- [23] HARRISON, L; & MORUZZI, J. L. J. Phys. D: Appl. Phys. 5: 1239, 1972.
- [24] AMAYEN, H; et al. C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. Ser B 11: 279, 1974.
- [25] MASAOKI, Y. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 16(7): 587, 1976.
- [26] MILLER, J. H; & BOESE, R. W. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 16(7): 595, 1976.
- [27] CAPITELLI, M; et al. Plasma Physik 20(2): 83, 1980.
- [28] THOMPSON, J. B. Proc. Roy. Soc. London Ser A, 262: 503, 1961.
- [29] PANAFIEU, P. Etude d'une decharge luminescente d'oxygene par spectroscopie V.U.V (Thèse de Docteur de 3<sup>ème</sup> Cycle - Orsay - 1986).
- [30] LASKA, L; et al. Czech. J. Phys. B 29: 498, 1979.
- [31] MASEK, K; & LASKA, L. Acta. Phys. slov. 29(2): 172, 1979.
- [32] GOUSSET, G; et al. XVIII I.C.P.I.G, Agos 1987.
- [33] BELL, A. T. Ind. Eng. Chem. Fundam. 10(3): 373, 1971.
- [34] THOMPSON, J. B. Proc. Roy. Soc. London Ser A, 73A: 818, 1959.
- [35] HERMAN, L; et al. J. Phys. Radium 22(1): 1, 1961.
- [36] CHAMBOUX, J; et al. C. R. Acad. Sci., Ser C 277(3): 129, 1973.
- [37] LASALE, J; & SICART, J. C. R. Acad. Sci., Ser B 279(2): 21, 1974.
- [38] BOISSE-LAPORTE, C; et al. Symp. Proc. 7<sup>th</sup> Int. Symp. Plasma Chem. 4: 1371, 1985.

- [39] ALLIS, W. P; & BROWN, S. C. Phys. Rev. 84(3): 519, 1951.
- [40] BRAKE, M; et al. Plasma Chem. Plasma Process. 3(1): 63, 1983.
- [41] BRAKE, M. L; & KERBER, R. L. Plasma Chem. Plasma Process. 3(1): 79, 1983.
- [42] YAMADA, N; et al. Japan Kokai 76 55, 162, 14 May 1976, apound Chem. abst. 86: 60209k, 1977.
- [43] POINTU, A. M; & RICARD, A. Reactivité dans les plasmas: applications aux lasers et au traitement de surfaces. Les Ulis, Les Editions de Physique, 1984.
- [44] CHAPMAN, B. Glow Discharges Processes: sputtering and plasma etching. USA, John Wiley, 1980.
- [45] POINTU, A. M. Discharges. Rapport LPGP - Orsay, 1982.
- [46] DELCROIX. J. L. Physique des plasmas 2. Dunod, 1966.
- [47] ELIASON, B. Brown Boveri Forschungszentrum: Electrical discharge in oxygen. Part 1: Basis data and rate coefficients. 1983.
- [48] KRUPENIE, P. H. Optical phys. Divisions, National Bureau of standards. J. Phys. Chem. Ref. Data, 1(2), 1972.
- [49] BORST, W. L; & ZIPF, E. C. Phys. Rev. A 1(5): 1410, 1970.
- [50] MOISAN, M; et al. Rev. Phys. Appl. 15: 1383, 1980.
- [51] NGHIEN, P; et al. Decharge cree par une onde de surface: Inhomogeneite axiale et propagation de l'onde. Laboratoire LPGP - Orsay. Rapport L.P 188, 1981.
- [52] BOISE, C. Rôle de la fréquence d'excitation dans les decharges creees par ondes de surface. (Thèse de Docteur de 3<sup>ème</sup> Cycle. Orsay, 1984.
- [53] MAREC, J; et al. Microwaves discharges. Laboratoire LPGP, Orsay. Rapport L.P 192, 1981.

- [54] DARCHICOURT, R; et al. Traitement de surface du polypropylene par plasma microonde Argon/Oxygene. Laboratoire LPGP, Orsay. Rapport L.P 228, 1988.
- [55] BOISSE-LAPORTE, C; et al. J. Phys. D 20: 197, 1987.
- [56] GRANIER, A; et al. J. Phys. D 20: 204, 1987.
- [57] DERVISEVIC, E. Decharges microondes dans les tubes capillaires. (Thèse de Docteur de 3<sup>ème</sup> Cycle. Orsay, 1984).
- [58] MOISAN, M; et al. Phys. Lett. 50 A(2): 125, 1974.
- [59] MOISAN, M; et al. IEEE Transactions on Plasma Sci. PS - 3(2): 55, 1975.
- [60] MOISAN, M; et al. J. Phys. D: Appl. Phys. 12: 219, 1979.
- [61] BOISSE-LAPORTE, C; et al. J. Appl. Phys. 61: 1740, 1987.
- [62] CHAKER, M; et al. Etude d'une decharge creee par une onde de surface. Laboratoire LPGP, Orsay. Rapport L.P 190, 1981.
- [63] SAADA, S. Etude d'une decharge microonde dans les melanges Argon/Helium. (Thèse de Docteur de 3<sup>ème</sup> Cycle. Orsay, 1983).
- [64] FERREIRA, C. M. J. Phys. D: Appl. Phys. 14: 1811, 1981.
- [65] FERREIRA, C. M. J. Phys. D: Appl. Phys. 16: 1673, 1983.