UNIVERSITÉ DU BURUNDI
GRENIER DU SAVOIR DU BURUNDI
Dépôt institutionnel officiel
https://repository.ub.edu.bi

Etude expérimentale d’un plasma d’air non thermique à pression atmosphérique génère par des hautes tensions de courant continu

Bantu Mburunge, Frédéric; Sous la direction du : Pr. Mugumaoderha Cubaka Mac; Dr. Simbizi René

2024
UB, Faculté des sciences
https://repository.ub.edu.bi/handle/123456789/956

Document téléchargé depuis le **Grenier du Savoir du Burundi** — https://repository.ub.edu.bi

UNIVERSITE DU BURUNDI
FACULTE DES SCIENCES
Département de Physique

ETUDE EXPERIMENTALE D'UN PLASMA D'AIR NON THERMIQUE A PRESSION ATMOSPHERIQUE GENERE PAR DES HAUTES TENSIONS DE COURANT CONTINU

Par

BANTU MBURUNGE Frédéric

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention
du diplôme de Master en Sciences Physiques
Spécialité : Physique Fondamentale

Sous la direction du :

Pr. MUGUMAODERHA CUBAKA Mac

Dr. SIMBIZI René

Bujumbura, Mai 2024

Les membres du jury

Pr Sébastien NIYONZIMA (Président),
Pr Hippolyte NYENGERI (Secrétaire),
Dr Pierre-Célestin KARANGWA (membre),
Pr Mac MUGUMAODERHA CUBAKA (Directeur),
Dr René SIMBIZI (Co-directeur).

Dédicace

A ma défunte mère, qui nous a quittés pendant que j'étais en pleine formation et à toutes ces bonnes personnes qui n'ont jamais cessé de penser à nous.

Remerciements

Au terme de ce travail, je tiens à remercier certaines personnes qui ont contribué d'une manière ou d'une autre à sa réalisation et à son aboutissement.

Tout d'abord, ma profonde gratitude va à l'endroit du Professeur Mac MUGUMAODERHA CUBAKA et du Docteur René SIMBIZI pour avoir accepté très gentiment de diriger ce mémoire et pour leur soutien permanent.

Mes remerciements vont aussi au Laboratoire de Physique des Solides et des Interfaces (LPSI) de l'Institut Supérieur Pédagogique de Bukavu (ISP/Bukavu) pour m'avoir donné la possibilité de réaliser les expériences de ce travail.

Je souhaite encore exprimer ma gratitude au professeur Philippe LAMBIN de l'Université de Namur et de L'ISP/Bukavu pour la confiance mise en moi et pour l'appui financier, sans quoi cette formation ne saurait aboutir.

Que les familles Mburunge, Birhula, Kanyonyo, Cikonga et Bahizire puissent trouver ma gratitude pour les bienfaits et les soutiens indéfectibles. Je crois être sur la bonne voie grâce à vous.

A mes camarades de la promotion : Niyomugavyi Sadock-Kevin, Harerimana Donate, Sengiyumva Joseph, Bayaga Henry, Nizigama Jérome, Nsabimana Fidèle, avec qui nous avons partagé un long moment ensemble ; toutes les bonnes choses pour la suite.

A toute la communauté congolaise vivant au sein du campus de l'Université du Burundi, qu'elle puisse trouver nos sincères remerciements pour le moment passé ensemble.

Enfin, je remercie les membres du jury pour la lecture et l'évaluation de ce mémoire.

Résumé

Le plasma peut désigner une matière d'énergie instable, compte tenu de sa réaction avec son environnement immédiat.

Les scientifiques produisent actuellement des plasmas dans des laboratoires, pour exploiter l'énergie de ses espèces (ions, particules excitées, ...) dans différentes applications. L'allumage de ces plasmas a toujours été facilité grâce à l'intervention des gaz rares comme gaz plasmagène.

Dans la littérature, nous rencontrons plusieurs études qui ont été menées sur différentes sources des plasmas, mais peu sont celles qui se sont focalisées sur les sources à courant continu et avec de l'air comme gaz plasmagène. C'est dans ce cadre qu'une étude expérimentale d'un plasma froid à la pression atmosphérique et généré par une source haute tension à courant continu a été faite dans l'optique de faire sa caractérisation et de donner des orientations sur ses applications.

La caractérisation du plasma obtenu a été faite par la méthode de la spectroscopie d'émission optique. Grâce à un code développé sous Octave, nous avons pu déterminer la densité et les températures d'excitation et de vibration des espèces.

Mots clés : Plasma, spectroscopie, gaz rares, air, émission, température, raie spectrale, bande moléculaire, densité, vibration, ions, électrons, pression.

Abstract

A plasma can designate a material with unstable energy given its reaction with its nearest environment.

Scientists are currently producing plasmas in laboratories to exploit the energy of its species (ions, excited particles, ...) in different applications. The ignition of these plasmas has always been facilitated thanks to the intervention of rare gases such as plasma gas.

In the literature, we come across several studies which have been carried out on different plasma sources but few have focused on direct current sources and with air as plasmatic gas. It is in this context that an experimental study of the cold plasma at atmospheric pressure and generated by a direct current source which was made with the aim of characterizing it and giving guidance on its applications.

The characterization of the plasma obtained was carried out by the method of optical emission spectroscopy. Using a code developed under Octave, we were able to determine the density and the excitation and vibration temperatures of the species.

Keywords : Plasma, spectroscopy, rare gases, air, emission, temperature, spectral line, molecular band, density, vibration, ions, electrons, pressure.

Table des matières

Les membres du jury i

Dédicace i

Remerciements ii

Résumé iii

Abstract iv

Table des matières v

Liste des tableaux vii

Table des figures viii

Liste des sigles et abréviations x

Avant propos xii

1 Introduction générale 1
- 1.1 Contexte . . . 1
- 1.2 Problématique . . . 2
- 1.3 Intérêt du sujet et objectifs . . . 2
- 1.4 Approche méthodologique . . . 3

2 Revue de la littérature 4
- 2.1 Critères d'existence d'un plasma . . . 7
  - 2.1.1 Ecrantage de Debye . . . 7
  - 2.1.2 Oscillations de plasma . . . 8
- 2.2 Quelques sources plasma à décharge gazeuse . . . 8
  - 2.2.1 Décharges luminescentes à courant continu : type de source ayant fait l'objet de notre étude. . . . 8
  - 2.2.2 Décharges radiofréquences (rf) à couplage capacitif (cc) . . . 10
  - 2.2.3 Décharges à barrière diélectrique (DBD) . . . 10
  - 2.2.4 Plasmas induits par micro-ondes . . . 11
- 2.3 Applications physiques des Plasmas . . . 12
  - 2.3.1 Dépôt des couches minces . . . 12
  - 2.3.2 Traitement des surfaces . . . 14
  - 2.3.3 Écrans plasma . . . 14

2.3.4 Lasers . . . 15
2.4 Plasmas pour les questions environnementales . . . 16
2.4.1 Plasma pour énergie propre et durable . . . 17
2.4.2 Plasma dans les procédés de décontamination . . . 18
2.4.3 Applications biomédicales . . . 19
2.4.4 Fusion thermonucléaire contrôlée . . . 21

3 Spécification d'un plasma froid à la pression atmosphérique généré par des hautes tensions à courant continu 23
3.1 Introduction . . . 23
3.2 Approche théorique et méthodologique . . . 24
3.2.1 Structure moléculaire . . . 24
3.2.2 Spectre moléculaire . . . 27
3.2.3 Profils des raies spectrales. . . . 28
3.2.4 Logiciels de simulation de spectres radiatifs . . . 30
3.2.5 Manipulation . . . 30
3.3 Présentation et discussion des Résultats . . . 31
3.4 Conclusion . . . 38

4 Analyse qualitative et quantitative du spectre d'émission optique d'une décharge luminescente à courant continu 39
4.1 Densité du plasma . . . 39
4.2 Mesure de température . . . 41
4.2.1 Température d'excitation . . . 46
4.2.2 Température de vibration . . . 47
4.3 Conclusion . . . 51

5 Conclusion générale et perspectives 53
5.1 Conclusion générale . . . 53
5.2 Perspectives . . . 54

Bibliographie 55

Liste des tableaux

3.1 *Dénomination des états électroniques suivant les valeurs de* Λ 27
3.2 *Règles de sélection pour les transitions dipolaires électriques des molécules diatomiques* 28
3.3 *Longueurs d'onde, transitions électroniques et niveaux vibratoires des espèces identifiées (SPS : deuxième système positif du* N_2 *et FNS : premier système négatif du* N_2^+*).* 34

4.1 N_2, *second système positif. Coefficient d'Einstein* $A_{v'v''}$ (s^{-1}) 42
4.2 N_2, *second système positif. Coefficient d'Einstein* $A_{v'v''}$ (s^{-1}) 42
4.3 N_2, *second système positif. Fréquence de la transition en* cm^{-1} , $f_{v'v''}$ 43
4.4 N_2, *second système positif. Fréquence de la transition en* cm^{-1}, $f_{v'v''}$ 43
4.5 N_2^+, *premier système négatif. Coefficient d'Einstein* $A_{v'v''}$ (s^{-1}) 44
4.6 N_2^+, *premier système négatif. Coefficient d'Einstein* $A_{v'v''}$ (s^{-1}) 44
4.7 N_2^+, *second système positif. Fréquence de la transition en* cm^{-1}, $f_{v'v''}$) 45
4.8 N_2^+, *second système positif. Fréquence de la transition en* cm^{-1}, $f_{v'v''}$) 45
4.9 *Raies d'Azote sélectionnées pour le calcul de* T_{ex} 46

Table des figures

2.1 *Schéma de principe de la pulvérisation cathodique et le plasma obtenu par la pulvérisation cathodique* 9
2.2 *Différentes configurations de décharges à barrières diélectriques (DBD)* 11
2.3 *Différentes étapes du dépôt d'un film sur un substrat : (a) un seul atome arrive et peut migrer sur la surface, (b) arrivée d'un deuxième atome et combinaison en doublet, (c) nucléation en " îlots d'atomes ", (d) accroissement des îlots, (e) coalescence des îlots et (f) formation d'un film continu* 13
2.4 *L'application des couches minces dans la fabrication des certains composants électroniques et dans la fabrication des cellules photovoltaïques* 13
2.5 *Différentes étapes de réalisation d'un circuit intégré : (a) dépôt d'un film métallique ; (b) dépôt de résine photosensible ; (c) exposition optique à travers un modèle ; (d) développement de résine photosensible ; (e) gravure au plasma ; et (f) élimination du photorésiste restant* 14
2.6 *Application de traitement de surface : fabrication d'un cristal photonique sur membrane suspendue de (In)GaAs* 15
2.7 *Scéma de fonctionnement des PDPs couleurs et un écran plasma commercial* . 16
2.8 *Laser Hélium-Néon* 16
2.9 *Schéma des technologies de conversion par plasma pour la production de gaz synthétiques* 18
2.10 *Configurations d'électrodes typiques pour les trois différents types de rejets dans et au contact de liquides : a) directs, réacteur à décharge en phase liquide ; (b) un réacteur à décharge en phase gazeuse avec électrode liquide ; (c) réacteur à décharge à bulles* 19
2.11 *Décharge électrique pulsée multicanal dans l'eau générée à l'aide d'électrodes métalliques revêtues de céramique poreuse* 19
2.12 *Amélioration de la procédure de cicatrisation d'une plaie causée sur la peau d'une souris, après le traitement avec des ondes d'ionisation générées en He − O_2 (99% − 1%)* 20
2.13 *(a) Traitement d'un doigt humain (cicatrisation des plaies), (b) inactivation des bactéries, (c) procédure de régénération de peau de visage et (d) traitement de tumeur en utilisant de sources différents de plasmas froids à la pression atmosphérique biocompatibles* 20
2.14 *Spectre global analytique montrant tous les émissions des espèces identifiées dans la région spectrale 250-900 nm dans les expériences de Gazeli K.* 21
2.15 *Fusion par confinement magnétique d'un stellarator* 22

3.1 *Diagramme représentant les niveaux d'énergie d'une molécule et quelques transitions* 25

3.2 *Photo de l'installation du montage. De gauche à droite : un ordinateur pour le traitement des données reçues de la part du spectromètre, en couleur blanche à côté de la pompe à vide qui vient tout juste après l'ordinateur et enfin le réacteur que nous avons utilisé.* 31
3.3 *Décharge produite dans l'un des réacteurs utilisés* 32
3.4 *Spectre d'émission optique d'un plasma He-air* 32
3.5 *Spectre d'émission optique observé dans notre expérience pour une décharge DC dans l'air à la pression atmosphérique* 33
3.6 *Spectre identifié après ajustement.* 35
3.7 *Spectre expérimental observé et celui obtenu par le Logiciel Specair et Lifbase pour le premier système négatif de* N_2^+ *(*$330 - 472$ *nm) à température électronique de* 3790 *K* 35
3.8 *(a)* ***12*** *:* H_α *à* 653.4 *nm,* ***13*** *:* N_2*(B-A) à* 660.7 *nm,* ***14*** *:*$He3^1D - 2^1P$ *à* 668 *nm,* ***15*** *:* H_α *à* 678 *nm ; (b)* ***16*** *:* $He3^1S - 2^1P$ *à* 726 *nm,* ***17*** *:* $N_2(B-A)$ *à* 738 *nm,* ***18*** *:* $N_2(B-A)$ *à* 750 *nm,* ***19*** *:* $N_2(B-A)$ *à* 762 *nm,* ***20*** *:* $O\ ^5P - ^5S^0$ *à* 777.3 *nm* 36
3.9 *La comparaison du spectre expérimental observé et ceux de Gazeli K, 2015 sous une tension de 7,3 kV, pulsée à 10 kH*$_z$ *et de Walsh & al, 2010. par décharge à couplage capacitif de 3W* 37

4.1 *La distribution du peuplement (par* m^{-3}*) des niveaux vibrationnels en fonction de la longueur d'onde en nm* 40
4.2 *Diagramme de Boltzmann pour le calcul de la température d'excitation/électronique des niveaux d'énergie de l'azote. Avec* $\alpha = \left(\frac{\epsilon\lambda_{u,l}}{g_u A_{ul}}\right)$ 47
4.3 *Diagramme de Boltzmann pour le calcul de la température de vibration, avec* $\alpha = \left(\frac{I_{u,l}}{f_{ul}A_{ul}}\right)$. 48
4.4 *Température vibrationnelle estimée à partir de la méthode de superposition des spectres : expérimental observé, dans la région où nous avons le second système négatif* N_2^+ *(avec des pics A, B et C) et du spectre calculé par le logiciel SPECAIR pour le même système de la molécule d'azote.* 49
4.5 *Variation de la température vibrationnelle de* N_2*(SPS) (*$\Delta v = -2$*) en fonction : a) de la tension (Q=2 slm, f=10 kHz, rc=*1%*), b) du débit (Vp=7.5 kV, f=10 kHz, rc=*1%*), c) de la fréquence (Q=2 slm, Vp=7.5 kV, rc=*1%*) et d) du rapport cyclique (Q=2 slm, Vp=7.5 kV, f=10 kHz).* 50

Liste des sigles et abréviations

AC : Alternative Current (Courant alternatif)
AIP : American Institute of Physics (Institut américain de Physique)
AO : Atomic Orbitals (OA : orbitale atomique)
AOP : Advanced Oxidation Processes (Oxydations dites procédés avancés)
AP-PECVD : Atmospheric Pressure Plasma Enhanced a Chemical Vapor Deposition (Plasma à pression atmosphérique pour le dépôt chimique en phase vapeur amélioré)
CLOA : Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques
CMP : Coupled Microwave Plasma (Plasma à micro-onde capacitif)
CVD : Chemical Vapor Deposition (Dépôt chimique en phase vapeur)
DBD : Décharge à Barière Diélectrique
DC : Direct current (Courant continu)
ETC : Equilibre Thermodynamique Complet
ETL : Equilibre Thermodynamique Local
ETLP : Equilibre Thermodynamique Local Partiel
FNS : First Negative System (premier système négatif)
FWHM : Full-Width at Half-Maximum (largeur à mi-hauteur de la raie)
ICP : Inductively Coupled Plasma (Plasma à couplage inductif)
ICP-MS : Inductively coupled plasma mass spectrometry (Spectrométrie de masse du plasma à couplage inductif)
ICP-OES : Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (spectroscopie d'émission optique du plasma à couplage inductif)
IOP : Institute of Physics Publishing (Édition de l'Institut de physique)
ISP : Institut Supérieur Pédagogique
LPSI : Laboratoire de Physique des Solides et des Interfaces
LTE : Local Thermodynamic Equilibrium (Equilibre thermodynamique local)
MIP : Microwave Induced Plasma (Plasma induit par micro-onde)
MPT : Microwave Plasma Torch (Torche plasma à micro-onde)
MSW : Municipal Solid Waste (Déchets solides municipaux)
MW : Microwave (Micro-onde)
OES : Optical Emission Spectroscopy (SEO : Spectroscopie d'émission optique)
OM : Orbitale Moléculaire
PDP : Panel Display Plasma (Ecran plasma)
PVD : Physical Vapor Deposition (Dépôt physique en phase vapeur)
RF : Radio Fréquence
SPS : Second Positive System (Second système positif)
TIA : Torche à injection Axiale
UV : Ultraviolet
UVA : Ultraviolets proches
UVB : Ultraviolets de longueurs d'ondes moyennes

UVC : Ultraviolets de longueurs d'ondes courtes

Avant propos

Ce mémoire rentre dans le cadre de l'obtention du diplôme de Master en Sciences Physiques, précisement en physique fondamentale. Il étudie un plasma d'air non thermique à la pression atmosphérique et généré par des hautes tensions de courant continu. L'idée de ce mémoire de recherche est venue du constat de la litterature, mais aussi de nos travaux antérieurs sur les techniques du plasma et ses applications.

En effet, depuis des années 1990 à nos jours, l'idée de produire du plasma non thermique à la pression atmosphérique a animé des chercheurs. Cette motivation vient du fait qu'à la pression atmosphérique le plasma peut être exploité dans une large gamme d'applications, mais aussi les réacteurs deviennent de plus en plus moins complexes.

Les gaz rares étant utilisés comme gaz plasmagènes dans plusieurs études. Cette étude se veut être une contribution devant permettre de mettre en relief les différents obstacles, mais aussi les opportunités que peut offrir un plasma d'air non thermique à la pression atmosphérique. Ceci a été possible grâce à la méthode de la spectoscopie d'émission optique utilisée dans ce travail.

Des difficultés n'ont pas manqué. Elles concernent particulièrement l'accès aux bases des données des certains logiciels performants, mais aussi à nos sources d'alimentation à tension fixe.

Chapitre 1

Introduction générale

1.1 Contexte

Certaines affirmations disent que 99% de la matière de l'univers se trouve dans l'état plasmatique, c'est-à-dire sous la forme d'un gaz électrifié avec des atomes dissociés en ions positifs et électrons négatifs [Chen, 1984]. Cette estimation paraît raisonnable compte tenu d'une part, du fait qu'à l'intérieur de l'atmosphère stellaire, les nébuleuses gazeuses sont à des formes plasmatiques et d'autre part dans notre vie quotidienne, où la rencontre avec les plasmas est illustrée par ces quelques exemples : la décharge d'un éclair, la douce lueur de l'aurore boréale, le gaz conducteur à l'intérieur d'un tube fluorescent ou d'une ampoule à néon, etc. Ces plasmas peuvent se présenter sous deux formes : les plasmas naturels et artificiels.

Les plasmas artificiels sont conçus, manipulés et observés dans des laboratoires pour des missions bien spécifiques parmi lesquelles nous pouvons citer [Bogaert *et al.*, 2002, Dspace, 2022] : les plasmas de traitement pour dépôt, gravure, modification de surface ou dopage par implantation ionique, dans certains types de téléviseurs, la propulsion par plasmas, la fusion nucléaire (phénomène dans le Tokamak, Stellarator et Z-pinch), ... Etant constitué par des atomes ou molécules dits "excités " (les électrons ne sont pas arrachés, mais portés dans des états d'énergie au potentiel élevé en restant liés au noyau) et qui peuvent se désexciter en émettant de la lumière ; le plasma devient un gaz émetteur de la lumière visible ou invisible (rayons X, ultraviolet : UV, infrarouge : IR, etc.) [Boris, 2015]. Le rayonnement émis est toujours porteur d'une information sur la constitution, la proportion des éléments du plasma émetteur et beaucoup d'autres informations physiques qui peuvent être analysées suivant les objectifs fixés par l'expérimentateur.

A part cette classification des plasmas qui est due à leur nature, les plasmas peuvent aussi se subdiviser en deux catégories principales : des plasmas à haute température et des plasmas à basse température qui incluent les décharges dans les gaz. Comme explique Gazeli K. dans sa thèse [Gazeli, 2015], la température dans le plasma est déterminée par les énergies moyennes (de translation T_g, de rotation T_r, de vibration T_v et celles liées à l'excitation électronique T_e) des particules de plasma (neutres et ions T_i) et de leurs degrés de liberté pertinents. Ainsi, les plasmas, comme des systèmes de composants multiples, sont capables de présenter plusieurs températures à l'équilibre. C'est ainsi que Fridman A., dans son ouvrage [Fridman, 2008], classifiera les plasmas à haute température comme celles ayant des températures approximatives $T_i \approx T_e \approx T_g$ comprise entre 5 10^3 *et* 10^4 K et les plasmas à basse température comme celles ayant 1°) $T_i \approx T_g$ comprise entre 300 K *et* 400 K ainsi que $T_i \ll T_e < 10^5 K$, appelé plasma non thermique froid et 2°) $T_i < T_e$ telle que $10^4 \leq T_e \leq 10^5$ K et $T_i = T_g \leq 4\ 10^3$ K, appelé plasma non thermique chaud.

1.2 Problématique

Pendant les deux dernières décennies, un effort a été fourni pour générer des plasmas non thermiques, à des pressions élevées, de préférence à proximité de la pression atmosphérique. Ceci est une tâche difficile en raison de l'instabilité et le risque d'une transition à l'arc [Barbier, 2014, Ben Amar, 2020, Gazeli, 2015, Kolb *et al.*, 2008, Bardos et Barankova, 2010]. Aujourd'hui, plusieurs approches sont effectuées pour produire des plasmas non thermiques (froids) à la pression atmosphérique avec différents types de réacteurs. Le développement et les progrès du plasma à pression atmosphérique ont éliminé le besoin de chambres à vide et de systèmes de pompage coûteux. Au cours des années deux mille, plusieurs autres applications (à part la fabrication et la miniaturisation des circuits) du plasma ont vu le jour, notamment la médecine plasmatique, le traitement de l'eau et des hydrocarbures et la conservation des aliments [Isra *et al.*, 2014].

Les plasmas froids générés par des réacteurs des divers types peuvent être produits dans divers milieux gazeux avec une décharge électrique de haute fréquence et de haute tension. En ce qui concerne la forme de la tension appliquée, on trouve dans la littérature des plasmas sous tension sinusoïdale (en kHz) [Bryant et Bradlet, 2011, Teschke *et al.*, 2011, Xiong *et al.*, 2008, Kim *et al.*, 2009, Gkelios *et al.*, 2011, Papadopoulos *et al.*, 2014], en courant continu (DC : Direct current) [Zhu et Lopez, 2012, Kolb *et al.*, 2008, Dudek *et al.*, 2007], en courant continu impulsionnel [Xiong *et al.*, 2009, Karakas *et al.*, 2010, Walsh *et al.*, 2010, Xiong *et al.*, 2010] (en kHz), en radio-fréquence (RF) [Gorree *et al.*, 2006, Van Gils *et al.*, 2013] et/ou en micro-onde (MW) [Shimuzu *et al.*, 2008, Zhang *et al.*, 2009].

Dans la plupart de résultats de ces recherches (Zhu Z. & Lopez, J. 2012), il est constaté que les sources de tension continue et pulsée ont été plus utilisées dans l'étude de la réactivité chimique des plasmas à gaz rares plus d'autres mélanges que dans l'étude des caractérisations des systèmes utilisant de l'air comme gaz plasmagène. De ce constat, nous nous sommes fixé comme mission de vérifier pourquoi les sources de tension à courant continu non pulsée ne sont pas couramment utilisées et pourquoi l'air n'est pas utilisé comme gaz plasmagène dans diverses applications plasmas. Une source de tension à courant continu a été choisie pour produire du plasma dans un réacteur à air, à des pressions proches de celle de l'atmosphère afin de répondre à ces différentes questions. La vérification a été réalisée par la caractérisation de ce plasma en vue de comparer les résultats obtenus à ceux trouvés dans la littérature pour des plasmas gaz rares-air.

Le choix de l'air comme gaz plasmagène et comme celui à analyser, a été fait à cause de son abondance et son accessibilité dans notre milieu, mais aussi pour des raisons à la fois sanitaires, réglementaires et environnementales dans l'optique de bien comprendre son spectre d'émission avec possibilité de renseigner sur sa pollution ou non.

1.3 Intérêt du sujet et objectifs

Les avancées de cette science du plasma dans les domaines de recherche et d'applications sont immenses comme nous pouvons le constater dans toutes les références déjà citées. Les travaux antérieurs du laboratoire LPSI (Laboratoire de Pysique de Solide et des Interfaces), qui consistaient à réaliser un réacteur de pulvérisation cathodique dans un réacteur de plasma d'air [Bantu Mburunge, 2017] et étudier le spectre d'émission optique d'un plasma de diazote [Bisimwa Mulenga, 2020], nous ont poussé à continuer nos recherches dans ce domaine. Pour ce fait, nous nous sommes fixé comme objectifs de (d') :

— identifier par la méthode de la spectroscopie d'émission optique les éléments constitutifs de la décharge à des pressions proches de celle de l'atmosphère ;

— comparer les résultats obtenus à ceux déjà validés par les scientifiques et présents dans des bases de données ;
— estimer la proportion des espèces au sein de la décharge ;
— mettre en relation les paramètres physiques et ceux du profil de la raie spectrale trouvée ;
— vérifier l'applicabilité du plasma produit.

1.4 Approche méthodologique

Par la spectroscopie d'émission optique (SEO) combinée à un programme informatique, on a procédé à la caractérisation de l'environnement du réacteur plasma, en déterminant : la densité des espèces constituant ce plasma, les températures de ce gaz, les influences de l'élargissement de leurs raies, ainsi que la (ré)activité chimique de ces plasmas si possible.

La structure de présentation est telle que, le premier chapitre est la partie introductive. Le deuxième chapitre fait un aperçu sur la revue de la littérature dans ce domaine, le troisième chapitre parle de la caractérisation du plasma d'air induit par une décharge à courant continu, le quatrième chapitre succédé par une conclusion générale et les perspectives (cinquième chapitre), parle des analyses quantitatives et qualitatives des spectres obtenus.

Chapitre 2

Revue de la littérature

Le terme plasma a été utilisé en physique pour la première fois par le physicien américain Irving Langmuir en 1928, par analogie avec le plasma sanguin [Pointou *et al.*, 1997], c'est un gaz partiellement ou totalement ionisé suffisamment dense pour être quasi-neutre. Il se présente comme le quatrième état de la matière (à part l'état solide, liquide et gazeux) bien qu'il n'y ait pas de transition brusque pour passer d'un de ces états au plasma ou réciproquement [Dspace, 2022].

L'état plasma est différentiable de l'état gazeux par les phénomènes d'interaction entre particules chargées en son sein et d'un point de vue dynamique, par sa sensibilité aux champs électriques et magnétiques [Kassir, 2020].

Il est vrai qu'une grande partie de l'Univers visible est à l'état plasma. Cela se justifie du fait que les étoiles, ainsi que toute la matière interstellaire visible sont à l'état de plasma. Bien qu'ils existent à l'état naturel, les plasmas de laboratoire sont créés par un apport d'énergie à un gaz neutre (énergie électrique, thermique, bombardement par un faisceau de particules énergétiques, etc.). On peut également distinguer deux grands groupes de plasmas de laboratoire, à savoir : les plasmas à haute température ou de fusion, et les plasmas dits à basse température ou à décharge gazeuse. Les propriétés physiques de ces milieux dépendent fortement des conditions physiques qui y règnent telles que la pression, la température, la densité des espèces chargées, les champs électromagnétiques, etc.

Comme mentionné par Kassir A., il existe une multitude de classifications possibles en fonction des conditions physiques qui règnent dans le milieu [Kassir, 2020]. La classification la plus préconisée est celle s'effectuant en termes de température électronique T_e et de température des particules lourdes T_g (atomes, molécules, ions), appelée simplement la température du gaz. Ceci revient à comparer ces deux grandeurs entre elles et de distinguer trois grandes classes de plasmas comme suit :

1. **Plasmas thermiques** :

   Ils ont comme caractéristique une température du gaz et celle des électrons de l'ordre de $10^4\ K$, avec $T_e \simeq T_g$, et pression comprise entre 10^4 et $10^7 Pa$. Les collisions au sein de ces plasmas sont suffisamment nombreuses et conduisent à l'établissement rapide de l'équilibre thermique et chimique.

   Un plasma est dit à l'équilibre thermodynamique complet (ETC) s'il peut être totalement décrit par seule température $T_{ray} = T_e = T_{ion} = T_{ex} = T$. Avec T_{ray}, T_e, T_{ion} et T_{ex}, respectivement la température du rayonnement, la température électronique, la température ionique et la température d'excitation d'une espèce donnée à un niveau d'ionisation donné. Comme dit Sougueh A., les processus qui ont lieu au sein d'un plasma à ETC sont contrebalancés par les phénomènes inverses, de telle sorte que le processus de mi-

croréversibilité soit satisfait dans le plasma et que la distribution des vitesses des espèces obéit à la loi de Maxwell [Sougueh, 2015]. Ainsi les équations de Planck, Maxwell, Dalton, Boltzmann, Saha et les équations de l'électroneutralité gouvernent le plasma.

— **Loi de Planck**
Cette loi détermine l'équilibre entre les différents processus d'émission et d'absorption. Dans le cas où un plasma obéit à cette loi, il est dit totalement "épais" et se comporte comme un corps noir dont la luminance spectrale s'écrit comme suit :

$$U_\lambda(T_{ray}) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5}\frac{1}{exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T_{ray}}\right) - 1}, \tag{2.1}$$

avec $U_\lambda, k_B, c, \lambda, h, T_{ray}$, respectivement la luminescence spectrale, la constante de Boltzmann, la célérité de la lumière, la longueur d'onde de la radiation, la constante de Planck et la température de rayonnement.

— **Loi de Maxwell**
Dans le cas où l'équilibre est établi dans le plasma, la distribution de vitesse d'une particule j (électron, ion ou atome neutre) obéit à la loi de Maxwell. Cette loi permet de déterminer la proportion des particules ayant une vitesse comprise entre v et $v+dv$.

$$f(v_j)dv = \left(\frac{m_j}{2\pi k_B T_j}\right)^{3/2} exp\left(-\frac{m_j v_j^2}{2k_B T_j}\right)dv, \tag{2.2}$$

où v_j et m_j sont respectivement la vitesse de la particule et sa masse. On précisera également que T_j, représente la température cinétique associée à la particule j.

— **Loi de Dalton**
Cette loi porte sur l'additivité des pressions partielles. Ainsi la pression totale p du plasma est reliée aux températures T_j des particules du milieu et à la température électronique T_e à travers les densités N_j de ces particules :

$$p = \sum_j N_j k_B T_j, \tag{2.3}$$

— **Loi d'électroneutralité**
Dans un plasma, la densité de charges électriques de signe opposé est la même. Il en découle la relation suivante :

$$N_e = \sum_j N_j q_j, \tag{2.4}$$

où q_j, N_j et N_e sont respectivement la charge associée à l'espèce donnée, sa densité, ainsi que la densité électronique.

— **Loi de Boltzmann**
Si on considère un ion z fois chargé d'une espèce donnée j, le rapport de population des niveaux supérieur u et inférieur l s'écrit de la façon suivante :

$$N_{j,u}^{(z)} = N_{j,l}^{(z)}\frac{g_{j,u}^{(z)}}{g_{j,l}^{(z)}}exp\left(-\frac{E_{j,u}^{(z)} - E_{j,l}^{(z)}}{k_B T_{ex}}\right) = \frac{N_J^{(z)}}{U_j^{(z)}}g_{i,u}^{(z)}exp\left(-\frac{E_{j,u}^{(z)}}{k_B T_{ex}}\right), \tag{2.5}$$

avec $N_{j,u}^{(z)}$, $N_{j,l}^{(z)}$, $E_{j,u}^{(z)}$, $E_{j,l}^{(z)}$, $g_{j,u}^{(z)}$ et $g_{j,l}^{(z)}$, respectivement les densités, les énergies d'excitation, et les poids statistiques des niveaux supérieur et inférieur. Les termes $N_j^{(z)}$ quant

à eux désignent la densité totale de l'état d'ionisation z. Enfin, $U_j^{(z)}$ est la fonction de partition :

$$U_j^{(z)} = \sum_u g_{j,u}^{(z)} exp\left(-\frac{E_{j,u}^{(z)}}{k_B T_{ex}}\right) \tag{2.6}$$

On remarque que quand u tend vers l'infini, $E_{j,u}^{(z)}$ tend vers l'énergie d'ionisation E_∞ et le terme $g_{j,u}^{(z)} exp\left(-\frac{E_{j,u}^{(z)}}{k_B T_{ex}}\right)$ ne tend pas vers zéro. Ce qui entraine que l'expression $U_j^{(z)}$ diverge. Cependant, dans un plasma, l'électron qui se trouve sur les couches externes d'un atome subit le champ électrique de l'atome mais également de ceux des autres particules chargées se trouvant autour de lui. Ce champ électrique extérieur entraine un abaissement du potentiel d'ionisation et autorise ainsi la convergence du terme $U_j^{(z)}$.

— **Loi de Saha**

Cette loi décrit l'équilibre entre deux états d'ionisation successifs d'une même espèce dans un milieu à l'équilibre thermodynamique. Ainsi pour une espèce j donnée :

$$\frac{N_j^{(z+1)} N_e}{N_j^{(z)}} = \frac{g_j^{(z+1)} g_e}{g_j^{(z)}} \frac{(2\pi m_e k_B T_{ion})^{3/2}}{h^3} exp\left(-\frac{E_{j,\infty}^{(z)}}{k_B T_{ion}}\right) \tag{2.7}$$

$E_{j,\infty}^{(z)}$ et m_e sont, respectivement, l'énergie d'ionisation de l'atome z fois chargé ainsi que la masse d'électron. En utilisant les fonctions de partitions $U_j^{(z)}$ et $U_j^{(z+1)}$ des ions chargés respectivement z et $(z+1)$ fois, l'équation (2.7) peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\frac{N_j^{(z+1)} N_e}{N_j^{(z)}} = 2\frac{U_j^{(z+1)}}{U_j^{(z)}} \frac{(2\pi m_e k_B T_{ion})^{3/2}}{h^3} exp\left(-\frac{E_{j,\infty}^{(z)} - \Delta E_{j,\infty}^{(z)}}{k_B T_{ion}}\right) \tag{2.8}$$

où $\Delta E_{j,\infty}^{(z)}$ représente l'abaissement du potentiel d'ionisation de l'ion, lequel est dû à la présence d'un champ électrique provenant des particules chargées autour de lui comme déjà expliqué ci-haut.

En laboratoire le plasma perd de l'énergie par le biais d'une forte radiation qui n'est pas totalement réabsorbée par ce dernier. Cela fait que l'ETC soit rompu. Toutefois la microréversibilité peut être satisfaite de façon locale. On parle alors de l'équilibre thermodynamique local (ETL). Dans ce cas, seule la loi de Planck est violée et le plasma peut être encore décrit par les lois de Boltzmann et de Saha à une seule température : la température électronique T_e, donnée par la distribution de vitesse de Maxwell-Boltzmann des électrons libres du milieu.

2. **Plasmas hors-équilibre** :

   Ce sont des milieux caractérisés par une température électronique beaucoup plus élevée que la température du gaz ($T_g \ll T_e$) . L'équilibre thermique et/ou chimique n'est pas établi dans ce type de milieu et les conditions de cet équilibre dépendent, selon la configuration expérimentale étudiée, du courant électrique injecté, du champ électrique ou du champ magnétique, de la stationnarité et de l'homogénéité du milieu, etc.

3. **Plasmas quasi-thermiques ou faiblement hors-équilibre** :

Ce sont des milieux intermédiaires caractérisés par une température électronique légèrement supérieure à la température du gaz, typiquement $T_e < 10 \times T_g$. L'état d'équilibre dans ces milieux dépend à la fois de l'efficacité des collisions élastiques dans la redistribution de l'énergie et des conditions expérimentales inhérentes au type de plasma étudié.

Dans cette partie du travail, un aperçu des certains types de plasmas à décharge gazeuse sera présenté et leurs principes de fonctionnement. Nous nous concentrerons principalement sur les plasmas hors équilibre thermodynamique (non thermique), même si certains plasmas LTE (Local Thermodynamic Equlibrium : équilibre thermodynamique local) sont brièvement décrits, lorsque nous le jugeons important dans le cadre de ce travail. Dans la suite nous parlons des critères d'existence d'un plasma, puis des sources plasmas à décharge gazeuse et enfin d'importantes applications des plasmas à décharge gazeuse sont décrites.

2.1 Critères d'existence d'un plasma

Certaines hypothèses sont sous-jacentes à l'utilisation de la théorie des plasmas. Elles définissent des "critères" d'existence du plasma ; critères qui peuvent être formulés comme suit :

2.1.1 Ecrantage de Debye

L'écrantage de Debye est caractéristique de tous les plasmas (hypothèse de quasi-neutralité) bien qu'il n'apparaît pas dans tous les milieux contenant des particules chargées. Dans un plasma, chaque charge électrique attire un nuage de charges de signe opposé. Autour de chaque ion positif, le champ électrique créé par l'ion fait qu'en moyenne, il y aura plus d'électron que d'ions. De même, autour d'un électron, il y aura, en moyenne plus d'ions que d'électrons. Ce nuage de particules de signes opposés à particule donnée écrante le champ électrique associé à cette particule, qui est quasiment nul à distance dénommée longueur de Debye λ_D.

La longueur de Debye λ_D est l'unité de longueur fondamentale en physique des plasmas et est d'une importance critique dans la théorie de la diffusion du plasma. Le phénomène d'écrantage fait que la longueur de Debye est la distance maximale pour laquelle ont peut observer des déviations notables par rapport à la neutralité électrique. Ainsi pour qu'un gaz de particules ionisé soit un plasma et ait ce comportement collectif, il faut que la densité du plasma soit telle qu'une sphère ayant un diamètre égal à la longueur de Debye contienne beaucoup plus qu'une particule et d'autre part, que les dimensions du plasma soient beaucoup plus grandes que la longueur de Debye, de telle sorte que la neutralité électrique sera toujours supposée réalisée à l'équilibre.

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{k_B T_e \varepsilon_0}{n_e e^2}}, \tag{2.9}$$

avec k_B la constante de Boltzmann, T_e température électronique, ε_0 la permittivité diélectrique dans le vide, n_e le nombre d'électrons par cm^3, et e la charge élémentaire.

Le plasma est quasiment neutre lorsque la densité des ions et celle des électrons sont dans la même proportion, c'est-à-dire $n_e \simeq n_i = n$ et où n est maintenant appelé la densité du plasma.

$$N_D = n\frac{4}{3}\pi(\lambda_D)^3 \gg 1 \tag{2.10}$$

De ce comportement collectif, nous avons :

$$\lambda_D \ll L, \tag{2.11}$$

avec N_D, nombre de particules dans la sphère de Debye et L dimension du récipient du plasma.

2.1.2 Oscillations de plasma

Les propriétés caractéristiques des plasmas, relativement à celles des fluides, sont essentiellement liées aux mécanismes d'interaction entre les différentes particules. Dans un plasma macroscopiquement neutre et composé d'électrons et d'ions, les particules interagissent électriquement. La force exercée par une particule sur une autre (force de Coulomb), inversement proportionnelle au carré de la distance entre les deux particules, agit sur des distances assez grandes. Ainsi, le mouvement de chaque particule chargée est influencé par la présence d'un grand nombre de particules chargées avoisinantes. En conséquence, le mouvement d'une particule est fonction de sa température et aussi des champs électriques créés par les particules chargées dans son voisinage. Cette situation contraste avec ce qui se passe dans un gaz de particules chargées où le mouvement d'une particule est indépendant de l'ensemble des particules voisins, jusqu'au choc avec autre particule unique.

Considérons un milieu chargé en particules libres, mais globalement neutre, un plasma par exemple, en équilibre dynamique. Si vis-à-vis de cet équilibre, à la suite d'une perturbation, il y a en un point, un excès de charges, il en résulte entre elles des forces de répulsion qui les écartent les unes des autres. Mais dans ce mouvement, leur inertie tend à les éloigner au-delà de la position d'équilibre, de telle sorte qu'il apparaît un excès de charges de l'autre signe, et ainsi de suite, donc des oscillations. Ce sont les oscillations de plasma dont il est facile de calculer la pulsation.

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m_e \varepsilon_0}} \tag{2.12}$$

avec sa fréquence :

$$f_p = \frac{\omega_p}{2\pi} \tag{2.13}$$

La fréquence f_p en Hz (hertz), s'appelle la fréquence plasma. Ces oscillations ne se propagent pas ; elles correspondent à un mouvement d'ensemble sur place des particules constituant le plasma. Elles ne peuvent exister que si la fréquence plasma est très grande devant la fréquence de collision inter-particules. En effet, lors d'un choc, une particule "oublie" son histoire antérieure et le fait qu'elle "participait" à un mouvement organisé. L'énergie de cette particule est alors perdue par l'oscillation et de choc en choc, celle-ci perd son "capital" d'énergie : elle s'amortit.

2.2 Quelques sources plasma à décharge gazeuse

2.2.1 Décharges luminescentes à courant continu : type de source ayant fait l'objet de notre étude.

Lorsqu'une différence de potentielle suffisante est appliquée entre deux électrodes (la cathode et l'anode) placés dans un gaz, ce dernier est décomposé en ions positifs et électrons, donnant lieu à une décharge électrique. Lorsque cette différence de potentiel reste constante, un

courant continu circulera entre ces deux électrodes, donnant lieu à une décharge luminescente à courant continu. Il convient de mentionner que dans la décharge luminescente DC, les électrodes jouent un rôle essentiel dans l'entretien du plasma par émission d'électrons secondaires.

Le mécanisme de la décomposition du gaz peut s'expliquer par la production des électrons primaires sur la cathode par source lumineuse (effet photoélectrique) ou soit par croissance du courant pour une tension appelée tension disruptive. Par cette tension, les électrons sont accélérés par le champ électrique engendré et entrent en collision avec les atomes de gaz. Les collisions les plus importantes sont les collisions inélastiques, conduisant à l'excitation et à l'ionisation du gaz. Les collisions d'excitation, suivies de désexcitations avec émission des rayonnements, sont responsables de la caractéristique "décharge luminescente". Ces processus d'émission d'électrons à la cathode et d'ionisation dans le plasma fait de la décharge luminescente un plasma.

Un autre processus important dans la décharge luminescente est le phénomène de pulvérisation cathodique qui se produit à des tensions suffisamment élevées. Quand les ions et les atomes du plasma bombardent la cathode, ils ne libèrent non seulement pas d'électrons secondaires, mais aussi des atomes du matériau cathodique (effet appelé pulvérisation). Les atomes pulvérisés peuvent devenir ionisés et/ou excités dans le plasma. Les ions peuvent être détectés avec un spectromètre de masse, et les atomes ou ions excités émettent des photons caractéristiques qui peuvent être mesurés avec la spectrométrie d'émission optique (C'est la base de la spectrochimie analytique). Alternativement, les atomes pulvérisés peuvent également diffuser à travers le plasma et peuvent être déposés sur un substrat (souvent placé sur l'anode) ; cette technique est utilisée dans la technologie des matériaux, par exemple, pour le dépôt de couches minces. A la Figure 2.1,Nous présentons une brève description du réacteur à pulvérisation cathodique et l'un de ceux que nous avons utilisés.

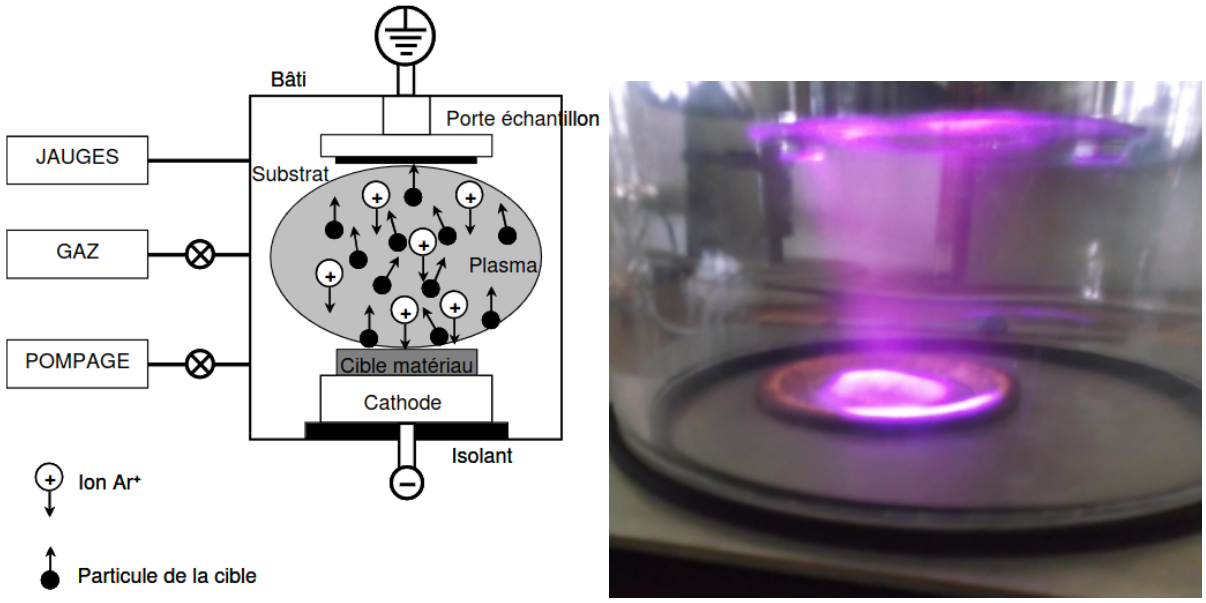


FIGURE 2.1 – *Schéma de principe de la pulvérisation cathodique et le plasma obtenu par la pulvérisation cathodique*

Source : Fig. de gauche [Meriche, 2008], Fig. de droite [Bantu Mburunge, 2017]

Une décharge luminescente DC peut fonctionner sur large gamme de conditions : la pression peut varier de moins de $1 Pa$ à la pression atmosphérique et la tension se situe généralement entre 300 et 1 500 V, mais pour certaines applications, il peut atteindre plusieurs kV et le courant est

généralement de l'ordre des *mA* [Bogaert *et al.*, 2002].

2.2.2 Décharges radiofréquences (rf) à couplage capacitif (cc)

Pour maintenir la décharge luminescente à courant continu, les électrodes doivent être conductrices. Lorsqu'une ou les deux électrodes sont non conductrices, la décharge s'éteindra par l'accumulation des charges positives et négatives des électrodes. Pour palier à ce problème, on applique une tension alternative entre les deux électrodes, de sorte que chaque électrode agira alternativement comme cathode et anode, et la charge accumulée pendant un demi-cycle sera au moins partiellement neutralisée par la charge opposée accumulés au cours du prochain demi-cycle. Les fréquences généralement utilisées pour ces tensions alternatives sont typiquement dans la radiofréquence ($1\ kHz - 10^3\ MHz$).

Les décharges à couplage capacitif peuvent également être générées par des tensions alternatives dans une autre plage de fréquences. Par conséquent, le terme décharge à "courant alternatif" (AC), par opposition à celle à courant continu, pourrait être plus approprié. En revanche, la fréquence doit être suffisamment élevée pour que la moitié de la période de la tension alternative soit inférieure au temps pendant lequel l'isolant se chargerait. Dans la pratique, de nombreux processus s'effectuent avec une valeur de 13,56 MHz pour ne pas interférer avec les canaux des communications [Chapman, 1980].

En plus d'appliquer une tension radiofréquence (RF) à décharge luminescente, la tension peut également être appliquée sous la forme d'une impulsions discrètes, généralement d'une durée de l'ordre de milli à microsecondes. Cela donne à la décharge tensions et des courants de crête beaucoup plus élevés pour la même puissance moyenne que dans un courant continu. A cette décharge luminescente instantanée on peut s'attendre à une meilleure efficacités (pulvérisation, ionisation et excitation). En effet, les phénomènes fondamentaux du plasma, tels que l'excitation et l'ionisation, dépendent fortement de l'intensité du champ de manière non linéaire, d'où des meilleures sensibilités pour la spectrochimie analytique. le cycle de service typique est très court, c'est-à-dire que le rapport entre la période "d'impulsion activée" et la période "d'impulsion désactivée" est très faible. Cela signifie que la moyenne de la puissance électrique est plutôt faible, de sorte que l'échantillon ne sera pas excessivement chauffé [Oxley *et al.*, 2000].

2.2.3 Décharges à barrière diélectrique (DBD)

Le principal inconvénient des plasmas à pression atmosphérique pour les traitements de surface résulte du fait que le libre parcours moyen est beaucoup plus faible qu'à basse pression. Ainsi, lors de l'application d'une différence de potentiel entre deux électrodes métalliques, on obtient un plasma très localisé qui tend rapidement vers l'équilibre thermodynamique.

Il existe néanmoins des solutions : Diminution du produit $p.d$ (pression-distance inter électrode), utilisation de l'effet couronne et insertion d'une barrière diélectrique pour éviter la transition à l'arc et maintenir la température de la décharge électrique proche de la température ambiante. La solution la plus robuste et la plus utilisée pour éviter la transition à l'arc à pression atmosphérique consiste à insérer au moins un diélectrique solide entre les deux électrodes comme cela est illustré à la Figure 2.2, on parle alors de Décharge à Barrière Diélectrique (DBD) [Bouzidi, 2013]. Le principe de fonctionnement de ce type de décharge est décrit comme suit : suite à l'application d'une tension suffisante sur les électrodes, une décharge électrique s'amorce, ce qui induit une accumulation de charges sur la surface du diélectrique, et donc l'apparition d'une tension à ses bornes. L'augmentation de cette tension au fur et à mesure du développement de la décharge entraîne une chute de tension appliquée sur le gaz, ce qui conduit

à l'extinction de la décharge avant le passage à l'arc [Jaffre, 2010].

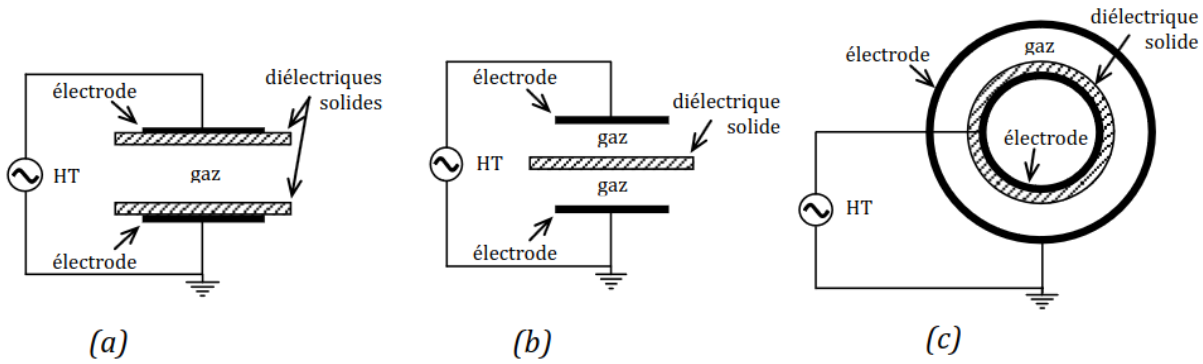


FIGURE 2.2 – *Différentes configurations de décharges à barrières diélectriques (DBD)*
Source : [Jaffre, 2010]

2.2.4 Plasmas induits par micro-ondes

Tous les plasmas créés par l'injection de puissance micro-onde, c'est-à-dire un rayonnement électromagnétique dans la gamme de fréquences de 300 MHz à 10 GHz, peuvent en principe être appelés "plasmas induits par micro-ondes " (MIP). Il s'agit cependant d'un terme général qui recouvre plusieurs types de plasmas différents. Ces différents types de plasmas fonctionnent dans une large gamme de conditions, à savoir une pression allant de moins de 0, 1 Pa à quelques atmosphères, une puissance comprise entre quelques W et plusieurs centaines de kW, soutenue aussi bien dans les gaz rares que dans les gaz moléculaires [Bogaert *et al.*, 2002]. Certains différents types de plasmas générés par la puissance des micro-ondes seront décrits ci-dessous, comme :

1. **Plasmas à cavité résonante**

   Les cavités de résonateur sont les systèmes le plus anciens permettant de générer des plasmas micro-ondes. Une onde stationnaire est généré et l'énergie est couplée à la décharge. Ils peuvent généralement fonctionner à la fois sous pression atmosphérique et sous pression réduite. La cavité résonante la plus connue est la cavité Beenakker [Akker, 1976]. La fréquence de résonance dans un résonateur cylindrique dépend du rayon de la cavité. Cela signifie qu'une cavité spécifique ne résonne que dans une plage de fréquence limitée. Cela entraîne d'une part un couplage très efficace de la puissance, mais d'autre part également de graves distorsions de l'absorption de puissance en cas de faible changement de la fréquence.

2. **Torches à plasma atmosphérique à expansion libre**

   Les torches à plasma atmosphérique à expansion libre fonctionnent à l'air libre, donc à température ambiante et à pression atmosphérique, ils peuvent être considérés comme des alternatives aux plasmas à induction capacitive (ICP) atmosphériques en chimie analytique. Par rapport à l'ICP, ils bénéficient d'un format compact en configuration et faible consommation de gaz. Deux exemples sont : les TIA (Torche à Injection Axiale) et le MPT (Microwave Plasma Torch : torche plasma à micro-onde).

   Le TIA crée un plasma en expansion libre. Constitué d'un mince convergent, presque en forme d'aiguille conique filamenteuse surmonté d'une flamme de queue. Le MPT crée un plasma avec structure similaire, bien que le cône de plasma soit généralement creux

avec un diamètre plus grand et une longueur plus courte. Les cônes des plasma de TIA et MPT sont, de toute façon, plus petits que le plasma volumineux de l'ICP analytique [Bogaert *et al.*, 2002].

3. **Plasmas micro-ondes capacitifs (CMP)**

   Dans le plasma micro-ondes capacitif (CMP), les micro-ondes générées par un magnétron ne sont pas couplées à une cavité résonante externe ou à une antenne, mais elles sont conduites à travers un guide d'ondes coaxial jusqu'à la pointe d'une électrode, où se forme le plasma. Il s'agit d'une décharge micro-onde en forme de brosse à la pointe d'une électrode métallique. Il fonctionne également à pression atmosphérique, mais avec une consommation de gaz bien inférieure que l'ICP. La puissance d'entrée est généralement de $600W$. L'avantage du CMP par rapport aux autres MIP est que les CMP sont stables sur une large plage de niveaux de puissance, ils sont plus tolérants à l'introduction d'espèces moléculaires et peuvent être maintenus avec une grande variété de gaz [Masamba *et al.*, 1992].

2.3 Applications physiques des Plasmas

Aujourd'hui les techniques du plasma ne se limitent plus à la spectrochimie analytique, elles prennent d'autres tournures dans les applications industrielles qui touchent plusieurs domaines comme le traitement des surfaces, l'éclairage, la signalisation, la création de l'ozone, les lasers, les problèmes environnementaux, le biomédical,... Dans cette partie nous n'entrerons pas en détails des ces applications mais, nous essayerons d'illustrer brièvement certaines applications du plasma à décharge gazeuse.

2.3.1 Dépôt des couches minces

Les procédés de dépôt par plasma peuvent être subdivisés en deux groupes : le dépôt physique en phase vapeur (PVD), dont la pulvérisation cathodique que nous avions réaliser dans notre travail antérieur [Bantu Mburunge, 2017] et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD).

Le dépôt par pulvérisation cathodique comprend la pulvérisation physique et la pulvérisation réactive. Lors de la pulvérisation physique, les ions du plasma bombardent la cible et libèrent des atomes (ou des molécules) du matériau cible. Les atomes pulvérisés diffusent à travers le plasma et arrivent sur le substrat, où ils peuvent être déposés. En pulvérisation réactive, on utilise un gaz moléculaire. Outre les ions positifs du plasma qui bombardent la cible par pulvérisation cathodique, les produits de dissociation du gaz réactif réagira également avec la cible. Par conséquent, le film déposé sur le substrat sera une combinaison de matériau cible pulvérisé et du gaz réactif. Le mécanisme de dépôt est illustré par la Figure 2.3. Lorsque les atomes pulvérisés arrivent au substrat, ils peuvent être (temporairement) adsorbés (a), ils peuvent cependant également migrer à travers la surface ou se réévaporer. Lorsqu'un deuxième atome arrive sur le substrat, il peut former un doublet avec le premier atome, qui est plus stable qu'un seul atome, et a plus de chances de rester "bloqué" (b). De nouveaux atomes arrivent sur le substrat et peuvent former des triplets, etc. Cette étape initiale est appelée " nucléation " (c). De petits îlots atomiques se forment (d) qui fusionnent (e), jusqu'à ce qu'un film continu soit formé (f) [Stark et Schoenbach, 1999].

Les décharges luminescentes DC non pulsées sont les sources à configuration le plus simple pour le dépôt par pulvérisation cathodique. Cependant, ils ne conviennent pas au dépôt de matériaux non conducteurs en raison de la charge du matériau cible.

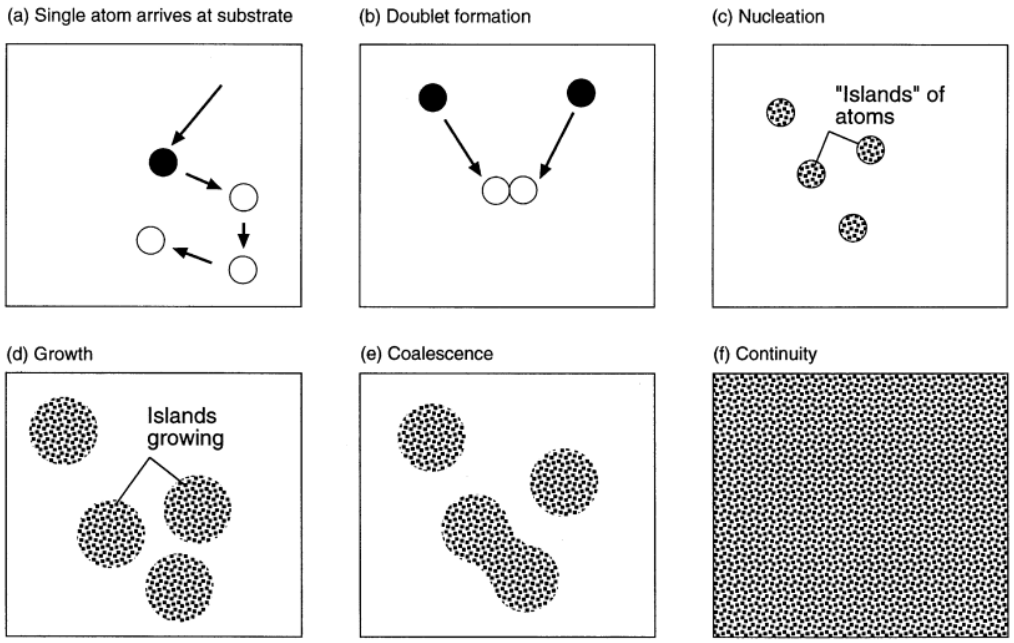


FIGURE 2.3 – *Différentes étapes du dépôt d'un film sur un substrat : (a) un seul atome arrive et peut migrer sur la surface, (b) arrivée d'un deuxième atome et combinaison en doublet, (c) nucléation en " îlots d'atomes ", (d) accroissement des îlots, (e) coalescence des îlots et (f) formation d'un film continu*

Source : [Stark et Schoenbach, 1999]

La figure 2.4 illustre quelques éléments pouvant être obtenus grâce à la technologie des couches minces.

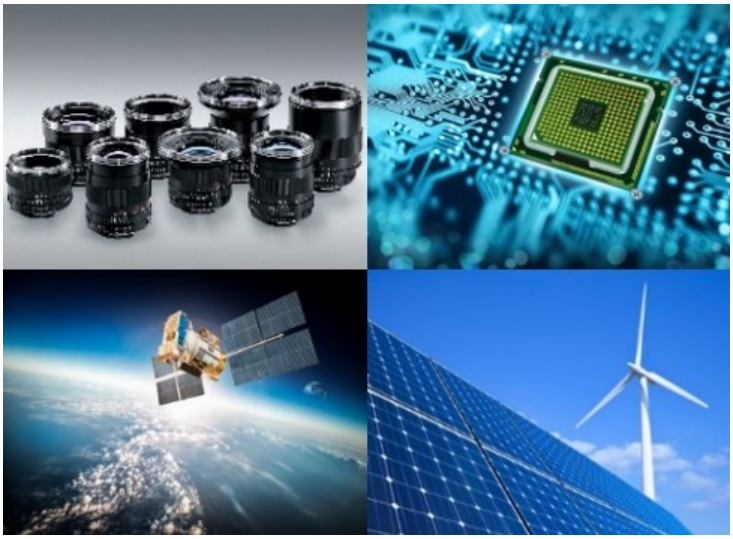


FIGURE 2.4 – *L'application des couches minces dans la fabrication des certains composants électroniques et dans la fabrication des cellules photovoltaïques*

Source : [serma technologies, 2023]

2.3.2 Traitement des surfaces

Le traitement des surfaces par des plasmas à décharge luminescente joue un rôle crucial en micro-électronique. La totalité de la production des circuits intégrés ces dernières années sont obtenus grâce aux techniques du plasma [Asmussen, 1989], à titre d'exemple, nous pouvons citer :

— Décharge d'argon ou oxygène dans la pulvérisation et dépôt d'aluminium, tungstène ou autres couches minces de super conducteur à haute température,
— Décharge d'oxygène pour accroître une couche de SiO_2 sur substrat de silicium,
— Décharge de SiH_2Cl_2/NH_3 et $Si(OC_2H_5)_4/O_2$ pour accroître le dépôt plasma en CVD (chemical vapor deposition) de la solution Si_3N_4 et des couches SiO_2 respectivement,
— la décharge de BF_3 pour implanter le dopant d'atomes dans le silicium,
— la décharge de $CF_4/Cl_2/O_2$ pour nettoyer sélectivement des couches de silicium,
— décharge de O_2 pour nettoyer la couche de photoresiste pour des couches de polymère.

Ces différentes procédures (c'est-à-dire déposer ou accroître, doper ou modifier, graver ou supprimer) sont répétés à nouveau et encore une fois dans la fabrication des circuits intégrés modernes. La Figure 2.5 montre un ensemble typique d'étapes de traitement de surface à motif submicronique caractéristique sur un substrat de plaquette de grande surface et celle à la Figure 2.6 illustre un cristal photonique obtenu grâce à un traitement de surface.

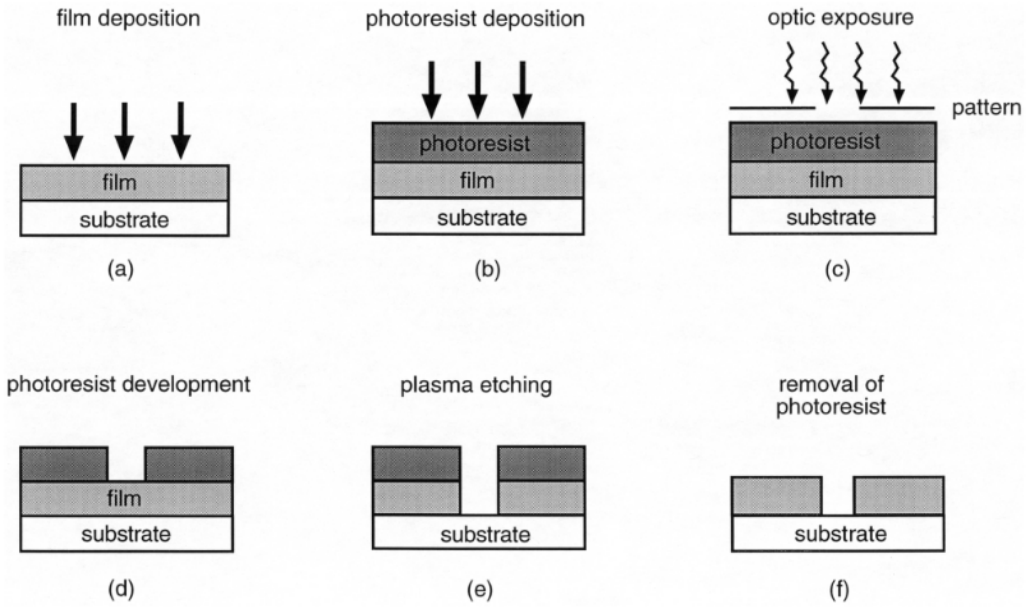


FIGURE 2.5 – *Différentes étapes de réalisation d'un circuit intégré : (a) dépôt d'un film métallique ; (b) dépôt de résine photosensible ; (c) exposition optique à travers un modèle ; (d) développement de résine photosensible ; (e) gravure au plasma ; et (f) élimination du photorésiste restant*

Source : [Lieberman, 1999]

2.3.3 Écrans plasma

Un écran à plasma est un écran plat dont la lumière est créée par du phosphore excité par décharge de plasma entre deux plaques de verre.

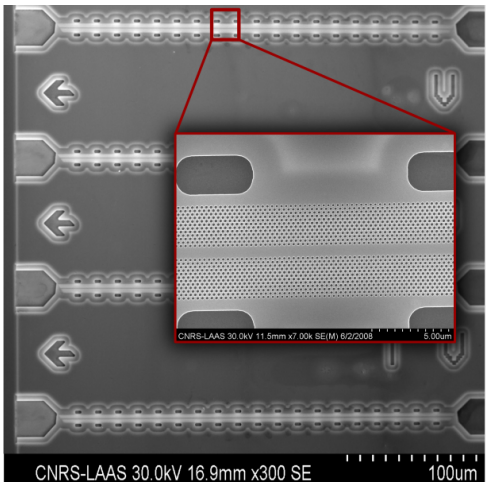


FIGURE 2.6 – *Application de traitement de surface : fabrication d'un cristal photonique sur membrane suspendue de (In)GaAs*
Source : [Laas, 2023]

La région entre les plaques est remplie d'un gaz à pression de $0,6$ *atm*. Les plaques sont recouvertes sur la face intérieure d'un grand nombre de fines électrodes parallèles, de telle sorte que les électrodes d'une plaque soient placées perpendiculairement aux électrodes de l'autre plaque. Par conséquent, ils forment les lignes et les colonnes. A chaque intersection entre une électrode ligne et une électrode colonne, une décharge peut se former, indépendante des autres intersections, en appliquant des impulsions de tension appropriées aux électrodes. La décharge donne naissance à un plasma qui émet de la lumière visible et UV. Dans les écrans plasmas (PDP : Panel Display Plasma) monochromatiques, la lumière visible peut être utilisée directement. Dans les PDPs couleurs, la lumière UV est utilisée pour exciter un phosphore, qui émet ensuite une lumière rouge, verte ou bleue. Le gaz de décharge est typiquement un mélange de gaz rares (xénonynéonyhélium). Les PDPs couleurs contiennent toujours un pourcentage de xénon (généralement 5%), car c'est l'émetteur de rayonnement UV le plus efficace. Néanmoins, l'efficacité de la décharge à produire le rayonnement UV est encore assez faible, généralement 10%.

La décharge peut être opérée en courant continu ou alternatif. Dans le premier cas, les électrodes sont en contact direct avec le gaz de décharge, alors que dans le deuxième cas les PDPs sont recouverts d'une couche de diélectrique (comme dans une décharge à barrière diélectrique). Une photo du PDP et ainsi que son schéma éclaté est proposé à la Figure 2.7

2.3.4 Lasers

Les décharges gazeuses sont également utilisées pour les applications laser, plus particulièrement comme lasers à gaz. Il existe plusieurs types de lasers à gaz :

— **les lasers atomiques** : exemple de laser He-Ne (voir la Figure 2.8),
— **les lasers ioniques** : exemple des lasers à gaz nobles ionisés,
— **les lasers moléculaires** : Exemple de laser à CO_2,...

Mais ils en possèdent une caractéristique commune, c'est-à-dire que le mécanisme d'inversion de population, nécessaire à l'action du laser, se produit toujours via des décharges gazeuses. Le gaz à pression réduite est contenue dans un tube à décharge en verre doté de miroirs aux extrémités du tube. L'anode et la cathode peuvent être placées aux deux extrémités du tube. Alternativement, la cathode peut avoir une géométrie creuse, avec des anodes en anneaux aux

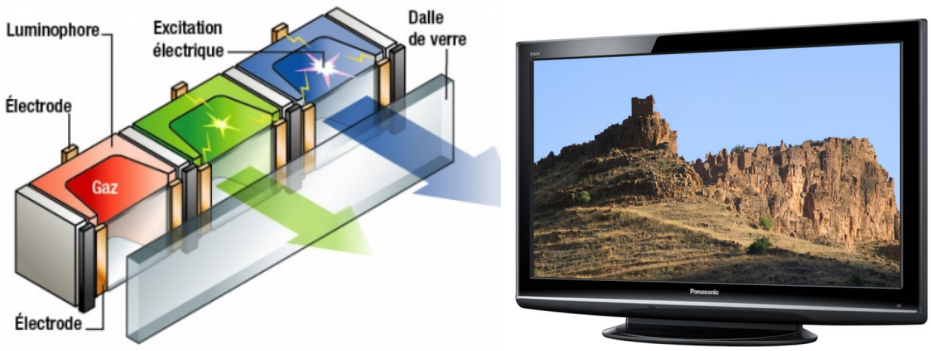


FIGURE 2.7 – *Scéma de fonctionnement des PDPs couleurs et un écran plasma commercial*
Source : [Stegano, 2023]

extrémités [Wikipedia, 2023].

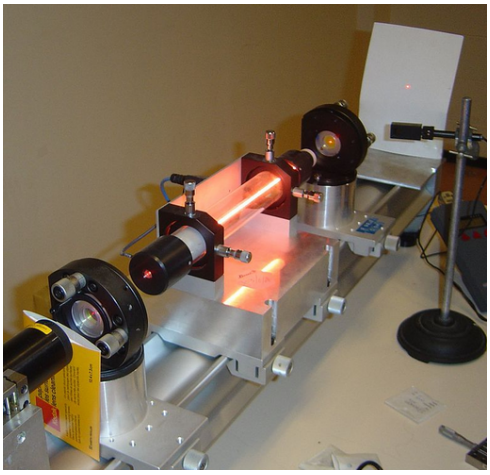


FIGURE 2.8 – *Laser Hélium-Néon*
Source : [Wikipedia, 2023]

2.4 Plasmas pour les questions environnementales

Notre société est actuellement confrontée à deux défis liés à l'épuisement imminent des ressources en hydrocarbures, aggravé par une demande toujours croissante en énergie et par l'inquiétante perspective de changements climatiques mondiaux associés à d'énormes volumes d'émissions de CO_2 d'origine fossile.

Les sources d'énergie utilisées aujourd'hui génèrent $\sim$ 32 milliards de tonnes de dioxyde de carbone par an dans l'atmosphère [Boden *et al.*, 2012]. Ceci a comme conséquence une augmentation de la concentration atmosphérique de CO_2, passant de $\sim 300ppm$ à $400ppm$ comme indiquent les prévisions de la station de surveillance de Mauna Loa [Tans et Keeling, 2013]. Cette concentration croissante de CO_2 est généralement considérée comme la principale cause de l'augmentation mondiale des températures, communément appelée " effet de serre ".

Le développement industriel et la production d'énergie sont accompagné d' augmentation des stocks de déchets négatifs tels que : les déchets industriels, les déchets solides municipaux (MSW), la biomasse (copeaux de bois, paille agricole, déchets médicaux dangereux, etc.) et

les déchets radioactifs ; sans oublier aussi, l'augmentation de la population et la modernisation des sociétés exercent une pression sur l'écosystème terrestre et entraînent une augmentation concomitante de la consommation totale d'énergie, d'eau potable et d'autres ressources [Boden *et al.*, 2012].

Pour répondre à cette problématique, plusieurs solutions ont été envisagées parmi lesquelles nous pouvons citer celle de l'amélioration de l'efficacité énergétique et de l'application du plasma à haute densité d'énergie, pour fournir des conditions appropriées de dissocier/atomiser les molécules dans les systèmes de remédiation, pour convertir les déchets et la biomasse en sources d'énergie durables, pour purifier de l'eau, pour assembler des nanostructures, etc [Tatarova *et al.*, 2014].

C'est pour cette raison, que nous avons voulu dans cette partie de notre travail traiter certains aspects sélectionnés d'applications plasmas pour un environnement propre et durable. Il ne s'agira pas d'une description exhaustive, mais simplement pour mettre en évidence quelques travaux et réalisations.

2.4.1 Plasma pour énergie propre et durable

Il existe actuellement de nombreuses technologies et approches pour le traitement plasma des déchets. Par exemple, par l'application d'un système à base de plasma pour large gamme de matières premières, un gaz synthétique propre, qui est principalement un mélange de H_2 et de CO, peut être produit à partir de substances organiques simultanément avec la vitrification non lixiviable des substances inorganiques. En outre, le gaz synthétique peut être utilisé comme « carburant vert » pour les véhicules utilisant la technologie des piles à combustible et pour produire de l'électricité dans une turbine à base de gaz synthétique.

Le traitement des déchets par plasma est actuellement la seule technologie qui évite la pollution indésirable dans le produit final. Depuis les années 1990, la recherche fondamentale a conduit à des progrès significatifs dans la compréhension des phénomènes fondamentaux impliqués dans l'application du plasma thermique pour la transformation des matériaux et le traitement des déchets.

L'application des torches à plasma générées par des champs électriques continus ou alternatifs est un processus relativement nouveau. Il faut souligner que le rôle des torches à plasma est double. En fait, ils agissent comme des réacteurs chimiques et appareils thermiques simultanément. C'est parce que le plasma peut fournir des flux thermiques élevés à des températures élevées (jusqu'à 20 000 K) et simultanément des flux élevés d'espèces réactives telles que l'oxygène, les atomes d'hydrogène, les hydroxyles, les radicaux, etc. Ce qui conduit à une chimie de processus favorable avec un minimum de coproduits dangereux. De plus, efficacité élevée de transfert de chaleur permet des temps de séjour courts et des débits élevés [Heberlein et Murphy, 2008, Tendler *et al.*, 2005].

Différentes approches de traitement plasma existent : traitement thermique de décomposition des composants chimiques sans oxydation (plasma pyrolyse), oxydation incomplète des composants organiques du déchets et génération de gaz synthétiques (gazéification par plasma : un Schéma est donné à la Figure 2.9), vitrification plasma de déchet solides par gazéification d'hydrocarbonates organiques et fusion de matériau inorganiques avec pour conséquence le piégeage de métaux dangereux dans matrice céramique avec de faibles taux de lessivage.

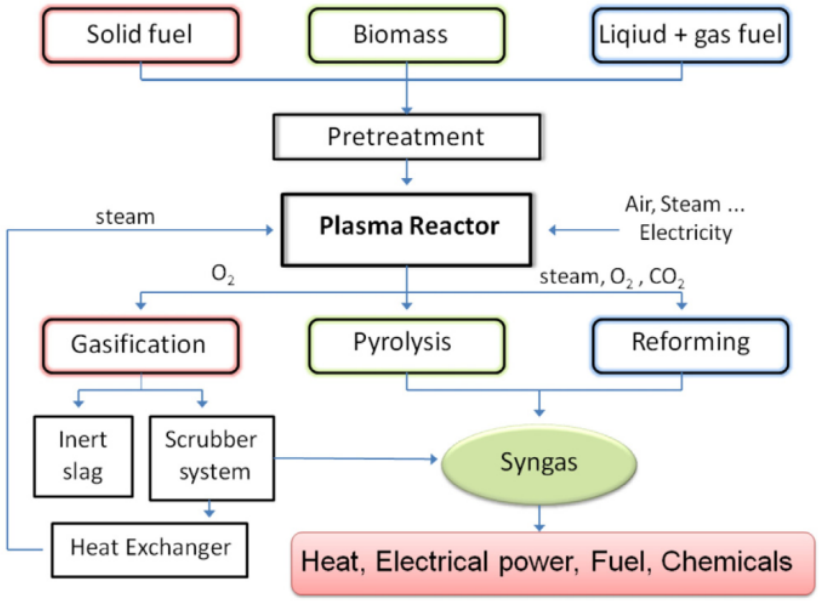


FIGURE 2.9 – *Schéma des technologies de conversion par plasma pour la production de gaz synthétiques*

Source : [Tatarova *et al.*, 2014]

2.4.2 Plasma dans les procédés de décontamination

Les décharges électriques à haute tension produites directement dans l'eau, en phase gazeuse au-dessus de l'eau (avec électrode liquide) et les décharges dans des bulles des liquides ainsi que dans des mélanges air-eau suscitent actuellement une attention considérable en raison de leurs perspectives [Tatarova *et al.*, 2014].

La génération simultanée dans ces décharges de rayonnement intenses d'UV, des collisions et des radicaux actifs (OH,O, H_2 , O_2 , etc, qui sont tous des agents efficaces contre de nombreux agents biologiques et pathogènes), rendent ces rejets pratiques pour les processus de décontamination, de stérilisation et de purification [Iang *et al.*, 2014, Moreau *et al.*, 2008]. Il existe un certain nombre d'oxydations dites procédés avancés (AOP) visant à dégrader les polluants dangereux dans les eaux basé sur la génération d'espèces hautement réactives, en particulier les radicaux hydroxyle.

L'AOP apparu récemment, au début des années 1990, avec de forte efficacité, grâce à la combinaison des deux facteurs physiques et les processus chimiques. Parmi les AOP figurent l'ozonation, la photo-oxydation catalytique, l'irradiation par faisceau d'électrons et rayons gamma, etc. À cet égard, les décharges de plasma générées dans les liquides présentent un potentiel élevé de conversion de différents types de polluants, y compris les composés organiques volatils, les oxydes de soufre et l'azote en substances non dangereuses (CO_2, H_2O, etc.). Le traitement plasma des eaux usées comprend différentes méthodes d'approche à distance, indirectes et directes au plasma comme cela est illustré à la Figure 2.10.

La méthode plasma à distance consiste à injecter dans le liquide les espèces réactives générées par le plasma haute pression. Les méthodes directes du plasma utilisent des plasmas de décharge générés dans le liquide, c'est-à-dire un traitement direct du liquide pollué. Le plasma dans les liquides initie la génération d'électrons, d'ions, radicaux oxydants (OH, O), molécules (O_2, H_2 , H_2O_2, O_3 , etc.) ainsi que de puissants champs électriques, ondes de choc et rayonnement UV [Locke *et al.*, 2006]. Par conséquent, il a été démontré que ces espèces réactives et ces phénomènes physiques agissant en synergie décomposent rapidement et efficacement de

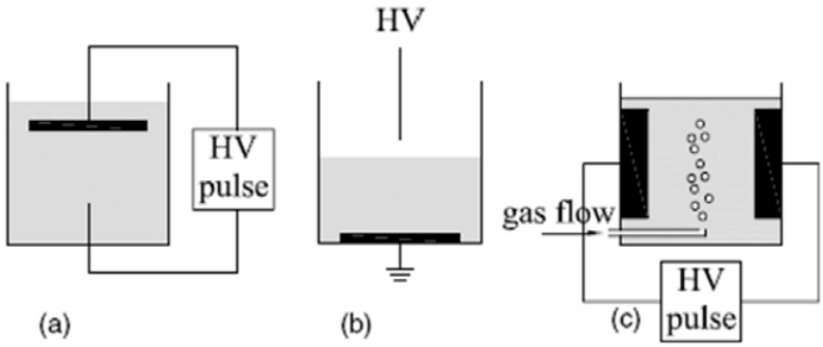


FIGURE 2.10 – *Configurations d'électrodes typiques pour les trois différents types de rejets dans et au contact de liquides : a) directs, réacteur à décharge en phase liquide ; (b) un réacteur à décharge en phase gazeuse avec électrode liquide ; (c) réacteur à décharge à bulles*
Source : [Bruggeman et Leys, 2009]

nombreux composés organiques/non organiques nocifs dissous dans l'eau.

Actuellement, de nombreuses études sont menées sur les applications des rejets d'eau telles que la stérilisation et la décontamination biomédicale, traitement des sols pour la destruction des polluants chimiques, du phénol et des composés phénoliques, l'élimination des colorants organiques de l'industrie textile, élimination des substances humides, etc. [Pawlat, 2013]. La complexité considérable des plasmas liquides rend difficile la compréhension complète de la physique et de la chimie fondamentales. La raison en est que les plasmas dans les liquides sont plus complexes à maintenir en termes de stabilisation et de contrôle que leurs homologues en phase gazeuse (la Figure 2.11, nous montre un plasma induit dans l'eau). De plus, puisque le liquide agit généralement comme l'une des électrodes, il est sujet à la déformation, oxydation et évaporation [Bruggeman et Leys, 2009].

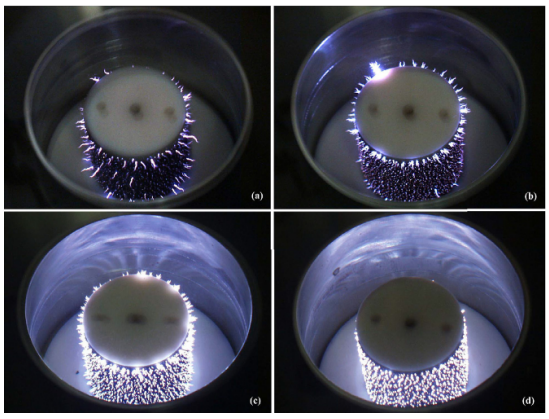


FIGURE 2.11 – *Décharge électrique pulsée multicanal dans l'eau générée à l'aide d'électrodes métalliques revêtues de céramique poreuse*
Source : [Tatarova *et al.*, 2014]

2.4.3 Applications biomédicales

Le plasma non thermique est efficace pour tuer les parasites, les bactéries, les champignons et les virus présents sur les tissus vivants [Fridman, 2008]. La stérilisation des tissus vivants peut

être subdivisée en deux approches, classées comme indirecte et directe. Le traitement indirect utilise un jet de produits (rémanence plasmatique) généré dans une décharge plasma, comme celui qu'à utiliser Gazeli K.2015, dans la procédure de cicatrisation d'une plaie (voir la Figure 2.12).

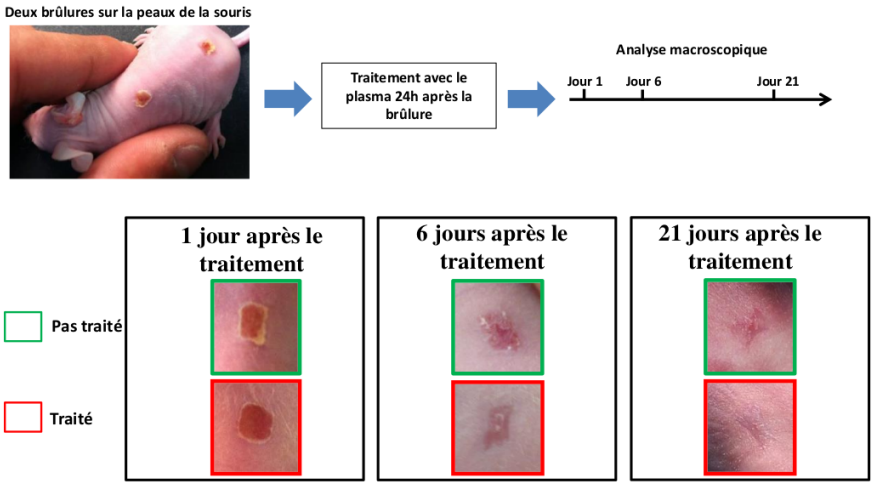


FIGURE 2.12 – *Amélioration de la procédure de cicatrisation d'une plaie causée sur la peau d'une souris, après le traitement avec des ondes d'ionisation générées en* $He - O_2$ *(99% – 1%)*
Source : [Gazeli, 2015]

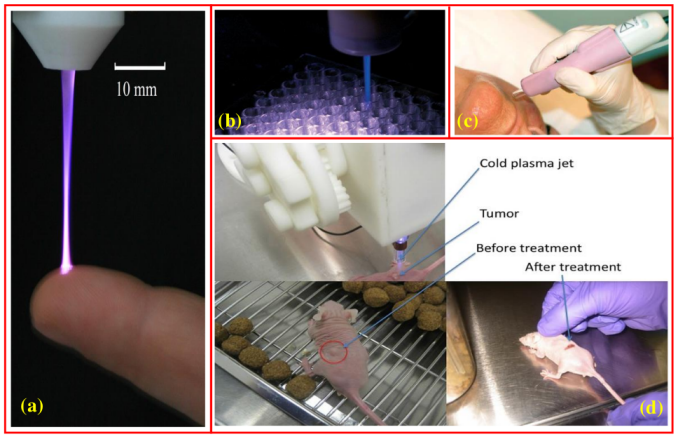


FIGURE 2.13 – *(a) Traitement d'un doigt humain (cicatrisation des plaies), (b) inactivation des bactéries, (c) procédure de régénération de peau de visage et (d) traitement de tumeur en utilisant de sources différents de plasmas froids à la pression atmosphérique biocompatibles*
Source : [Gazeli, 2015]

Le traitement direct, en revanche, utilise le tissu lui-même comme électrode qui participe à la création de la décharge plasma, comme illustré sur la Figure 2.13. Dans ce cas, le plasma est contenu entre la surface en quartz de l'électrode haute tension alimentée et la surface de bactéries ou de tissus traités. La distinction entre traitement direct et indirect n'est pas seulement liée à la proximité du plasma et du tissu ; le contact direct avec le plasma amène des particules énergétiques chargées à l'interface plasma-tissu. En revanche, avec une particule chargée n'est généralement extraite de la région du plasma par un jet, même si la région du plasma est situé à seulement une fraction de millimètre. Fridman A. et Kennedy L. [Fridman et Kennedy, 2004]

ont démontré que le traitement direct peut permettre une stérilisation beaucoup plus rapide sans aucun effet thermique, prouvant que l'effet des particules chargées lors de la stérilisation peut être significativement plus fort que celui des neutres actifs à longue durée de vie et des longueurs d'onde plus longues. La Figure 2.14 illustre le spectre d'émission optique obtenu par Gazeli K. 2015 lors de ses expériences.

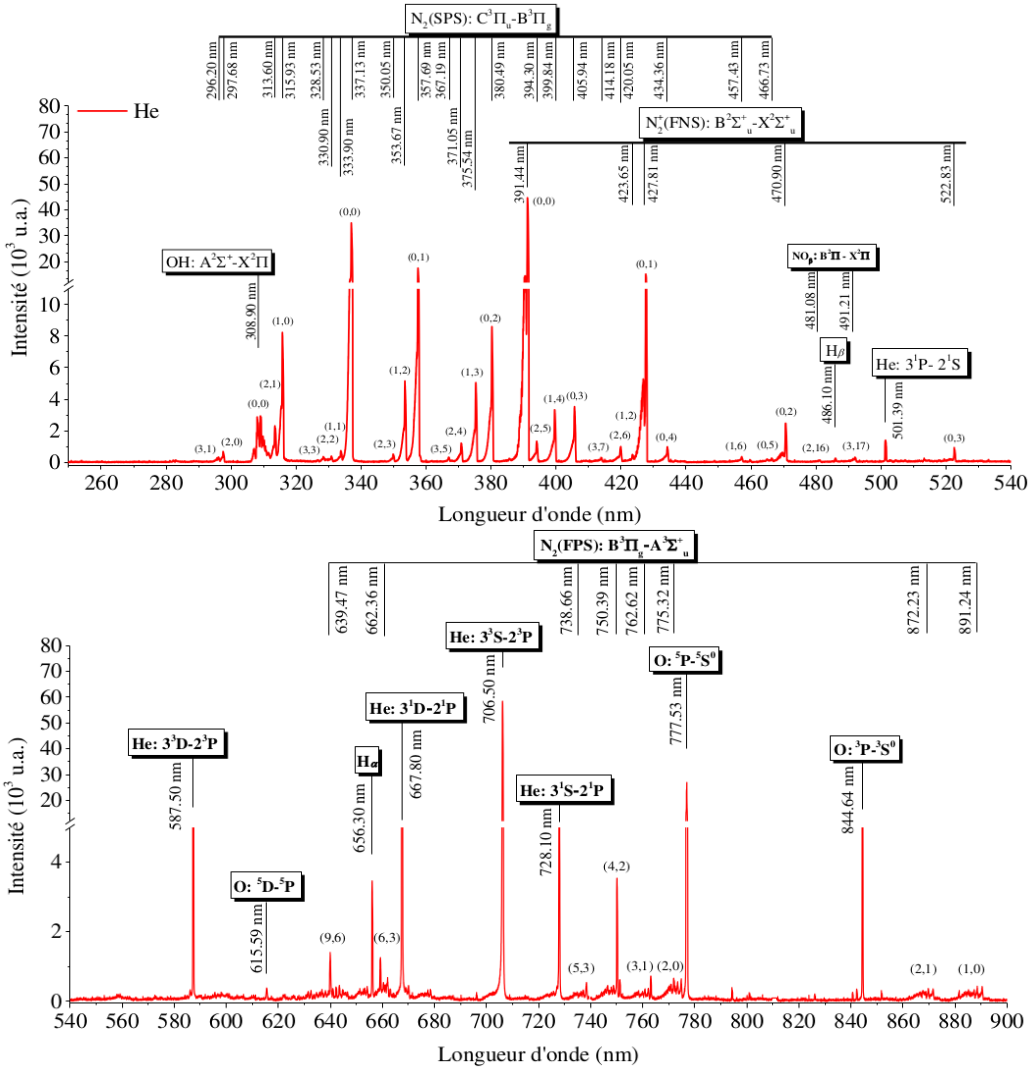


FIGURE 2.14 – *Spectre global analytique montrant tous les émissions des espèces identifiées dans la région spectrale 250-900 nm dans les expériences de Gazeli K.*

Source : [Gazeli, 2015]

2.4.4 Fusion thermonucléaire contrôlée

La fusion thermonucléaire contrôlée est l'un des rêves que poursuivent les physiciens. Il s'agit non seulement de reproduire sur Terre les réactions de fusion thermonucléaire qui font briller les étoiles, ce que l'on sait déjà faire avec la bombe H ou en accélérateur, mais surtout de maîtriser ces réactions pour produire de l'énergie.

La compréhension, la modélisation et le contrôle du plasma sont extrêmement complexes mais les chercheurs ont fait d'énormes progrès ces dernières décennies. Les scientifiques font appel à des dispositifs de confinement magnétique pour manipuler les plasmas. Les réacteurs à

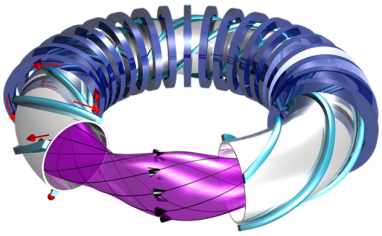


FIGURE 2.15 – *Fusion par confinement magnétique d'un stellarator*
Source : [Iaea, 2023]

fusion les plus courants de ce type sont les tokamaks et les stellarators. Ce sont actuellement les plus prometteurs pour les centrales à fusion du futur.

Les deux tirent parti du fait que les particules chargées réagissent aux forces magnétiques. Les ions sont confinés dans les réacteurs par de puissants aimants (voir la Figure 2.15). Les électrons sont aussi confinés par des forces magnétiques du réacteur. Les forces magnétiques font tourner les particules dans les chambres annulaires des réacteurs pour les empêcher de sortir du plasma [Iaea, 2023].

Chapitre 3

Spécification d'un plasma froid à la pression atmosphérique généré par des hautes tensions à courant continu

3.1 Introduction

Une des premières applications de la spectroscopie était de découvrir les constituants du Soleil. Il fut utilisé par William Hyde Wollaston vers 1802, ensuite par Josef von Fraunhofer en 1814, où ils décomptèrent plus de 500 raies sombres dans le spectre émis par le Soleil. William H. W. et Josef V. F. utilisèrent ensemble des prismes pour étudier les couleurs émises par différents éléments chimiques [Mickael, 2008]. Vers 1830, il est suggéré que, sous certaines circonstances, chaque élément chimique émet un jeu spécifique de couleurs, comme "empreinte digitale".

Cette technique, la spectroscopie, basée sur le rayonnement électromagnétique qui est produit après excitation des atomes, ions ou molécules présents dans un échantillon ne date pas de notre siècle. De nos jours, elle est d'actualité dans les techniques d'analyse des matériaux.

La spectroscopie a réellement débuté dans les laboratoires de Bunsen et du physicien allemand Gustav Kirchhoff (1824-1887) à l'université d'Heidelberg. A partir de ses expériences, Kirchhoff G. a pu formuler trois lois empiriques de la spectroscopie :

1. un gaz à pression élevée, un liquide ou un solide, s'ils sont chauffés, émettent un rayonnement continu qui contient toutes les couleurs ;
2. un gaz chaud, à basse pression émet un rayonnement unique pour certaines couleurs bien spécifiques ;
3. un gaz à basse pression et à basse température, s'il est situé entre un observateur et une source de rayonnement continu, absorbe certaines couleurs, produisant des raies qui apparaissent en absorption, superposées à un spectre continu. Ces raies en absorption se retrouvent aux mêmes longueurs d'onde que celles émises lorsque le gaz était chaud [Cochard et Thizi, 2007].

Ces lois empiriques donneront par la suite naissance à la spectroscopie atomique d'émission, d'absorption et à la spectroscopie moléculaire. La spectroscopie moléculaire est utilisée pour l'identification et le dosage de molécules biochimiques et elle est basée sur la méthode des bandes, tandis que les deux autres sont basées sur la méthode des raies. La spectroscopie d'émission a comme avantage, du fait qu'elle peut identifier des compositions inconnues dans

un échantillon donné, sans faire allusion à la bande passante comme le ferait la spectroscopie d'absorption [Gouasmi, 2022].

L'analyse d'un échantillon par des méthodes spectroscopiques, demande à ce que les constituants de l'échantillon soient hors d'état d'équilibre thermodynamique (excités ou ionisés). Plusieurs techniques sont développées pour exciter l'échantillon parmi lesquelles ont peut citer la méthode flamme, électrothermique, cathodique, laser etc. Mais comme le disent Barbier S. 2014 et Ben Amar I. 2020, les techniques des palsmas induits telles que l'ICP-OES (Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry) et l'ICP-MS (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry) sont très répandues dans les laboratoires et sont aujourd'hui considérées comme des techniques de référence pour l'analyse élémentaire quantitative et qualitative. Plusieurs techniques d'allumages sont utilisées pour la production du plasma [Bogaert *et al.*, 2002], parmi ces techniques, nous avons constaté que la technique cathodique haute tension à courant continu n'est pas du tout exploité comme celle du plasma radio-fréquence, du plasma induit par micro-onde, du plasma cathodique à très haute tension pulsée ou du plasma par induction laser, etc [Gazeli, 2015]. De ce constat, cette partie se fixera comme objectif la spécification par la spectroscopie d'émission optique (0ptical Emission Spectroscopy "OES") sur un plasma cathodique à décharge DC (Direct Courent : courant continu) produit dans l'air comme gaz plasmagène, afin de faire une étude comparative aux travaux antérieurs de J. L. Walsh & Al. 2010, de Gazeli K. 2015 et de Nguyen T. 2015 sur des analyses qualitatives des plasmas froids à des pressions atmosphériques.

3.2 Approche théorique et méthodologique

3.2.1 Structure moléculaire

Par analogie avec les atomes, chaque électron d'une molécule doit être décrit par une fonction d'onde qui fournit la probabilité de densité électronique autour des noyaux. La principale différence entre les atomes et les molécules est que dans les atomes, les électrons sont soumis à un potentiel central tandis que dans les molécules, les électrons sont soumis à un potentiel provenant de tous les noyaux. L'approche orbitale moléculaire (OM) [ou en anglais : Molecular Orbitals (MO)] de la structure électronique des molécules consiste à considérer les noyaux, sans leurs électrons, à distance égale à la distance internucléaire d'équilibre et à construire des OM autour d'eux - plutôt que construire des orbitales atomiques [ou en anglais : Atomic Orbitals (AO)] autour d'un seul noyau nu. Les électrons sont ensuite introduits dans les OM par paires (le nombre de spin des électrons ($m_s = \pm 1/2$) par ordre d'énergie croissante en utilisant le principe d'Aufbau comme pour les atomes, pour donner la configuration fondamentale de la molécule.

La base de la construction des OM est la méthode de combinaison linéaire des orbitales atomiques (CLOA) [en anglais : Linear Combination of Atomic Orbitals (LCAO)]. Il est donc raisonnable d'exprimer la fonction d'onde des OM comme une combinaison linéaire de fonctions d'onde des OA sur les noyaux :

$$\psi = \sum_i c_i \chi_i \tag{3.1}$$

où c_i est le coefficient de la fonction d'onde χ_i. Cependant, toutes les combinaisons linéaires ne sont pas efficaces dans le sens à produire une OM qui est sensiblement différent des OA à partir desquelles elle est formée. Afin de faire des combinaisons linéaires efficaces, deux lois doivent être respectées : 1) Les énergies des orbitales atomiques doivent être comparables ; 2)

Les orbitales atomiques doivent se chevaucher autant que possible. On parle de recouvrement. Pour une molécule diatomique homonucléaire avec des noyaux marqués A et B, la méthode de CLOA donne la fonction d'onde de l'OM.

$$\psi = c_A\chi_A + c_B\chi_B \tag{3.2}$$

Les diagrammes des niveaux d'énergie des molécules sont nettement plus compliqués que ceux des atomes car, outre les niveaux d'énergie correspondant aux différents arrangements électroniques, il existe également différents états correspondant aux mouvements de vibration et de rotation. La structure est représentée schématiquement sur la Figure 3.1.

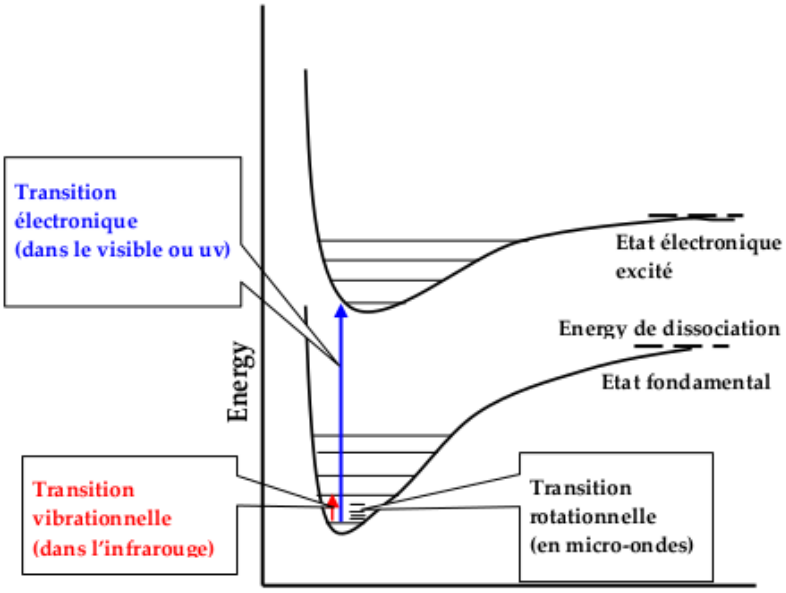


FIGURE 3.1 – *Diagramme représentant les niveaux d'énergie d'une molécule et quelques transitions*

Source : [Nguyen, 2015]

L'énergie totale d'une molécule diatomique, dans l'approximation de Born-Oppenheimer est donnée par :

$$E = E_e + E_v + E_r \tag{3.3}$$

où E_e, E_v et E_r sont, respectivement, les énergies d'excitation électronique, de vibration et de rotation. On peut écrire l'expression précédente en terme spectral :

$$T = T_e + G(v) + F_v(J) \tag{3.4}$$

Avec $T_e \gg G(v) \gg F_v(J)$, où v et J sont respectivement les niveaux de vibration et de rotation. $T = E/hc$, T s'exprime en cm^{-1}.

$$G(v) = \omega_e\left(v+\frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^3 + \ldots \tag{3.5}$$

$$F_v(J) = B_v(J(J+1)) - D_v(J(J+1))^2 + H_v(J(J+1))^3 + \ldots \tag{3.6}$$

où B_v est la constante de rotation et D_v la constante de distorsion centrifuge qui dépend de la rigidité de la liaison. Elle s'exprime par les formules de Dunham, proposée par Nguyen T. 2015 :

$$B_v = B_e - \alpha_e\left(v+\frac{1}{2}\right) + \gamma_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^2 + \ldots \tag{3.7}$$

$$D_v = D_e - \beta_e(v + \tfrac{1}{2}) + ...$$

B_e, α_e, γ_e, D_e et β_e sont des constantes pour un état électronique donné. B_e est la constante dépendante de l'état d'équilibre de la molécule, α_e et γ_e traduisent l'interaction rotation-vibration dans B_v. D_e est la constante traduisant la distorsion centrifuge et β_e traduit l'interaction rotation - vibration dans D_v. Ces constantes spectroscopiques ont été données par Herzeberg G. 1950 :

$$B_e = \frac{\hbar}{8\pi c\mu r_e^2} \tag{3.8}$$

où r_e est la distance internucléaire d'équilibre et μ est la masse réduite de la molécule.

$$D_e = \frac{4B_e^3}{\omega_e^2} \tag{3.9}$$

Et pour cela trois types de transitions peuvent être classifiées : rotationnelle pure, rovibrationnelle et rovibronique.

Une transition sera dite rotationnelle pure, lorsque des transitions entre états rotationnels seront induites pour un même état vibrationnel dans un état électronique donné. Comme la différence d'énergie entre états rotationnels est de l'ordre de $10cm^{-1}$, la longueur d'onde du rayonnement se trouvera dans le domaine radio, micro-onde ou IR lointain ; pour la transition rovibrationnelle, c'est lorsque des transitions entre états rovibrationnels seront induites dans un état électronique donné. Ces transitions sont accompagnées d'un changement des nombres quantiques de vibration v et de rotation J. La séparation énergétique entre états rovibrationnels est de l'ordre de 10^3cm^{-1} et la longueur d'onde du rayonnement est dans la gamme spectrale du domaine IR ; et pour la transition rovibronique, des transitions seront induites entre deux états électroniques différents. Un changement des nombres quantiques électroniques, vibrationnels et rotationnels résulte de ce type de transition. Le domaine spectral s'étend maintenant du proche IR à l'UV car les différences d'énergie entre les différents états électroniques sont de l'ordre de 10^5cm^{-1}.

Les molécules diatomiques présentent un axe de symétrie de révolution qui est l'axe internucléaire. La projection du moment angulaire orbital des électrons sur cet axe est constante du mouvement. $\mathbf{L}$ est la résultante de tous les vecteurs moments cinétiques et $\hbar M_L$ est sa composante sur l'axe internucléaire. Le nombre quantique M_L peut prendre $(2L+1)$ valeurs différentes : $M_L = L, L-1, L-2, ..., -L$.

$$|\mathbf{L}| = \hbar\sqrt{L(L+1)} \tag{3.10}$$

avec $L = 0, 1, 2, 3, ...$

Dans le champ électrostatique de la molécule, l'inversion de la direction du mouvement des électrons ne change pas l'énergie du système, mais change M_L en $-M_L$. Ainsi, les états qui ne diffèrent que par le signe de M_L auront la même énergie et seront dégénérés. Par conséquent, les états caractérisés par différentes valeurs de $|M_L|$ auront des énergies différentes. Le vecteur moment angulaire Λ représente la composante du moment cinétique électronique orbital total suivant l'axe interatomique, et le nombre quantique associé Λ prend $L+1$ valeurs : $\Lambda = 0, 1, ..., L$. Notons enfin que les états caractérisés par $\Lambda = 0$ ne seront pas dégénérés et ceux caractérisés par $\Lambda \neq 0$ seront deux fois dégénérés car M_L peut dans ce cas avoir deux valeurs $-\Lambda$ et $+\Lambda$.

La structure multiplet de la molécule est due au spin des électrons dont la résultante est $\mathbf{S}$. Le nombre quantique S est entier ou demi-entier suivant le nombre d'électrons (pair ou impair).

$$|\mathbf{S}| = \hbar\sqrt{S(S+1)} \tag{3.11}$$

Dans le cas où $\Lambda \neq 0$: Il y a un champ magnétique interne résultant du mouvement orbital des électrons dont la direction est suivant l'axe internucléaire. La composante $\hbar M_L$ du moment angulaire de spin sur cet axe est une constante du mouvement. M_S noté Σ est la projection du spin **S** sur l'axe internucléaire. Le nombre quantique Σ peut prendre $2S + 1$ valeurs telles que $\Sigma = -S, -S + 1, \ldots, S$.

Le moment cinétique électronique total le long de l'axe internucléaire, noté Ω, est la résultante de Λ et Σ. Le nombre quantique Ω associé à ce moment est :

$$\Omega = |\Lambda + \Sigma| \tag{3.12}$$

Le moment cinétique total **J** est la résultante du moment cinétique électronique total et le moment cinétique orbital nucléaire **R** tel que

$$J = \Omega + R \tag{3.13}$$

Le nombre quantique de rotation J prend les valeurs $J = \Omega, \Omega + 1, \Omega + 2, ...$ Par conséquent, les niveaux avec $J < \Omega$ ne peuvent pas exister.

En spectroscopie, on indique l'état électronique de la molécule de la manière suivante :

$$Lettre^{2S+1}[\Lambda]_{\Omega,g/u} \tag{3.14}$$

La «*Lettre*» symbolise un état électronique d'énergie T_e, on utilise lettre latine ; par convention, X représente l'état fondamental et normalement, A, B, C... (Les états électroniques excités de même multiplicité que le niveau fondamental) ; a, b, c,... (les états de multiplicité différente). $\Lambda = |M_L|$ représente la projection du moment cinétique électronique orbital total le long de l'axe internucléaire. Quand $\Lambda = 0, 1, 2, 3, ...$ on parle d'états $\Sigma, \Pi, \Delta, \Gamma, ...$, comme cela est montré dans le Tableau 3.1.

Λ	0	1	2	3
Etats	Σ	Π	Δ	Φ

TABLE 3.1 – *Dénomination des états électroniques suivant les valeurs de* Λ

Le caractère g/u (pour symétrique et antisymétrique) représente le comportement de la fonction d'onde électronique par rapport à l'opérateur moment d'inertie.

3.2.2 Spectre moléculaire

Le spectre formé par transition entre deux états électronique est donné par les nombres d'ondes suivants (en cm^{-1}) :

$$\tilde{\nu} = E' - E'' = (T' - T'') + (G' - G'') + (F' - F'') = \tilde{\nu_e} + \tilde{\nu_v} + \tilde{\nu_r} \tag{3.15}$$

Où les lettres avec **'** se rapportent à l'état supérieur et les lettres avec **"** se rapportent à l'état inférieur. Pour une transition électronique donnée, ν_e est constante. La différence essentielle est que G' et G'' appartiennent maintenant à la série des termes vibrationnels. Similairement, F' et F'' appartiennent à la série des termes de rotation comme déjà montré dans les équations (3.5) et (3.6).

Les longueurs d'onde sont obtenues suivant les valeurs de $\Delta J = J' - J''$, ceci permet de définir les branches Q, P et R de séquence pour $\Delta J = 0, \pm 1$, respectivement. Si, cependant,

Transition entre niveaux rotationnels J'=0⟷J"=0 : transition non permise	$\Delta J = 0, \pm 1$
Noyaux de même charge g ⟷g, u ⟷ u, transition non permise	g ⟷ u, u ⟷ g

TABLE 3.2 – *Règles de sélection pour les transitions dipolaires électriques des molécules diatomiques*

$\Lambda = 0$ dans les deux états électroniques, la transition avec $\Delta J = 0$ est interdite, et seule $\Delta J = \pm 1$ apparaît (voir aussi la Table 3.2 des règles de sélection).

Ainsi, nous devons attendre trois ou deux branches, respectivement, dont les nombres de longueur d'onde sont indiquées par les formules suivantes :

$$R : \tilde{\nu} = \tilde{\nu_0} + F'_\nu(J') - F''_\nu(J' - 1) \tag{3.16}$$

$$Q : \tilde{\nu} = \tilde{\nu_0} + F'_\nu(J') - F''_\nu(J') \tag{3.17}$$

$$P : \tilde{\nu} = \tilde{\nu_0} + F'_\nu(J') - F''_\nu(J' + 1) \tag{3.18}$$

$\tilde{\nu_0}$ représente ce que l'on appelle la branche origine ou raie zéro :

$$\tilde{\nu_0} = (T'_e - T''_e) + (G(v)' - G(v)'') \tag{3.19}$$

3.2.3 Profils des raies spectrales.

Rappelons simplement que les raies spectrales correspondent à des transitions d'un système quantique entre deux niveaux discrets, elles présentent une distribution d'intensité, qu'on nomme profil de la raie, autour d'une fréquence centrale.

Le coefficient d'émission d'une raie spectrale de longueur d'onde $\lambda_{u,l}$ et de probabilité de transition $A_{u,l}$ lié à la transition du niveau $|u\rangle$ vers le niveau $|l\rangle$ est directement proportionnel à la population $N^{(z)}_{j,u}$ du niveau supérieur $|u\rangle$ de la transition :

$$\varepsilon_{u,l} = N^{(z)}_{j,u} \frac{A_{u,l}}{4\pi} \frac{hc}{\lambda_{u,l}} \tag{3.20}$$

Théoriquement les raies d'émission d'un plasma sont infiniment fines et peuvent donc être vues comme des Dirac. Dans la pratique, les raies spectrales présentent toutes un élargissement. Cet élargissement dépend des conditions physiques du milieu dans lequel se trouve la particule émettrice et peut avoir plusieurs causes, mais sans aucune influence de l'état d'équilibre du plasma [Chapelle, 1984]. Parmi ces causes nous pouvons citer : l'élargissement naturel, l'élargissement Doppler, l'élargissement collisionnel et l'élargissement dû à la fonction de l'appareil.

3.2.3.1 L'élargissement naturel

L'élargissement naturel est dû au fait que la durée de vie des états excités des émetteurs (atomes, ions, molécules, ...) est finie. D'un point de vue classique, on peut considérer la molécule émettrice comme un oscillateur ayant une durée d'émission limitée. Ainsi pour une onde émise de fréquence ν avec une durée de vie finie $\Delta\tau$, le principe d'incertitude d'Heisenberg nous donne une énergie $\Delta E = h\Delta\nu$, telle que $\Delta\tau\Delta E \geq \frac{\hbar}{2}$, la largeur équivalent est définie par l'équation :

$$\Delta\tau\Delta\nu \geq \frac{1}{2\pi} \tag{3.21}$$

Cette relation peut encore s'écrire sous la forme (la largeur naturelle (FWHM)) :

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda_0^2 A_{u,l}}{2\pi c} \tag{3.22}$$

avec λ_0 la longueur d'onde centrale et $A_{u,l}$ le coefficient d'Einstein d'émission spontanée de la transition.

3.2.3.2 L'élargissement Doppler

L'élargissement Doppler est dû à la vitesse relative des atomes. Dans le cas où la fonction de distribution des vitesses est maxwellienne, le profil obtenu est un profil de Gauss. La largeur à mi-hauteur est donnée par [Sougueh, 2015] :

$$\Delta\lambda_D = 2\lambda_0 \sqrt{\frac{2k_B T ln2}{Mc^2}} = 7,1610^{-7}\lambda_0 \sqrt{\frac{T}{M}} \tag{3.23}$$

Avec T [K] la température cinétique du plasma et M la masse atomique, c la célérité de la lumière dans le vide.

3.2.3.3 L'élargissement collisionnel

L'élargissement collisionnel est dû aux divers processus de collisions élastiques et inélastiques, qui peuvent se produire dans le milieu entre l'atome émetteur et autre particule (atone, ion, électron). Cet élargissement engendre un profil de type lorentzien. Ainsi pour un élargissement $\Delta\lambda$ (FWHM) associé à un déplacement de raie Δd on obtient l'expression suivante :

$$I(\lambda) = \frac{I}{\pi} \frac{\Delta\lambda}{(\Delta\lambda)^2 + (\lambda - \lambda_0 + \Delta d)^2} \tag{3.24}$$

Selon la nature des collisions on peut distinguer 4 types d'interactions :

1. **élargissement de Van Der Waals**
   Il correspond à l'élargissemnt dû aux perturbateurs neutres dans leur état fondamental.
2. **élargissement de Lennard-Jones**
   Il est essentiel pour une bonne détermination de l'élargissement par collision, principalement pour les systèmes où les interactions électrostatiques sont faibles,
3. élargissement de résonance : ce phénomène s'applique également aux perturbateurs neutres, mais diffère de l'élargissement de Van Der Waals par le fait que les particules d'un même émetteur des niveaux d'excitation différents échangent de l'énergie,
4. **Elargissement Stark**
   L'effet Stark est dû aux interactions de l'émetteur avec des particules chargées (ions ou électrons). Plus exactement, l'existence d'un champ électrique, qu'il soit d'origine interne au plasma ou qu'il soit externe appliqué au milieu, conduit à la levée de dégénérescence des niveaux atomiques de l'atome ou de l'ion considéré et par la suite à un élargissement des raies spectrales qu'il est susceptible d'émettre. Cet effet peut être décrit par 2 théories quasi-statiques de Holtsmark, et le potentiel d'interaction va varier en $1/r^2$ (effet Stark linéaire) pour l'atome d'hydrogène ou les atomes hydrogénoïdes, alors que pour les autres atomes le potentiel va varier en $1/r^4$ (effet Stark quadratique) [Sougueh, 2015].

3.2.3.4 L'élargissement dû à la fonction de l'appareil

La fonction d'appareil du spectromètre est déterminée par le profil obtenu sur le détecteur pour raie fine de la lampe spectrale basse pression ou sur leur circuit de pixel en fonction des paramètres de chaque appareil.

3.2.4 Logiciels de simulation de spectres radiatifs

A part les langages de programmation comme Octave, qui nous a aidé à déterminer les différentes températures et la densité des espèces du plasma, et Python pour le traçage des graphiques, trois autres logiciels nous ont permis de faire l'analyse du spectre obtenu.

1. **OceanView**
   C'est un logiciel payant, qui est de la dernière génération des logiciels fonctionnant avec les spectromètres d'Ocean Optics. Il est conçu sous Java et installable sous Windows, Macintosh et Lunix. Le logiciel contrôle le spectromètre à parti du câble USB et il est capable de traiter des données de plusieurs mesures spectroscopiques (absorbance, transmittance, réflectance, irradiance et émission optique). Il contrôle tous les paramètres, collecte et affiche les données en temps réel [Oceanoptics, 2023] .
2. **SPECAIR**
   Est un logiciel de simulation de spectres d'émission et d'absorption, écrit sous Fortran et développé par Laux C., suite aux améliorations qu'il a apportées à NEQAIR pendant ses travaux doctoraux [Laux, 2008] . Ce logiciel est dédié à l'étude du rayonnement d'un plasma d'air pour des applications de caractérisation expérimentale et de rentrées atmosphériques terrestres. SPECAIR nécessite une licence commerciale afin de pouvoir utiliser ses fonctionnalités d'analyses spectrales (identification de transitions, boucle en températures, superposition de spectres calculé et expérimental). La version demo (que nous avons utilisée dans ce travail) est également limitée en gamme de températures ($[2000, 4000]\ K$) et de systèmes moléculaires (7 sur les 20 systèmes pris en compte dans le logiciel) accessibles à l'utilisateur, comparativement à celui utilisé par [Kassir, 2020]. SPECAIR présente un avantage, car ses données peuvent être exportées vers d'autres applications, comme MS Excel, soit en choisissant « Exporter le spectre » dans le fichier ou en sélectionnant « Afficher les données » dans le menu Données et en utilisant Copier et Coller vers.
3. **LIFBASE**
   LIFBASE est une base de données radiatives et un logiciel de simulation de spectres radiatifs développés par Luque et Crosley suite à leurs nombreux travaux sur les molécules OH, OD, CH et NO. La base de données permet de calculer les coefficients d'Einstein d'émission spontanée, d'émission stimulée et d'absorption, les durées de vie radiative, les probabilités de transition, les facteurs de Hönl-London et les fréquences associées aux transitions rovibroniques des ces molécules [Luque et Crosley, 1999].

3.2.5 Manipulation

Le dispositif expérimental que nous avons utilisé est constitué : d'un réacteur de volume presque égale à $8dm^3$, d'une source de tension, d'une pompe à vide et d'un spectromètre.

Le réacteur est constitué par une enceinte en forme de croix en acier inoxydable, assemblé par des joints CF en cuivre et KF en viton/aluminium, des adaptateurs KF et CF-KF, des brides aveugles en acier inoxydables, un hublot avec un verre de sécurité transparent (au contour en

acier inoxydable), des raccords en acier et un système des boulons pour la fixation. les électrodes sont introduites dans l'enceinte comme l'indique le schéma de la Figure 3.2 et elles sont distancées de $3,5\ cm$.



FIGURE 3.2 – *Photo de l'installation du montage. De gauche à droite : un ordinateur pour le traitement des données reçues de la part du spectromètre, en couleur blanche à côté de la pompe à vide qui vient tout juste après l'ordinateur et enfin le réacteur que nous avons utilisé.*

Le réacteur que nous venons de décrire ci-haut a été premièrement connecté à une pompe à vide (pompe rotative pour notre cas), afin de faire le nettoyage de l'enceinte, pour qu'il n'y ait pas d'autres particules résiduelles à part celles de l'air et pour permettre de maintenir la pression uniforme au sein du réacteur (pression proche de l'atmosphère 870 *mbar*) en vue de maintenir la décharge produite. Une fois que le réacteur est à cette pression, une différence de potentiel continue d'environs 17 *kV*, selon les caractéristiques de l'équipement que nous avons adapté dans l'expérience, était appliquée à ses deux électrodes et une décharge a été observée à travers le verre transparent du houblot ; ainsi le plasma était produit.

Pour la collecte et l'analyse des données de ce plasma, nous avons utilisé un spectromètre d'Ocean Optics à émission optique de marque Flame qui fonctionne dans la gamme de 190 – 1100 *nm* avec deux détecteurs : Sony ILX511B à réseau de silicium linéaire CCD de 2048 pixels et de Toshiba TCD1304AP à réseau de silicium linéaire CCD de 3648 pixels [Oceanoptics, 2023] . Il est connecté à fibre optique pour la collecte des données du plasma créé. La fibre optique a été placée perpendiculairement à la bride transparente pour capter le maximum du rayonnement au point d'incidence, pour enfin transmettre les données collectées au spectromètre. La mesure de nos spectres s'est effectuée dans l'obscurité, de façon à obtenir seul le rayonnement du plasma produit. Pour l'analyse des données le spectromètre était connecté à la machine par un câble USB et à travers le logiciel OceanView déjà installé sur ordinateur, nous avons pu traiter, analyser et exporter les résultats de notre expérience.

3.3 Présentation et discussion des Résultats

L'air est l'unique gaz que nous avons utilisé tout au long de notre expérience. En appliquant une haute tension entre les électrodes du réacteur, une décharge s'est manifestée et la lueur du plasma est restée présente dans le volume inter-électrodes comme le montre la Figure 3.3.

Le spectre global de la décharge était enregistré à l'aide d'une fibre optique connectée au spectromètre et dont ce dernier transmettait toutes les données de la décharge à l'ordinateur à l'aide d'un câble USB (par le schéma illustré sur la photo de la Figure 3.2). Ces observations

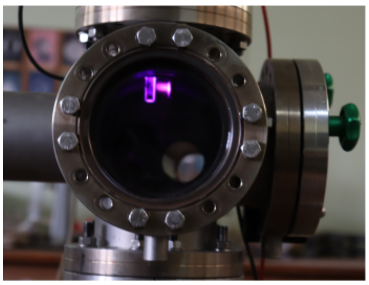


FIGURE 3.3 – *Décharge produite dans l'un des réacteurs utilisés*

ont été enregistrées après que la décharge soit stabilisée. Et comme vous pouvez le constater, le spectre obtenu (Figure 3.5) est presque identique à ceux rapportés par plusieurs auteurs étudiant les plasmas gaz rares-air à la pression atmosphérique [Kassir, 2020, Walsh *et al.*, 2010, Gazeli, 2015, Nguyen, 2015] et dont à titre illustratif nous présentons un de leurs spectres à la Figure 3.4.

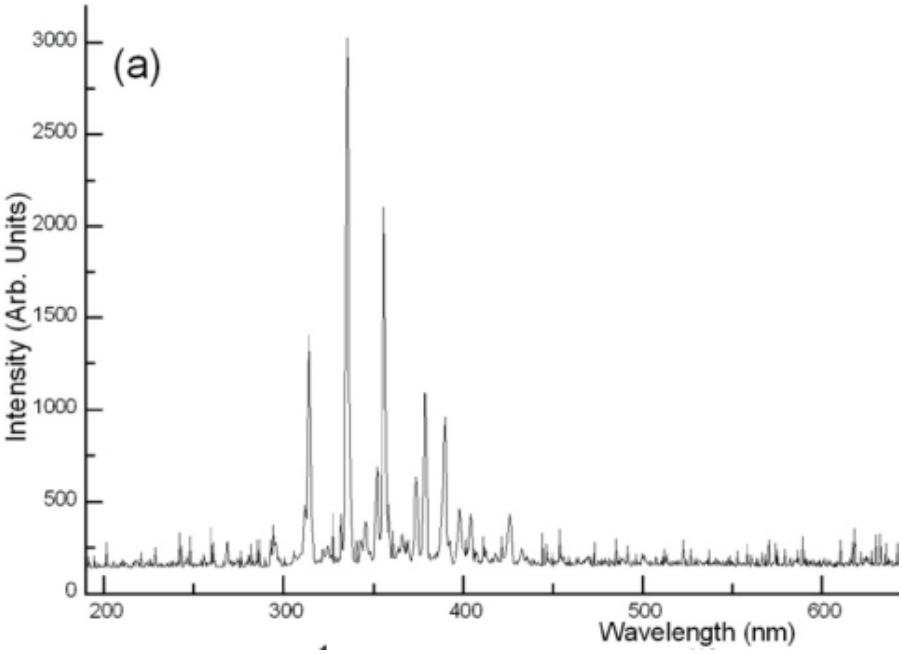


FIGURE 3.4 – *Spectre d'émission optique d'un plasma He-air*
Source : [Connoly *et al.*, 2012]

Le spectre d'émission optique détecté lors de nos observations, présente une forte intensité dans la partie de longueur d'onde proche des UV et le bleue du spectre visible (Voir la Figure 3.5). Les tableaux des données spectrales trouvés chez [Walsh *et al.*, 2010, Nguyen, 2015], le spectre d'émission optique observé chez [Gazeli, 2015] et ainsi que le logiciel SPECAIR et LIFBASE, nous ont permis de faire la spécification de notre spectre enregistré (voir le tableau 3.3).

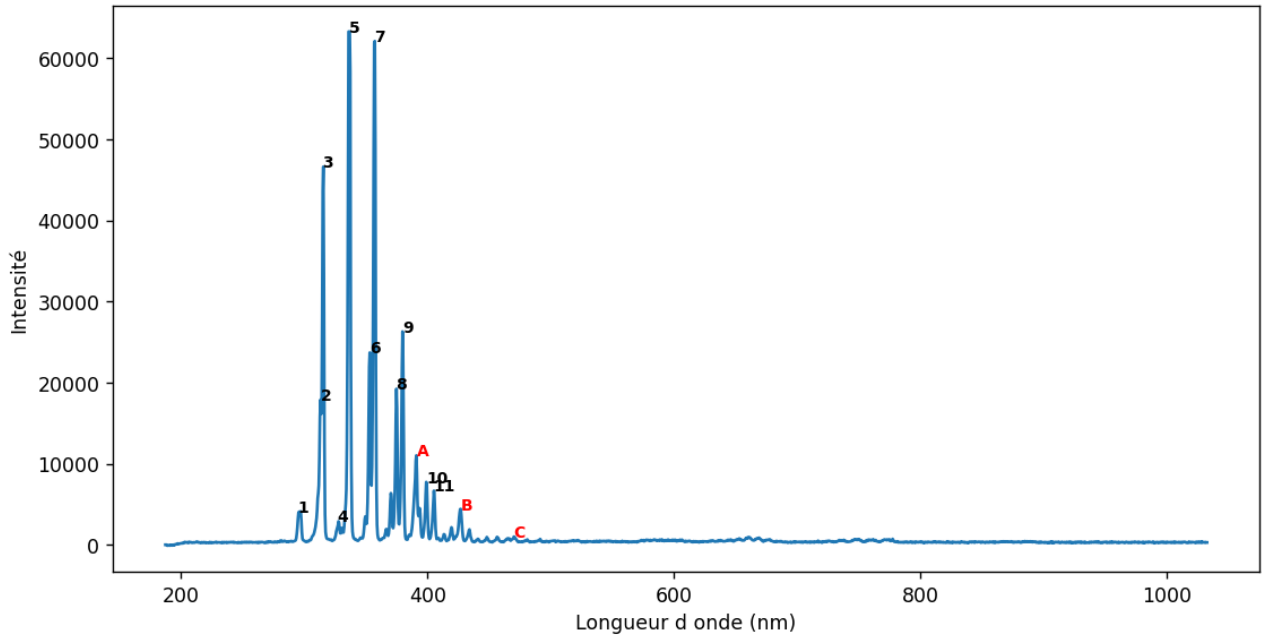


FIGURE 3.5 – *Spectre d'émission optique observé dans notre expérience pour une décharge DC dans l'air à la pression atmosphérique*

TABLE 3.3 – *Longueurs d'onde, transitions électroniques et niveaux vibratoires des espèces identifiées (SPS : deuxième système positif du N_2 et FNS : premier système négatif du N_2^+).*

Identification	Longueur d'onde observée [*nm*]	Longueur d'onde attribuée Références : Connoly and Al [Connoly *et al.*, 2012]	K. Gazeli [Gazeli, 2015]	T. H. Nguyen [Nguyen, 2015]	Transition électronique	Niveau de vibration ν'	Niveau de vibration ν"	Espèce
1	295,87	296,24			$A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$	3	2	OH
2	313,26		313,6		$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$	2	1	N_2 (SPS)
3	315,55	315,38	315,93			1	0	
4	327,85		328,53			2	2	
5	336,03	336,29				0	0	
6	353,60		353,67			1	2	
7	357,3	356,96	357,69			0	1	
8	374,86	373,9	375,54	375,54		1	3	
9	379,79	379,60	380,49	380,49		0	2	
10	399,02	398,30	399,84	399,84		1	4	
11	405,26	404,10	405,94			0	3	
A	391,10	390,62	391,44	391,44	$B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$	0	0	N_2^+ (FNS)
B	426,90	426,48	427,81	427,70		0	1	
C	470,52		470,90	470,90		0	2	

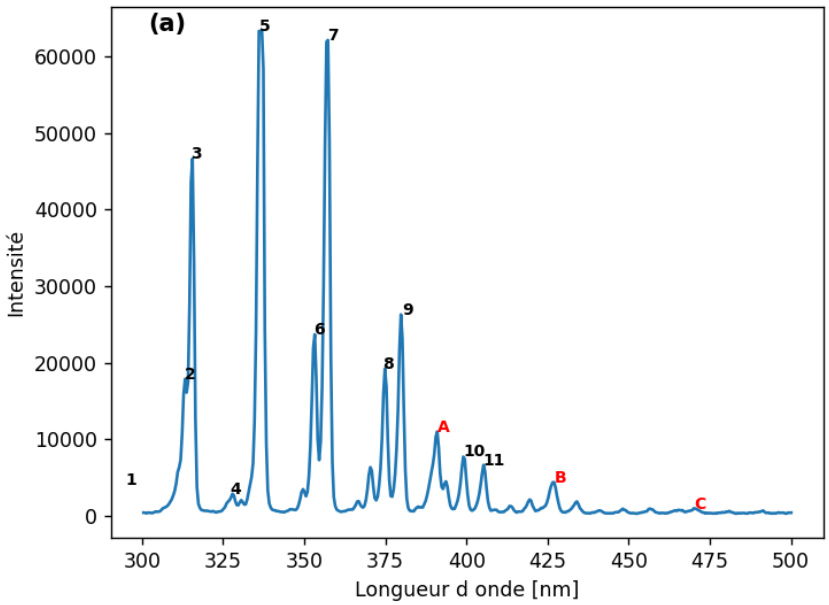


FIGURE 3.6 – *Spectre identifié après ajustement.*

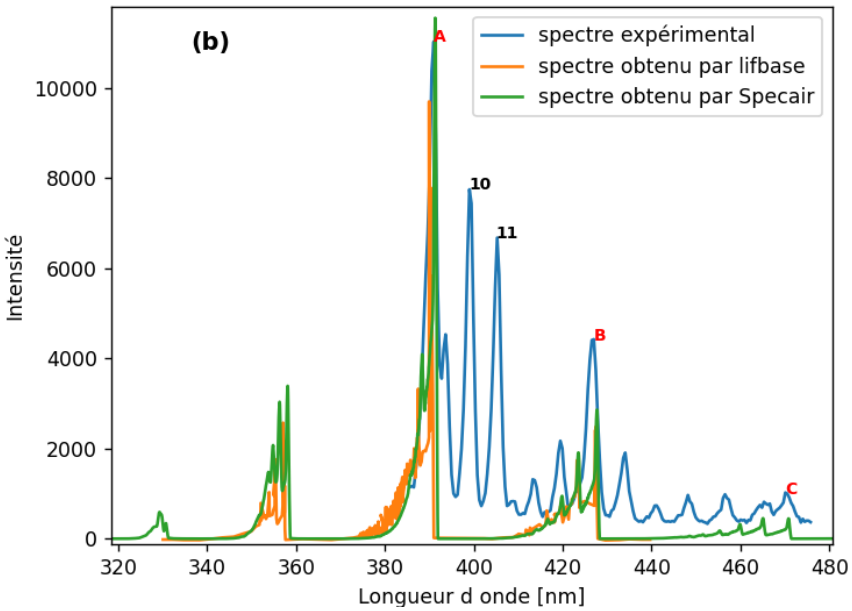


FIGURE 3.7 – *Spectre expérimental observé et celui obtenu par le Logiciel Specair et Lifbase pour le premier système négatif de* N_2^+ *(330 – 472 nm) à température électronique de* 3790 *K*

La Figure 3.6 est celle obtenue après ajustement de la Figure 3.5, qui présente des zones à forte intensité et à faible intensité, voir même à intensité négligeable.

Des fortes intensités sont visibles dans la plage de 295 *nm* à 470 *nm* correspondant à des transitions du deuxième système positif (SPS : Second Positive System) du N_2 et le premier système négatif (FNS : First Negative System) du N_2^+ ainsi qu'une raie de la transition OH apparaissant à $295,87$ *nm* (Figure 3.5). Nous pouvons aussi noter que d'autres espèces ont été repérées dans la partie à faible intensité, dont nous pouvons citer par exemple l'hydrogène (H_α) à des longueurs d'onde de 653.4 *nm* et 678 *nm*, l'hélium (He à la transition $^3D - {}^2P$) à 668 *nm*, l'hélium (He à la transition $^3S - {}^2P$) à 726 *nm*, le premier système positif d'azote (N_2 à des

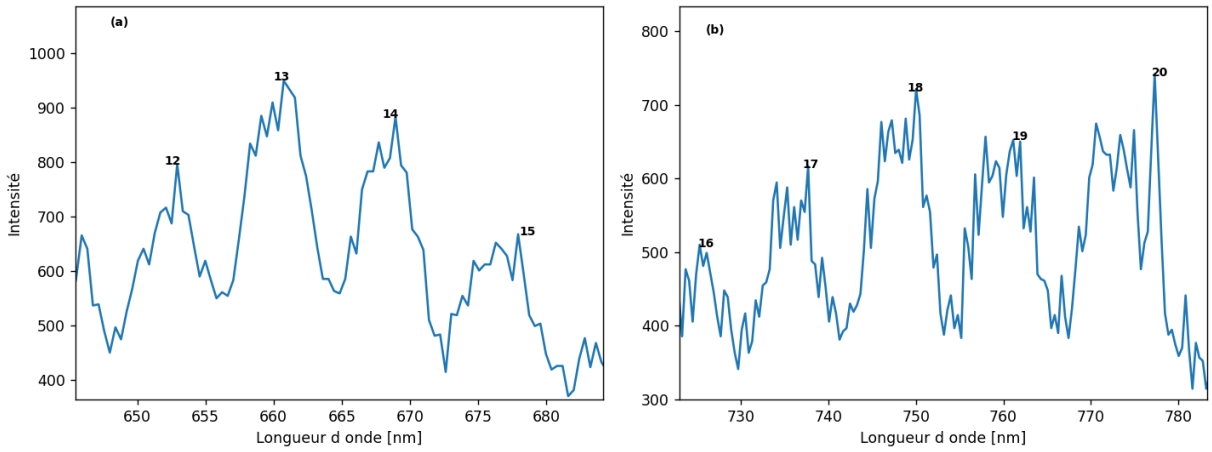


FIGURE 3.8 – *(a)* ***12*** *: H_α à 653.4 nm,* ***13*** *: N_2(B-A) à 660.7 nm,* ***14*** *: $He3^1D - 2^1P$ à 668 nm,* ***15*** *: H_α à 678 nm ; (b)* ***16*** *: $He3^1S - 2^1P$ à 726 nm,* ***17*** *: $N_2(B-A)$ à 738 nm,* ***18*** *: $N_2(B-A)$ à 750 nm,* ***19*** *: $N_2(B-A)$ à 762 nm,* ***20*** *: $O\ ^5P -^5 S^0$ à 777.3 nm*

transitions $B^3\Pi_g - A^3\Pi_u^+$), l'oxygène (O à la transition $^5P - {}^5S$) à 777.3 *nm*,... comme nous pouvons le voir à la Figure 3.8 après agrandissement de la zone à intensité négligeable.

Comme disent [Connoly *et al.*, 2012, Gazeli, 2015] et plusieurs auteurs, la présence de la raie de la molécule OH dans un plasma d'air est inévitable à cause de l'humidité de l'air. Le mécanisme de la production du OH dans un plasma d'air est dû à la dissociation des molécules d'eau se trouvant dans l'air par des ions dimères de l'hélium par exemple ($He_2^+ + H_2O \longrightarrow OH(A) + HeH^+ + H$), soit par interaction de la molécule d'eau avec des électrons énergétiques, où soit encore par le mécanisme de photodissociation des molécules d'eau avec le rayonnement actif dans la plage spectrale de $70 - 100$ *nm* provenant des dimères de l'hélium de courte durée de vie comme cela est expliqué par [Krauss et Mies, 1979] : $H_2O + h\nu \longrightarrow OH(A) + H$.

Ayant fait usage d'un seul gaz plasmagène (air) dans notre expérience, c'est le deuxième mécanisme qui serait à la base de la production de la molécule OH par impact électronique directe. La réaction à ce mécanisme a été proposée comme suit par [Gerber et Luthy, 1983] : $H_2O(X) + e \longrightarrow OH^-(A) + H^+$. Grâce aux électrons énergétiques, générés par notre source à courant continu, nous avons obtenu un gain en intensité de la raie OH par rapport à celui obtenue dans les travaux de [Gazeli, 2015, Connoly *et al.*, 2012, Walsh *et al.*, 2010] travaillant avec des gaz rares comme milieu plasmagène et avec d'autres sources que celles à courant continu. Pour ces références, à part la production du OH, les mécanismes réactionnels de ces gaz rares ont été bénéfiques à la production d'autres espèces comme vous pouvez le voir aux Figures 3.9 et 2.14.

Toujours en analysant le spectre obtenu, les plus fortes intensités ont été observées dans la zone de $314 - 400$ *nm*, correspondant à des transitions du deuxième système positif $N_2(C - B)$ dont la tête de bande de transition vibrationnelle $(0, 0)$ se situe à $336,03$ *nm* mais aussi du premier système négatif $N_2^+(B - X)$ dont la tête de bande vibrationnelle $(0, 0)$ est localisée à 391.10 *nm*. Les émissions élevées d'azote dans le plasma à air sont probablement dues à la concentration de N_2 beaucoup plus élevée que celle des autres constituants de l'air.

Divers mécanismes peuvent être responsables de la production de N_2^+ dans une décharge d'hélium [Nguyen, 2015], on dénombre au moins trois types de mécanismes qui peuvent fournir de telles énergies de production :1) le premier mécanisme est celui impliquant le métastable d'hélium (He^*) comme déjà expliqué ci-haut : $He^* + N_2 \longrightarrow N_2^+(B^2\Sigma_u^+) + He + e$ (Effet Penning), L'énergie de l'atome métastable est de $19,8$ *eV* ou $20,5$ *eV*, alors que celle de la molécule de $N_2^+(X)$ est de $15,58$ *eV*. Une partie de l'énergie restante est utilisée pour exciter $N_2^+(X^2\Sigma_g)$ en $N_2^+(B^2\Sigma_u)$ [Herman *et al.*, 1962] ; 2) le mécanisme faisant intervenir les ions

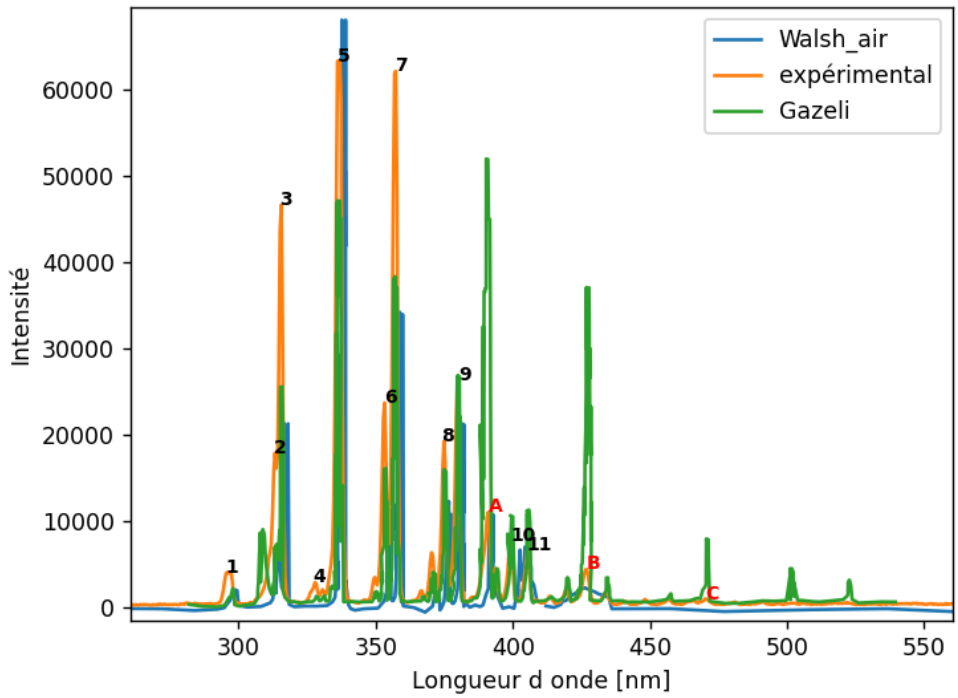


FIGURE 3.9 – *La comparaison du spectre expérimental observé et ceux de Gazeli K, 2015 sous une tension de 7,3 kV, pulsée à 10 kH_z et de Walsh & al, 2010. par décharge à couplage capacitif de 3W*

Source : [Gazeli, 2015, Walsh *et al.*, 2010]

moléculaires He_2^+ : les ions moléculaires constituant un réservoir important d'énergie, sont susceptibles de contribuer à cette excitation, $He_2^+ + N_2 \longrightarrow N_2^+(B^2\Sigma_u^+) + 2He$, (transfert de charge) [Trottier *et al.*, 2000]. Dans ces deux cas, il suffit que les concentrations de ces espèces soient suffisamment élevées pour produire le niveau $N_2^+(B)$ (comme on peut le voir à la Figure 3.9), 3) le mécanisme s'exécutant avec des électrons de haute énergie.

N'ayant pas utilisé d'autres gaz plasmagènes comme l'hélium, l'argon, le néon,..., il serait difficile que les émissions du N_2 et N_2^+ observées proviennent de deux cas premièrement cités. Mais comme expliquent les auteurs [Wilson *et al.*, 2001, Radu *et al.*, 2003, Radu *et al.*, 2005] sur le troisième mécanisme, il y a lieu de considérer que la forte émission d'azote (N_2 et N_2^+) est due à la présence d'un champ électrique local très intense entre les deux électrodes. La présence des électrons de haute énergie, par collisions, font passer les molécules N_2 au niveau excité N_2 (C) à l'ion $N_2^+(B)$. En retournant au niveau fondamental, l'ion ou la molécule excitée émettent notamment à la tête de bande de longueur d'onde 391, 10 nm et 336, 03 nm, à des transitions correspondantes aux niveaux vibrationnels (0,0) : $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v' = 0) \longrightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+, v'' = 0) + h\nu$ et $N_2(C^3\pi_u, v' = 0) \longrightarrow N_2(B^3\pi_g, v'' = 0) + h\nu$, respectivement. Il faut préciser que suite à l'abondance de l'azote dans l'air, et au mécanisme d'excitation/ionisation expliqué par Wilson A. & al. 2001, Radu I. & al 2005, Trottier A. & all 2000 et Nguyen T. 2015, la probabilité de collision entre un électron énergétique et une molécule d'azote est beaucoup plus grande qu'avec d'autres constituants de l'air utilisés dans cette expérience.

L'excitation électronique des certaines molécules comme l'oxygène par exemple, par impact collisionnel, devrait être inefficace en raison de sa nature d'électronégativité (c'est-à-dire faible densité électronique) à basse température, en plus, d'autres états métastables, tel que l'azote, n'ont pas suffisamment d'énergie pour provoquer d'excitation collisionnelle avec l'oxy-

gène [Becker *et al.*, 2005]. D'où une intensité élevée du SPS N_2 (C) par rapport à celle du FSN $(N_2^+(B))$ comparativement aux résultats d'autres expériences déjà citées dans la littérature utilisant des gaz rares (voir Figure 3.9) comme gaz plasmagènes.

3.4 Conclusion

La spécification d'un plasma d'air induit par une décharge à courant continu à la pression atmosphérique a fait l'objet de ce chapitre. Pour y parvenir, nous avons fait recourt aux technique de la spectroscopie d'émission optique (SEO ou OES en Anglais), qui a l'avantage d'être une technique de diagnostique non perturbatrice.

Les spectres d'émission ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre de marque flame d'Ocean optic, pouvant recueillir les données de la décharge à l'aide d'une fibre optique. Les données ont été traitées à l'aide du logiciel OceanView, Excell et Python. Le spectre enregistré, présente de fortes intensités dans la zone de 295 *nm* à 470 *nm* et dont les intensités des raies de N_2 et N_2^+ ont été les plus abondantes (Figure 3.5 et 3.6). Le spectre enregistré, est comparé à celui simulé par le logiciel SPECAIR et LIFBASE (Figure 3.7) dans les conditions presque similaire et les résultats pour le premier système négatif d'azote ont été aussi satisfaisants .

Comparativement aux travaux antérieurs, la forte présence du N_2 et N_2^+ est due à des collisions des molécules d'azote avec des électrons énergétiques se trouvant entre les électrodes du réacteur. Ces électrons énergétiques sont les seuls responsables de la transition électronique de la molécule $N_2(C^3\pi_u) \longrightarrow N_2(B^3\pi_g,)$ et $N_2^+(B^2\Sigma_u^+) \longrightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ et ainsi que des transitions vibrationnelles ($v' = 0,\ 1,\ 3 \longrightarrow v" = 0,\ 1,\ 2,\ 3,\ 4$). La tête de bande de la transition N_2 a été identifiée à $336,03$ *nm* et celle de N_2^+ a été identifié à $391,10$ *nm*. D'autres particules ont été identifiées mais à des faibles intensités comme : OH, O, H_α, He, ...; mais comme il a été constaté dans la littérature, l'usage des gaz rares comme gaz plasmagènes serait nécessaire pour l'amélioration de la spécification d'un milieu donné, car à part les mécanismes collisionnels électron-particules, on peut aussi bénéficier des résultats des autres mécanismes comme : interaction des espèces métastables-particules, des ions des gaz rares-particules ou encore de l'interaction de la photo-ionisation/excitation/dissociation.

Pour ce qui concerne la source à utiliser, comme nous l'avons constaté dans la littérature, les sources pulsées (DC et AC : altervative current), radio fréquences, micro-onde et induit par Laser sont actuellement les plus usuelles. Le choix d'une source dépend de l'application. Par exemple pour la décharge à barrière diélectrique, elle est plus adaptée lorsque au-moins une des électrodes est diélectrique et la source de tension est alternative, micro-onde ou radio-fréquence, car l'accumulation des charges sur le diélectrique annule le champ dans l'espace inter-électrodes et la décharge s'éteint si le champ électrique extérieur ne varie pas.

Les sources DC pulsées sont plus utilisées que celles à courant continu traditionnelles, car ils ne consomment pas trop d'énergie qu'en continu, et parfois leur cadence peut être réglée par rapport aux espèces à étudier. Ce point sera encore enrichie lorsque nous parlerons de la spécification quantitative de ce plasma (voir troisième chapitre).

Chapitre 4

Analyse qualitative et quantitative du spectre d'émission optique d'une décharge luminescente à courant continu

Comme dans un gaz, la température dans le plasma est déterminée par les énergies moyennes des particules du plasma (neutres et chargées) et leurs degrés de liberté pertinents (de translation, de rotation, de vibration et ceux liés à l'excitation électronique). Ainsi, les plasmas, étant des systèmes multicomposants, seront capables de présenter plusieurs températures.

Dans les décharges électriques courantes, pour le plasma en laboratoire, l'énergie du champ électrique est d'abord accumulée par les électrons (particules légères), puis transférée aux particules lourdes par collisions. De ces collisions, nous obtenons finalement dans le plasma la présence des particules excitées et ionisées. Quelquefois, on peut aussi obtenir des particules atomisées, suivant l'intensité de l'énergie régnant au sein du plasma.

L'objectif de ce chapitre est de faire des analyses qualitatives et quantitatives sur le plasma déjà spécifié au deuxième chapitre, pour déterminer la densité, les énergies des espèces (par leurs températures) en son sein et aussi confirmer ou infirmer s'il est à l'équilibre thermodynamique (ETC, ETL ou ETLP : équilibre thermodynamique local partiel).

Pour y arriver, nous allons aborder trois points : le premier point est celui de la densité du plasma, où les différentes densités (électronique, ionique et des neutres) sont déterminées ; le deuxième point est celui qui met en évidence la détermination des températures du plasma : électronique, vibrationnelle, rotationnelle et ainsi que celle des neutres. Et enfin une discussion des résultats est proposée pour conclure ce chapitre.

4.1 Densité du plasma

Sur les spectres d'émission optique enregistrés (voir la Figure 3.6) nous avons identifié les différentes bandes du deuxième système positif (SPS), N_2 ($C^3\Pi_u; v' \longrightarrow B^3\Pi_g; v''$), ainsi que ceux du premier système négatif (FNS) de l'azote N_2^+ ($B^2\Sigma_u^+; v' \longrightarrow X^2\Sigma_g^+; v''$). Nous en avons déduit la distribution vibrationnelle des populations dans les niveaux vibrationnels $v' = 0$ à 3 de l'état N_2 $C^3\Pi_u$ et N_2^+ $B^2\Sigma_u^+$ à l'aide d'un code développé sous Octave.

La variation de la population des molécules au sein du réacteur est présentée à la Figure 4.1. Comme nous pouvons le constater, l'ensemble de la population de ces états, est majoritairement constitué du deuxième système positif de l'azote (N_2) en terme de densité moléculaire de $\sim 1,675.10^{16} m^{-3}$ contre $7,113.10^{14} m^{-3}$ de densité du premier système négatif de l'azote (N_2^+).

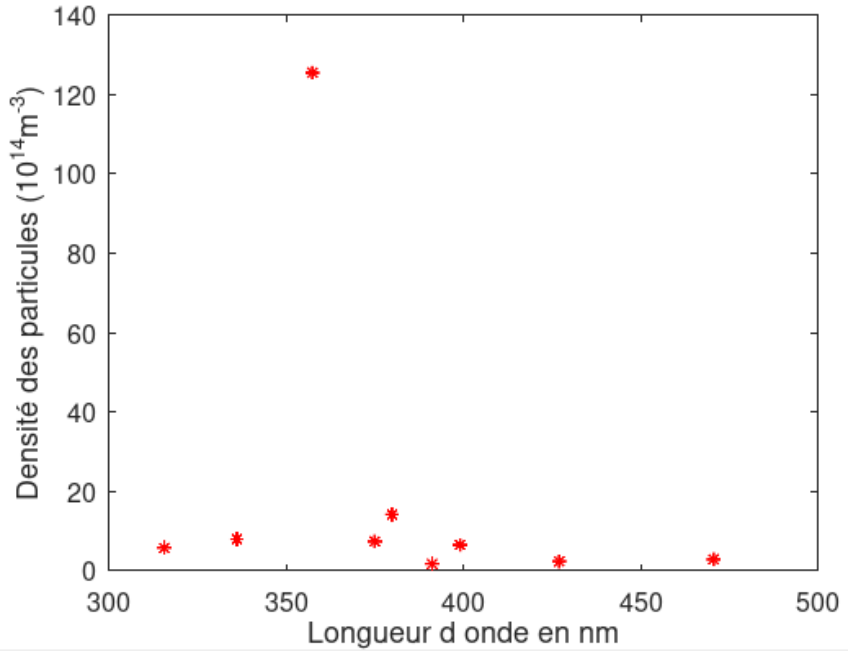


FIGURE 4.1 – *La distribution du peuplement (par m^{-3}) des niveaux vibrationnels en fonction de la longueur d'onde en nm*

Si la composante lorentzienne de la raie est dominée par l'effet Stark (comme dans notre expérience), la mesure de sa largeur donne directement la densité électronique [Giroux, 2009]. pour les atomes hydrogénoïdes, par effet Stark, la densité électronique en cm^{-3} est trouvée par :

$$n_e = 8,02.10^{12}\left(\frac{\delta\lambda_s}{\alpha_{1/2}}\right)^{3/2}, \tag{4.1}$$

Pour des atomes non hydrogénoïdes, la densité est trouvée par [Giroux, 2009] :

$$\delta\lambda_s = 2w\left(\frac{n_e}{10^{12}}\right), \tag{4.2}$$

avec $\delta\lambda_s$ (en Å) la largeur à mi-hauteur de la raie par effet Stark et $\alpha_{1/2}$, w (également en Å) des paramètres d'élargissement dont la valeur numérique dépend de la densité électronique. Par manque des données de ces différentes constantes $(\alpha_{1/2}, w)$ pour les systèmes d'azote, il nous a été difficile de trouver la densité électronique comme nous l'avions obtenues pour d'autres espèces (N_2 et N_2^+).

Mais pour trouver cette densité électronique, nous l'avions déduit à partir de la théorie trouvée, selon laquelle, lorsque la contribution des ions est négligeable (comme dans notre expérience, voir les densités de N_2 et N_2^+), le paramètre w est la demi-largeur à mi-hauteur de la largeur Stark de la raie, pour une densité électronique de 10^{22} m^{-3} [Bekefi *et al.*, 1976] [Giroux, 2009].

Le taux d'ionisation est trouvée par

$$\alpha = \frac{n_i}{n_n + n_i}, \tag{4.3}$$

avec n_i, la densité des ions et n_n la densité de neutre.

Ce paramètre (taux d'ionisation) prend des valeurs très différentes, comprises en gros entre 10^{-10} et 1, selon le type de système envisagé. Si la dénomination plasma s'applique bien dans

le cas d'un gaz très fortement ionisé ($\alpha \sim 1$), il n'en est pas de même pour les gaz faiblement ionisés ($\alpha \leq 10^{-5}$) où on peut observer, soit les propriétés des plasmas, soit celles des fluides. Mais dans la plupart des plasmas froids, les taux d'ionisation sont très faibles, de 10^{-5} à 10^{-1}. Le taux d'ionisation trouvé dans notre expérience était de 0.041. D'où, un plasmas faiblement ionisé.

4.2 Mesure de température

L'évolution de la température du gaz dans la décharge est étudiée à partir des mesures de la température en surface des électrodes et par spectroscopie d'émission optique. L'analyse du rayonnement électromagnétique émis par la décharge permet de déduire des informations sur le milieu émissif. On peut citer la densité des espèces présentes, les différentes températures du plasma, en particulier : la tempérarture électronique T_e, la température vibrationnelle T_v, et la température rotationnelle T_r.

La température rotationnelle est un indicateur fiable de la température du gaz [Gazeli, 2015]. Elle a été déduite de celle des électrodes ($\sim 300\ K$), soit la température ambiante, car il n'y a pas eu variation de température à nos électrodes tout au long de l'expérience.

Dans la suite de notre étude, nous avons constaté que les états radiatifs majoritaires impliqués dans le processus du plasma étaient : le second système positif, $B^3\Pi_g$ et $C^3\Pi_u$, du N_2 situés respectivement à $7,4$ et $10,9\ eV$ de l'état fondamental et le premier système négatif du N_2^+ à faible intensité. D'où $X^2\Sigma_g^+$ (le niveau fondamental de l'ion N_2^+) est à $15,58\ eV$ et $B^2\Sigma_u^+$ est à $18,6\ eV$; dans des transitions rovibroniques, caractérisées par des intensités liées à la densité de l'état émetteur $n_{e',v'}$ par l'expression [Rouffet, 2008] :

$$I_{v'-v"} = h.c.n_{e',v'}.\frac{A_{v'-v"}}{\lambda_{v'-v"}} \tag{4.4}$$

dans laquelle h est la constante de Planck, c la célérité de la lumière, $\lambda_{v'-v"}$ la longueur d'onde de la transition et $A_{v'-v"}$ est la probabilité de transition (coefficient d'Einstein d'émission spontanée) en s^{-1}. La densité de l'état émetteur peut être déduite de l'équation (4.4) en m^{-3} comme :

$$n_{e',v'} = \frac{\lambda_{v'-v"} I_{v'-v"}}{h.c.A_{v'-v"}} \tag{4.5}$$

Pour les principaux systèmes émissifs de l'air, quelques grandeurs ont déjà été calculées et répertoriées [Laux et Kruger, 1992]. Elles donnent ainsi les $A_{v'-v"}$ pour l'ensemble des transitions de $v' = 0$ à 21 vers $v'' = 0$ à 21 pour le second système positif et le premier système négatif de l'azote (voir les tableaux : 4.1, 4.2, 4.5 et 4.6) :

TABLE 4.1 – N_2, *second système positif. Coefficient d'Einstein* $A_{v'v''}$ (s^{-1})

v'' / v'	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	1.337e+7	8.905e+6	3.532e+6	1.086e+6	2.863e+5	6.810e+4	1.502e+4	3.137e+3	6.320e+2	1.252e+2	2.477e+1
1	1.266e+7	5.792e+5	5.590e+6	4.885e+6	2.375e+6	8.676e+5	2.672e+5	7.334e+4	1.854e+4	4.419e+3	1.012e+3
2	4.323e+6	1.065e+7	8.461e+5	1.744e+6	4.045e+6	3.081e+6	1.519e+6	5.907e+5	1.974e+5	5.923e+4	1.643e+4
3	5.766e+5	7.858e+6	6.149e+6	2.992e+6	1.195e+5	2.381e+6	2.972e+6	1.959e+6	9.433e+5	3.764e+5	1.321e+5
4	1.297e+4	1.384e+6	9.590e+6	3.063e+6	3.864e+6	1.282e+5	1.023e+6	2.326e+6	2.043e+6	1.119e+6	5.578e+5

Source : [Laux et Kruger, 1992]

TABLE 4.2 – N_2, *second système positif. Coefficient d'Einstein* $A_{v'v''}$ (s^{-1})

v'' / v'	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
0	4.940e+O	9.825e-1	1.874e-1	3.169e-2	...	...	...	...	...	...	...
1	2.262e+2	4.962e+1	1.066e+1	2.197e+0	4.149e-1	6.496e-2	...	...	...	...	...
2	4.304e+3	1.082e+3	2.626e+2	6.141e+1	1.365e+1	2.786e+0	4.828e-1	5.834-2	...	...	...
3	4.204e+4	1.243e+4	3.483e+3	9.326e+2	2.378e+3	5.686e+1	1.239e+1	2.313e+0	3.119e-1	1.436e-2	...
4	2.246e+5	8.106e+4	2.675e+4	8.227e+3	2.400e+3	6.659e+2	1.723e+2	3.984e+1	7.699e+0	1.070e+0	5.499e-2

Source : [Laux et Kruger, 1992]

TABLE 4.3 – N_2, *second système positif. Fréquence de la transition en* cm^{-1} , $f_{v'v''}$

v'' / v'	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	2.276e-2	1.707e-2	7.663e-3	2.681e-3	8.099e-4	2.222e-4	5.703e-5	1.398e-5	3.341e-6	7.944e-7	1.915e-7
1	1.893e-2	9.674e-4	1.048e-2	1.032e-2	5.689e-3	2.307e-3	8.376e-4	2.658e-4	7.834e-5	2.197e-5	5.989e-6
2	5.739e-3	1.569e-2	1.389e-3	3.201e-3	8.345e-3	7.176e-3	4.018e-3	1.784e-3	6.855e-4	2.383e-4	7.720e-5
3	6.868e-4	1.033e-2	8.948e-3	4.838e-3	2.155e-4	4.809e-3	6.754e-3	5.034e-3	2.757e-3	1.258e-3	5.083e-4
4	1.401e-5	1.641e-3	1.253e-2	4.420e-3	6.180e-3	2.282e-4	2.034e-3	5.185e-3	5.132e-3	3.402e-3	1.806e-3

Source : [Laux et Kruger, 1992]

TABLE 4.4 – N_2, *second système positif. Fréquence de la transition en* cm^{-1}, $f_{v'v''}$

v'' / v'	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
0	4.730e-8	1.189e-8	2.939e-9	6.65e-10	...	...	...	...	...	...	
1	1.611e-6	4.318e-7	1.153e-7	3.017e-8	7.417e-9	1.562e-9	...	...	...	...	...
2	2.385e-5	7.145e-6	2.094e-6	5.997e-7	1.661e-7	4.315e-8	9.767e-9	1.592e-9	...	...	...
3	1.877e-4	6.496e-5	2.149e-5	6.872e-6	2.119e-6	6.214e-7	1.690-7	4.021-8	7.086e-9	4.40e-10	...
4	8.333e-4	3.468e-4	1.330e-4	4.791e-5	1.653e-5	5.483e-6	1.717e-6	4.876e-7	1.177e-7	2.083e-8	1.398e-9

Source : [Laux et Kruger, 1992]

TABLE 4.5 – N_2^+, *premier système négatif. Coefficient d'Einstein* $A_{\nu'\nu''}$ (s^{-1})

ν'' / ν'	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	1.214e+7	3.818e+6	8.236e+5	1.367e+5	2.029e+4	2.769e+3	3.536e+2	4.232e+1	4.675e+0	4.572e-1	3.621e-2
1	6.334e+6	4.257e+6	4.522e+6	1.639e+6	3.978e+5	7.797e+4	1.334e+4	2.069e+3	2.945e+2	3.826e+1	4.411e+0
2	1.033e+6	8.611e+6	9.612e+5	3.690e+6	2.135e+6	7.049e+5	1.751e+5	3.648e+4	6.715e+3	1.117e+3	1.681e+2
3	4.752e+4	2.369e+6	8.776e+6	3.730e+4	2.502e+6	2.251e+6	9.737e+5	2.977e+5	7.381e+4	1.583e+4	3.029e+3
4	2.245e-1	1.251e+5	3.593e+6	8.071e+6	1.171e+5	1.474e+6	2.081e+6	1.149e+6	4.224e+5	1.222e+5	3.008e+4

Source : [Laux et Kruger, 1992]

TABLE 4.6 – N_2^+, *premier système négatif. Coefficient d'Einstein* $A_{\nu'\nu''}$ (s^{-1})

ν'' / ν'	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
0	1.902e-3	3.641e-5	...	...	...	...	...	...	...	...	...
1	4.238e-1	2.961e-2	1.050e-3	2.662e-6	...	...	...	...	...	...	
2	2.253e+1	2.569e+0	2.269e-1	1.244e-2	1.863e-4	...	...	...	...	...	...
3	5.218e+2	8.029e+1	1.071e+1	1.162e+0	8.908e-2	3.161e-3	7.397e-7	...	...	...	....
4	6.535e+3	1.273e+3	2.223e+2	3.424e+1	4.462e+0	4.493e-1	2.746e-2	3.168e-4	...	...	...

Source : [Laux et Kruger, 1992]

TABLE 4.7 – N_2^+, *second système positif. Fréquence de la transition en* cm^{-1}, $f_{v'v''}$)

v'' / v'	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	2.785e-2	1.074e-2	2.702e-3	5.597e-4	1.045e-4	1.840e-5	3.132e-6	5.211e-7	8.477e-8	1.327e-8	1.922e-9
1	1.217e-2	9.616e-3	1.215e-2	5.311e-3	1.578e-3	3.865e-4	8.456e-5	1.726e-5	3.360e-6	6.279e-7	1.119e-7
2	1.692e-3	1.637e-2	2.142e-3	9.742e-3	6.765e-3	2.720e-3	8.378e-4	2.212e-4	5.299e-5	1.187e-5	2.518e-6
3	6.738e-5	3.058e-3	1.654e-2	8.215e-5	6.506e-3	6.990e-3	3.663e-3	1.380e-3	4.299e-4	1.188e-4	3.018e-5
4	2.79e-10	1.771e-4	5.829e-3	1.512e-2	2.556e-3	3.780e-3	6.356e-3	4.228e-3	1.903e-3	6.868e-4	2.156e-4

Source : [Laux et Kruger, 1992]

TABLE 4.8 – N_2^+, *second système positif. Fréquence de la transition en* cm^{-1}, $f_{v'v''}$)

v'' / v'	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
0	2.36e-10	1.94e-11	...	...	...	...	...	...	...	...	...
1	1.857e-8	2.709e-9	2.02e-10	1.30e-11							
2	5.063e-7	9.499e-8	1.606e-8	2.259e-9	2.00e-10	...	...	...	...	...	...
3	7.193e-6	1.617e-6	3.409e-7	6.609e-8	1.126e-8	1.481e-9	3.73e-11	...	...	...	...
4	6.145e-5	1.629e-5	4.061e-6	9.550e-7	2.103e-7	4.241e-8	7.335e-9	7.59e-10	...	...	...

Source : [Laux et Kruger, 1992]

4.2.1 Température d'excitation

La température d'excitation T_{ex} correspond à la température de distribution des niveaux moléculaires de l'azote. Dès le deuxième chapitre, nous avons constaté que les différents processus (excitation, ionisation) étaient possibles grâce aux collisions molécule-électron et comme avait procédé Kassir A. [Kassir, 2020] dans le même contexte, il trouva que la température électronique T_e coïncidait avec la température d'excitation T_{ex}.

En supposant que les états excités obéissent à la loi de Boltzmann (3.5), l'émissivité intégrée ϵ d'une raie est reliée à la densité de l'état haut de la transition rovibronique par la relation :

$$\epsilon = \frac{h\nu}{4\pi} n_{ev'} A_{ul} \tag{4.6}$$

où A_{ul} est le coefficient d'Einstein d'émission spontanée, donné dans les tableaux 4.1 et 4.2 pour le second système positif d'azote et $h\nu$ est l'énergie du photon émis lors de la transition. En substituant l'équation de la loi de Boltzmann (2.5) dans l'équation (4.6) et en réécrivant cette équation sous sa forme logarithmique, on obtient la relation suivante :

$$ln\left(\frac{\epsilon\lambda_{u,l}}{g_u A_{ul}}\right) = -\frac{E_u}{k_B T_{ex}} + ln\left(\frac{hc}{4\pi}\frac{n_0}{Q(T_{ex})}\right) \tag{4.7}$$

On peut ainsi remarquer que le terme en $ln\left(\frac{\epsilon\lambda_{u,l}}{g_u A_{ul}}\right)$ est une fonction linéaire du terme en $-\frac{E_u}{k_B T_{ex}}$, avec E_u, l'expression provenant de (3.3) en utilisant ses termes spectraux (3.4) en cm^{-1}. Si la distribution de Boltzmann est respectée, les points issus des mesures expérimentales seront alignés selon une droite de pente proportionnelle à la température d'excitation. Par contre, si plusieurs droites sont nécessaires pour décrire la relation (4.7), on dit que le plasma se trouve en équilibre thermodynamique local partiel (ETLP). Cette méthode est connue sous le nom du diagramme de Boltzmann.

Les raies du premier système positif d'azote que nous avons choisies pour le calcul de T_{ex} sont données dans le tableau 4.9.

Table 4.9 – *Raies d'Azote sélectionnées pour le calcul de T_{ex}*

$\lambda[nm]$	$gA_{ul}[s^{-1}]$	$E_u[eV]$	$\epsilon(U.A)$
315,55	2,5320e+07	11,026	3709,0
336,03	2,6740e+07	11,026	5034,4
357,3	1,7810e+07	11,274	4941,2
374,86	9,770e+6	11,757	1530,5
379,79	7,064e+6	11,517	2092,9
399,02	4,750e+6	11,996	616,79

Pour estimer la température d'excitation T_{ex}, des spectres rovibroniques (aux transitions vibrationnelles $\nu' \longrightarrow \nu''$: (1, 0), (0, 0), (0, 1), (1, 3), (0, 2) et (1, 4) de l'état N_2 $C^3\Pi_u$ à N_2 $B^3\Sigma_g$) sont ajustés avec leurs correspondants, trouvés dans [Rouffet, 2008], et à l'aide d'un code développé sous Octave, d'après la théorie décrite à la référence [Kassir, 2020], la température d'excitation T_{ex} a été estimée (via la pente du diagramme de Boltzmann appliquée à ces raies comme le montre la Figure 4.2, avec un bon coefficient de corrélation $r^2 = 0,914$) à $3,88.10^4$ K sur la base des intensités relatives.

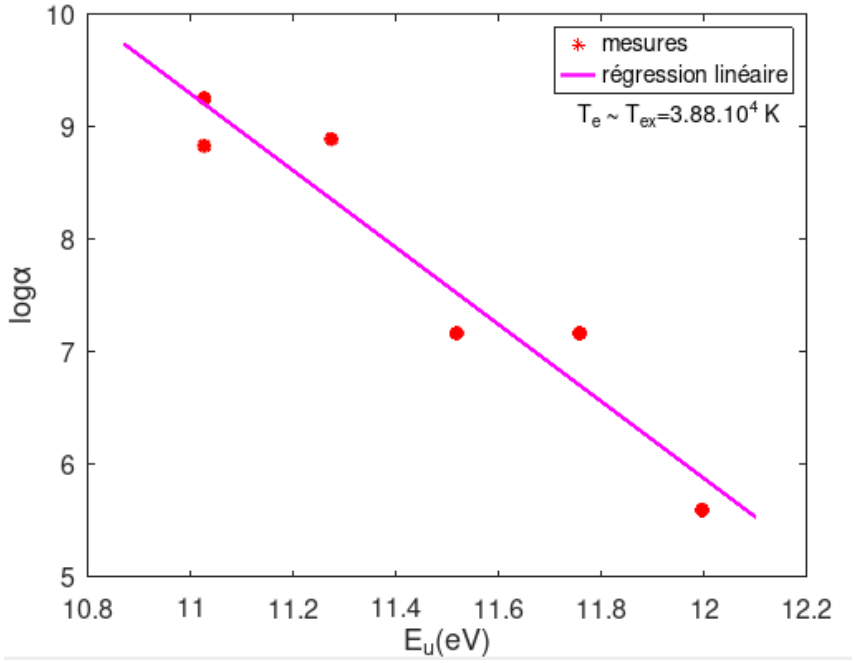


FIGURE 4.2 – *Diagramme de Boltzmann pour le calcul de la température d'excitation/électronique des niveaux d'énergie de l'azote. Avec* $\alpha = \left(\frac{\epsilon\lambda_{u,l}}{g_u A_{ul}}\right)$

4.2.2 Température de vibration

L'excitation vibrationnelle constitue un des processus élémentaires les plus importants dans les plasmas froids. Elle est responsable pour la majeure partie de l'échange d'énergie entre les électrons et les molécules, et elle contribue significativement dans la cinétique des processus chimiques des plasmas [Fridman et Kennedy, 2004]. La stimulation des processus chimiques de plasma par excitation vibrationnelle permet d'atteindre une efficacité énergétique élevée. Plusieurs molécules telles que N_2 peuvent emmagasiner de l'énergie vibrationnelle sans relaxation pour un temps relativement long. Ce qui conduit à une accumulation d'assez grandes quantités d'énergie pouvant ensuite être utilisées de façon sélective dans des réactions chimiques. De telles molécules vibrationnellement excitées sont très efficaces pour la stimulation de dissociation et pour d'autres réactions chimiques endothermiques [Fridman et Kennedy, 2004].

Enfin, la température vibrationnelle (T_v) présente typiquement des valeurs comprises entre la température du gaz et la température électronique. Le grand écart relatif entre les niveaux voisins vibrationnelles (typiquement quelques déci-électrons-volts) d'un état électronique signifie que les collisions des molécules excitées avec des espèces "froides" du gaz, ne changent pas leur distribution vibrationnelle. Ainsi, les processus collisionnels qui excitent les niveaux vibrationnels sont principalement les interactions avec des électrons.

Pour réaliser le calcul de T_v, nous supposons que la population sur le niveau de vibration $C^3\Pi_u$ obéit à la distribution de Boltzmann comme il a été suggéré dans la thèse de Gazeli K., 2015. Ainsi, l'intensité d'émission des transitions entre le niveau supérieure $C^3\Pi_u(v')$ et le niveau inférieure $B^3\Pi_g(v'')$ est donnée par l'équation suivante [Kostyuk *et al.*, 2008] :

$$I_{v''}^{v'} = N_0\, exp\left[-\frac{hcG(v')}{k_B T_v}\right] f_{v''}^{v'} A_{v''}^{v'} \tag{4.8}$$

Où N_0 est la densité de molécules à l'état fondamental, T_v est la température vibrationnelle

en K, $f_{v''}^{v'}$ est la force d'oscillation en cm^{-1}, donnée dans les tableaux (4.3, 4.4, 4.7 et 4.8), $A_{v''}^{v'}$ est la probabilité de l'émission spontanée en s^{-1}, déjà expliquée dans le sous point sur la température d'excitation et $G(v')$ est le terme vibrationnel en cm^{-1} donné dans l'expression (3.5) du troisième chapitre. Les valeurs de ces quantités pour le cas de N_2 (SPS) peuvent être trouvées dans la littérature [Laux et Kruger, 1992, Kostyuk *et al.*, 2008]. On obtient alors l'équation :

$$ln\left(\frac{I_{v''}^{v'}}{f_{v''}^{v'}A_{v''}^{v'}}\right) = Const. - \frac{G(v')}{k_B T_v} \tag{4.9}$$

En traçant $ln\left(\frac{I_{v''}^{v'}}{f_{v''}^{v'}A_{v''}^{v'}}\right)$ en fonction du $G(v')$, On obtient une droite. T_v est ainsi calculée à partir de la pente de cette droite.

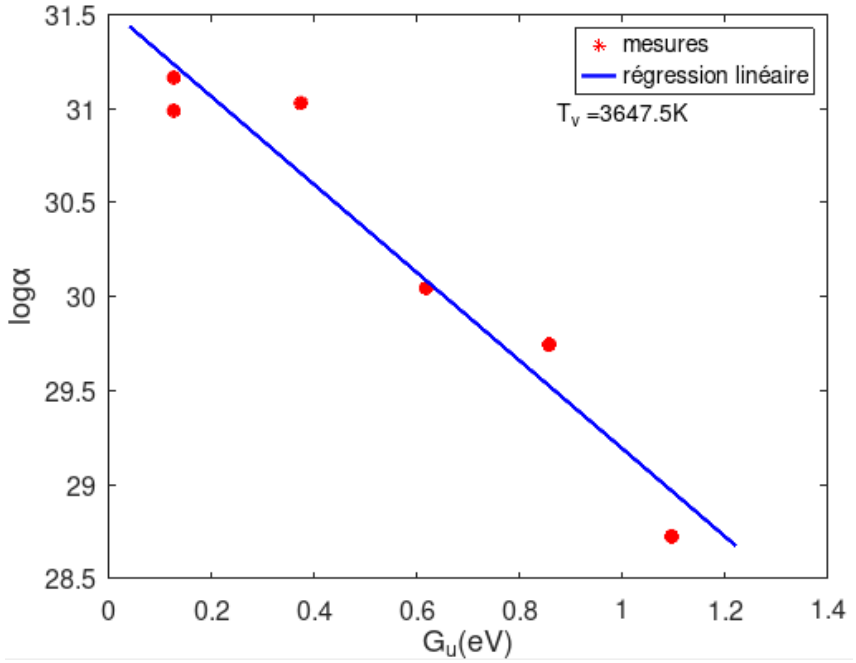


FIGURE 4.3 – *Diagramme de Boltzmann pour le calcul de la température de vibration, avec* $\alpha = \left(\frac{I_{u,l}}{f_{ul}A_{ul}}\right)$.

La molécule de N_2 est parmi les molécules qui peuvent emmagasiner l'énergie vibrationnelle sans relaxation pour un temps relativement long [Fridman et Kennedy, 2004]. Ceci nous a permis de le choisir comme élément pouvant nous renseigner sur la température vibrationnelle du système.

Par la méthode de superposition, nous avons trouvé que nos résultats, expérimental (à la Figure 4.3 : $T_v = 3647,5\ K$) et celui obtenu théoriquement par calcul à l'aide du logiciel SPECAIR du premier système négatif d'azote N_2^+ ($T_v = 3790\ K$), étaient dans un même intervalle d'énergie comme cela est illustré à la Figure 4.4.

Comme déjà signalé par plusieurs auteurs, un paramètre majeur qui peut définir les caractéristiques uniques du plasma, est le gaz de fonctionnement et son débit. Parfois même l'usage du gaz ou des gaz dépend de l'application de l'expérimentateur. C'est pourquoi dans la plus part des ouvrages cités dans ce travail, vous trouverez que nombreux sont ceux qui utilisent un mélange des gaz rares avec des gaz moléculaires comme additifs, en tenant compte de leur débit à l'intérieur du réacteur, ce qui dans la plupart des cas est mesuré en unités *slm* (litres

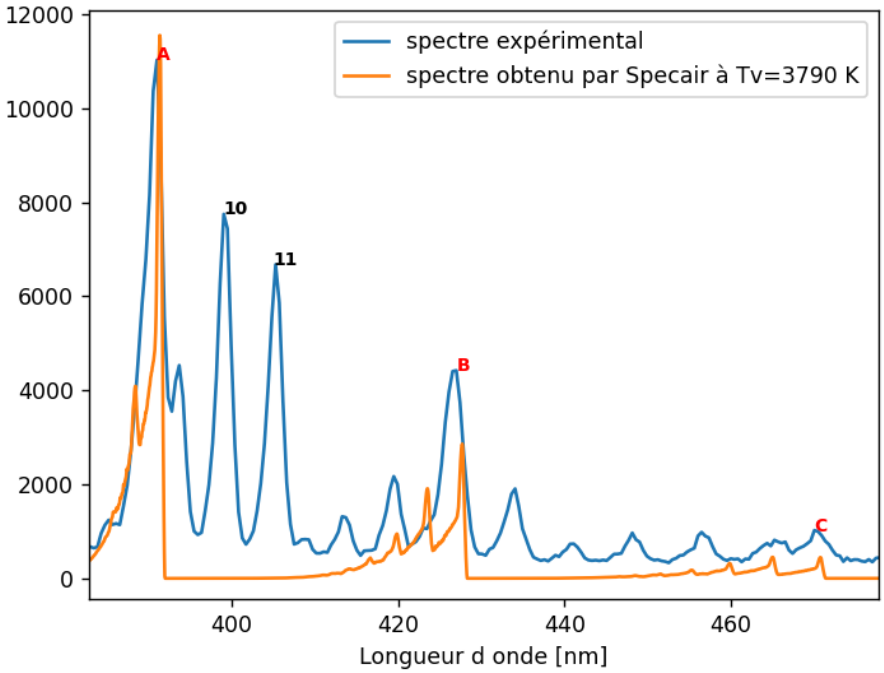


FIGURE 4.4 – *Température vibrationnelle estimée à partir de la méthode de superposition des spectres : expérimental observé, dans la région où nous avons le second système négatif N_2^+ (avec des pics A, B et C) et du spectre calculé par le logiciel SPECAIR pour le même système de la molécule d'azote.*

standard par minute). A la Figure 4.5, nous présentons les résultats obtenus par Gazeli K., 2015 dans sa thèse sur la variation de la température vibrationnelle en fonction des paramètres physiques (tension, débit, fréquence, rapport cyclique) où il a trouvé que cette dernière était presque constante (3300 K) pour toutes les conditions expérimentales.

En se référant à nos résultats sur la température vibrationnelle, après comparaison, nous remarquons que les deux quantités sont dans un même intervalle énergétique à erreur prêt ($\sim$ 355 K). Mais comme nous l'avons expliqué au chapitre 3 (point 3.4), qu'à raison de leur faible énergie d'excitation (parfois moins de 1 eV), les molécules métastables (l'hélium et l'argon) sont plus employées comme gaz plasmagènes (gaz vecteur du plasma), car ils peuvent accumuler de grande quantité d'énergie de la décharge et de contribuer de manière significative à la cinétique de différentes réactions chimiques dans le plasma [Fridman et Kennedy, 2004]. Il convient de noter aussi que ces métastables peuvent perdre leur énergie non seulement par rayonnement, mais aussi au moyen de différents processus des collisions (élastique ou inélastique) pouvant bénéficier à l'excitation ou à l'ionisation des élément supplémentaires du plasma.

La photoionisation et les collisions inélastiques ont plus primé dans l'expérience de Gazeli K., 2015 (voir la figure 2.12). Ceci s'explique par la présence des pics intenses de FSN (N_2^+) dans son spectre que ceux de SPS, contrairement à ce que nous avions observé dans notre expérience, où les pics de SPS de N_2 étaient plus intenses que ceux des autres raies du spectre (voir la Figure 3.6). De cette observation et à l'aide des explications tirées chez Fridman A., 2008 et Eslami E., 2005, nous avons déduit que les collisions élastiques étaient plus abondantes dans notre processus.

En pensant aux applications des techniques du plasma, les décharges homogènes sont particulièrement bien adaptées au plasma à pression atmosphérique pour le dépôt chimique en phase vapeur amélioré (AP-PECVD) [Massines *et al.*, 2012]. Cependant, le taux d'ionisation

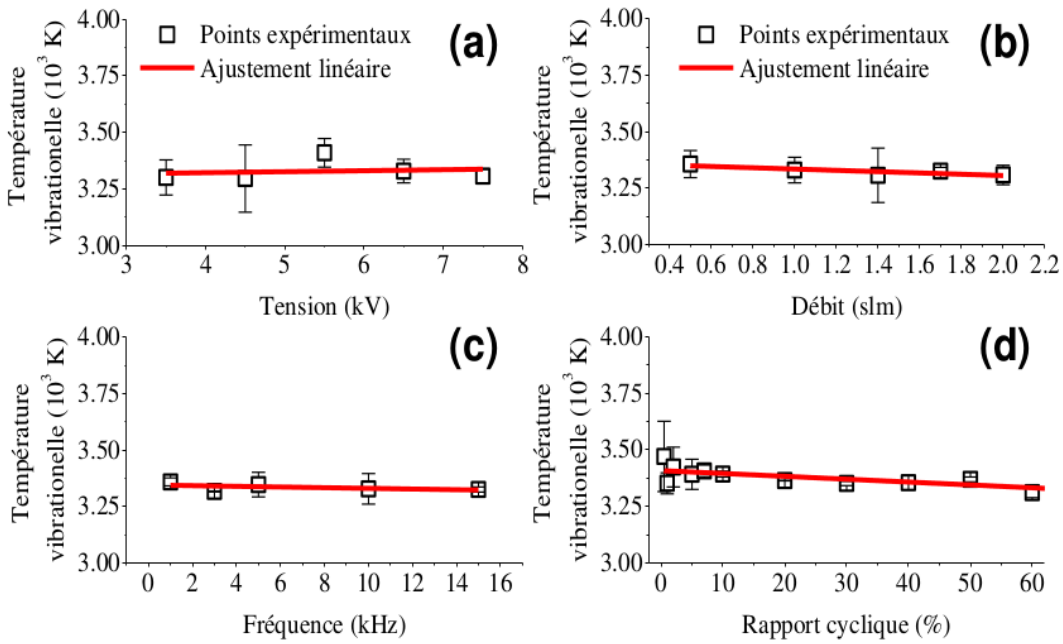


FIGURE 4.5 – *Variation de la température vibrationnelle de $N_2(SPS)$ ($\Delta\nu = -2$) en fonction : a) de la tension (Q=2 slm, f=10 kHz, rc=1%), b) du débit (Vp=7.5 kV, f=10 kHz, rc=1%), c) de la fréquence (Q=2 slm, Vp=7.5 kV, rc=1%) et d) du rapport cyclique (Q=2 slm, Vp=7.5 kV, f=10 kHz).*

Source : [Gazeli, 2015]

est l'élément le plus important à la puissance d'un plasma. Ceci est renforcé, contrairement aux plasmas à courant continu, par la courte durée de chaque décharge (courant haché, alternatif ou radio-fréquence).

Toujours dans la même optique, Bazinette & al., 2020 ont vérifié que la transition du courant continu en radiofréquence permettait d'augmenter la densité électronique ainsi que la diminution de tension de claquage. Ceci permet, à la même puissance, aux sources radiofréquences de donner une densité de métastable proche à la densité électronique qu'en courant continu.

Notre système était constitué d'une faible densité d'ions $10^14 m^{-3}$ (contre $10^{22} m^{-3}$ de densité électronique et $10^{16} m^{-3}$ de densité d'excités). Comme dit Massines F. & al., 2012, à la pression atmosphérique l'énergie cinétique des ions est amortie par des collisions inélastiques avec le gaz environnant. Et même si les champs appliqués sont élevés, l'énergie cinétique des ions frappant les surfaces est toujours très faible ($< 1\ eV$). De cette faible énergie cinétique des ions dans de tels environnements, découle une difficulté aux ions de bombarder ou de créer des gravures sur la cible, dans les applications de traitement des surfaces avec le plasma.

Avec l'explication donnée ci-haut, nous avions afin compris que, le grand écart trouvé entre les densités électronique et ionique, ne pourrait pas permettre de produire les dépôts du cuivre et de l'étain sur le substrat de verre lors de notre travail de mémoire de licence [Bantu Mburunge, 2017].

Pour ce qui concernerait l'excitation sinusoïdale, la décharge luminescente à pression atmosphérique est généralement allumé à 10% de son temps. Ceci fait que des sources de tension sinusoïdale dans la plage de fréquence de 1 à 100 kHz soient trop peu efficaces pour dissocier les précurseurs des couches minces. Cela déclenche la nécessité de rechercher des solutions pour générer des décharges de puissance qui peuvent être homogènes aux échelles de temps du processus [Bazinette, 2016].

La limite de l'amplitude du courant et la durée de la décharge en fonction de la fréquence d'excitation sont proposées comme solution à ce problème. Pour y arriver deux solutions sont envisagées : l'une pour des plasmas aux décharges basse fréquence ($f < 1MHz$) et l'autre aux décharges haute fréquence ($f > 1MHz$).

Vue qu'à la pression atmosphérique sous la température ambiante ($\sim 300\ K$), la densité des atomes/molécules est trop élevée ($\sim 2,3.10^{19}/cm^3$) et que la fréquence de collision entre particule est aussi élevée (10^{10} à $10^{12}/s$), ceci conduit au chauffage du gaz. Pour obtenir des plasmas à basse température, la première solution (l'excitation basse fréquence) propose que le chauffage doit être évité en réduisant le pulse de la décharge à une échelle de temps variant de 100 ns à 1 ms et pour des plasma à haute fréquence d'excitation (deuxième solution), c'est l'amplitude du courant qui doit être limité car la décharge sera toujours allumée [Massines *et al.*, 2012].

Le spectre d'émission optique observé dans notre plasma (à la figure 3.5 et 3.6) montre que la grande partie des raies se trouve dans la gamme du rayonnement ultraviolet. Comme nous le connaissons bien, la gamme du rayonnement ultraviolet est subdivisée en trois grandes parties [CCHST, 2024] :

1. **les UVA ou ultraviolets proches (**315 **à** 400 *nm***)** : qui sont du type de 95% du rayonnement ultraviolet qui atteint la surface de la Terre en provenance du Soleil,
2. **les UVB qui sont des rayons UV de longueurs d'onde moyennes (**280 **à** 315 *nm***)** : causant des brûlures, de l'érythème (rougeur de la peau) et le brunissement de la peau. Des expositions prolongées à ce rayonnement augmentent le risque du cancer de la peau,
3. **Les UVC, rayons UV de courte longueur d'onde (** 100 **à** 280 *nm***)** : présentent le plus grand risque sur la santé. Cependant certaines lampes émettant des rayons UVB et UVC servent généralement à stériliser les aires de travail dans les hôpitaux et les laboratoires.

Toutefois, la réglementation visant de telles sources limite l'intensité des rayons UVC à un niveau minimal ; il peut également être nécessaire d'installer des protections ou des écrans spéciaux et des dispositifs de verrouillage pour prévenir toute exposition. Pour les rayonnements UV émis par le soleil, la couche d'ozone nous sert de bouclier, car ils sont absorbés par les particules de ce dernier (l'ozone) dans l'atmosphère et seule une fraction atteindra la surface de la Terre.

En regardant la plage de longueur d'onde dans laquelle était localisée notre rayonnement, nous pouvons dire que le réacteur plasma obtenu était siège d'un rayonnement ultraviolet de type A (UVA), qui peut être utilisé dans certaines applications comme le traitement du psoriasis (maladie de la peau caractérisée par des tâches rouges recouvertes de squames s'accompagnant de démangeaisons) et la jaunisse chez les nouveau-nés, etc [CCHST, 2024].

4.3 Conclusion

La spécification qualitative et quantitative a été possible grâce aux données de la spectroscopie d'émission optique et des calculs développés sous Octave à l'aide des constantes spectroscopiques trouvées chez [Laux et Kruger, 1992, Laux, 2008]. Les grandeurs physiques comme la pression, la tension d'allumage, le volume d'air au sein du réacteur sont restées constantes tout au long de la manipulation.

Le plasma produit est une décharge luminescente à faible taux d'ionisation $(0,041)$ et à la température ambiante ($\sim\ 300\ K$). La plus grande partie de son intensité a été observée dans la gamme des ultraviolets, où l'azote a été l'élément le plus abondant avec un taux de : $1,675.10^{16}m^{-3}$ de N_2 et $7,113.10^{14}m^{-3}$ de N_2^+.

Les différentes températures des espèces ont été trouvées à l'aide du diagramme de Boltzmann, où la température électronique a été estimée à $3,\ 88.10^4\ K$, la température vibrationnelle à $3647,\ 5\ K$. Grâce aux tracés des courbes des diagrammes de Boltzmann trouvés et aussi à l'écart de la température électronique et celle du gaz, nous pouvons confirmer que le plasma produit était hors d'équilibre thermodynamique.

Par le peuplement des niveaux énergétiques du plasma, nous avons trouvé que les collisions élastiques étaient les plus prépondérantes au sein du processus. Avec une densité électronique estimé à $10^{22}m^{-3}$, largement supérieure à la densité des ions obtenue, ces collisions ont eu un effet négatif sur l'énergie cinétique des ions du plasma, de manière à ce que les collisions de ces particules à l'anode ne pouvait pas permettre une pulvérisation quelconque qui conduirait à un dépôt.

Chapitre 5

Conclusion générale et perspectives

5.1 Conclusion générale

Le présent mémoire visait l'étude expérimentale d'un plasma d'air non thermique à la pression atmosphérique et généré par une source de tension à courant continu. Un résumé des résultats de ce mémoire est présenté ici de façon condensée. Des recommandations pour des développements futurs faisant suite à ces recherches sont finalement formulées.

Le plasma généré a été caractérisé par la spectroscopie d'émission optique (SEO) et la compatibilité du plasma à certaines applications a été vérifiée en interprétant les résultats obtenus.

Le présent travail a essayé de mettre en évidence l'utilisation de l'air comme gaz plasmagène et des générateurs de tension à courant continu comme source d'allumage. Pour y arriver, un réacteur a été assemblé et grâce à quelques matériaux électroniques de récupération nous avons constitué une source de tension à courant continu qui a pû allumer le plasma à la pression proche de celle de l'atmosphère.

Une décharge luminescente a été produite, et par la technique déjà citée ci-haut (SEO), nous sommes parvenu à donner sa quantification et sa qualification. Il a été observé, à travers le spectre d'émission optique, que les particules les plus abondantes de notre réacteur étaient celles d'azote. C'est très normale que l'azote soit majoritaire dans notre plasma vu que la constitution de l'air est faite de 78% d'azote, 21% d'oxygène et 1% de CO_2, He,Ar, ... Cependant l'azote obtenu était présent sous deux formes : premier système négatif (FSN) N_2^+ et second système positif (SPS) N_2 ; à des densités de $7,113.10^{14} m^{-3}$ et de $1,675.10^{16} m^{-3}$, respectivement. Le plasma ainsi produit était à faible taux d'ionisation avec des températures électronique et d'excitation de $3,\ 88.10^4\ K$ et vibrationelle de $3647,\ 5\ K$.

Vue que nous n'avions introduit aucun autre gaz à l'intérieur du réacteur, il a été constaté que seules les collisions électrons-molécules ont été responsables de l'excitation et de l'ionisation de l'atmosphère d'air à l'intérieur du réacteur. De part ce mécanisme, les élargissements Stark ont été les plus dominants dans le processus. La grande partie du rayonnement émis se trouvant dans la gamme des rayonnements ultraviolets (UV). On a observé une grande densité des excités que celle des ions. Ce qui nous a permis de conclure que les collisions élastiques étaient les plus dominantes.

Lors de l'analyse comparative, sur base de la littérature, nous avons trouvé que la transition du courant continu en radiofréquence permet d'augmenter la densité électronique ainsi que la diminution de tension de claquage. Contrairement à l'air comme gaz plasmagène, les gaz rares comme l'hélium et de l'argon dans les expériences des techniques du plasma sont appropriés en raison de leur longue durée de vie et de leur faible énergie d'excitation. Aussi ils peuvent accumuler des grandes quantités d'énergie de la décharge et contribuer de manière significative

à la cinétique de différentes réactions chimiques dans le plasma. Le manque de ces caractéristiques pour l'air constitue un obstacle à la spécification. En effet, certaines espèces n'ont pas été favorables au processus d'activation du plasma.

Ayant trouvé des difficultés de faire le dépôt du cuivre ou de l'étain à cause de la faible densité des ions dans le système, le réacteur obtenu serait utilisé autrement dans certaines applications (bien sûr après optimisation), par exemple comme lampe à UV dans les applications biomédicales citées dans ce travail.

5.2 Perspectives

Les développements envisagés dans la suite de cette étude devraient porter tout d'abord sur la réalisation d'un nouveau réacteur où la possibilité de varier les paramètres physiques (tension, débit du gaz, courant, ...) sera possible afin de penser à certaines pistes comme :

- faire une étude sur un système plus grand pouvant être utilisé comme lampe UV dans le traitement de la jaunisse par exemple ;
- ajouter des gaz rares au système pour la caractérisation des certains minerais qu'on trouverait dans la région (l'or, la cassitérite, le coltan, les terres rares, ...) en vue d'estimer leur réelle valeur ;
- réduire les dimensions du système, afin de produire de micro-plasma, dans l'optique de concevoir de pistolet plasma qui serviront dans les applications biomédicales ;
- approfondir la notion de formation des espèces au sein du réacteur, en variant chaque paramètre, dans le but de concevoir des systèmes de purification des gaz de cheminée et d'échappement de véhicule, de purification d'eau, ...

Bibliographie

[Lam,] *9 faits sur la spectroscopie d'émission atomique : Guide du débutant*. En ligne, consulté le 21 Août 2022, Disponible à l'adresse URL : https ://fr.lambdageeks.com/atomic-emission-spectroscopy-applications/.

[She,] *Livret de découverte Spectromètre Lhires Lite*. En ligne, consulté le 03 Février 2023, Disponible à l'adresse URL : http ://www.shelyak.com/en/lhires-lite.html.

[Akker, 1976] Akker, C. I. M. (1976). *A cavity for microwave induced plasmas operated in helium and argon at atmospheric pressure*. Spectrochim. Acta Part B 31 483-486.

[Asmussen, 1989] Asmussen, J. (1989). *Electron cyclotron resonance microwave discharges for etching and thin-film deposition*. J. Vac. Sci. Technol. A7 883-895.

[Bantu Mburunge, 2017] Bantu Mburunge, F. (2017). *Technologie Plasma : réalisation d'un réacteur à pulvérisation cathodique*. Mémoire de Licence, Institut supérieur pédagogique de Bukavu (R.D. Congo), Bukavu.

[Barbier, 2014] Barbier, S. (2014). *Etude des techniques de spectrométrie de plasma pour l'analyse de matériaux à spectres optiques complexes : application aux terres rares et aux matériaux plastiques*. Thèse de doctorat, Université de Lyon, Lyon.

[Bardos et Barankova, 2010] Bardos, L. et Barankova, H. (2010). *Cold atmospheric plasma : Sources, processes, and applications, Thin Solid Films*. ISBN 518 6705-6713.

[Bazinette, 2016] Bazinette, R. (2016). *Physique des plasmas froids et applications : effet de la forme d'excitation électrique sur une décharge contrôlée par barrière diélectrique à la pression atmosphérique et application au dépôt de couche mince*. Thèse de doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour (France) et de l' Université de Patras (Grèce), Patras.

[Bazinette *et al.*, 2020] Bazinette, R., Sadeghi, N. et Massines, F. (2020). *Dual frequency DBD : influence of the amplitude and the frequency of applied voltages on glow, Townsend and radiofrequency DBDs*. Plasma Sources Sci. Technol. in press https ://doi.org/10.1088/1361- 6595/ab8686.

[Becker *et al.*, 2005] Becker, K. H., Kogelschatz, U., Schoenbach, U. et Baker, R. J. (2005). *Non-Equilibrium Air Plasmas at Atmospheric Pressure*. Bristol : IOP Publishing, ISBN 0 7503 0962 8.

[Bekefi *et al.*, 1976] Bekefi, G., Deutsch, C. et Yaakobi, B. (1976). *Spectroscopic Diagnostics of Laser Plasmas*. John Wiley & Sons, New York, ISBN 0471063452.

[Ben Amar, 2020] Ben Amar, I. (2020). *Étude des techniques d'analyse du minerai de phosphate et proposition d'un système LIBS à base de FPGA pour la mesure de P2O5*. Mémoire de Master, Université Laval, Québec.

[Benzegouta, 2010] Benzegouta, D. (2010). *Etude de procédés de dépôts de films minces par décharge magnétron fortement ionisée*. Thèse de doctorat, Université Paris-Sud, Paris.

[Billoux, 2013] Billoux, T. (2013). *Elaboration d'une base de données radiatives pour des plasmas de type C_wH_z, O_yN_z et application au transfert radiatif pour des mélanges air, CO_2 et $CO - H_2$*. Thèse de doctorat, Université de Toulouse3, Toulouse.

[Bisimwa Mulenga, 2020] Bisimwa Mulenga, P. (2020). *Spectre d'émission optique d'un plasma de diazote*. mémoire de Licence, Institut supérieur pédagogique de Bukavu (R.D. Congo), Bukavu.

[Boden *et al.*, 2012] Boden, T. A., Marland, G. et Andres, R. J. (2012). *Regional, and National Fossil-Fuel CO_2 Emissions Oak Ridge, TN : Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory*. US Department of Energy, Global.

[Bogaert *et al.*, 2002] Bogaert, A., Neyst, E., Gijbels, R. et Mullen, J. V. (2002). *Gas discharge plasma and their applications*. Spectrochimica Acta part B 57, 609-658.

[Boris, 2015] Boris, M. S. (2015). *Theory of Gas Discharge Plasma*. Switzerland, Springer Switzerland.

[Bouzidi, 2013] Bouzidi, M. C. (2013). *Étude d'une Décharge à Barrière Diélectrique (DBD) homogène dans l'azote à pression atmosphérique : Effet mémoire et Optimisation du transfert de Puissance*. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, Toulouse.

[Bruggeman et Leys, 2009] Bruggeman, P. et Leys, C. (2009). *Non-thermal plasmas in and in contact with liquids*. stacks.iop.org/JPhysD/42/053001.

[Bryant et Bradlet, 2011] Bryant, J. et Bradlet, J. W. (2011). *Discharge and Plasma Bullet Formation in a Capillary DBD Atmospheric-Pressure Microplasma Jet*. IEEE Trans. Plasma Sci 39 2352-3.

[CCHST, 2024] CCHST (2024). *Agent physique, rayonnement ultraviolet*. En ligne, consulté le 25 Janvier 2024, Disponible à l'adresse URL : https ://www.cchst.ca/oshanswers/phys_agents/ultravioletradiation.html.

[Chapelle, 1984] Chapelle, J. (1984). *L'arc électrique et ses applications : Etude de l'arc électrique Tome1*. Paris, CNRS.

[Chapman, 1980] Chapman, B. (1980). *Glow Discharge Processes*. New York,Wiley.

[Chen, 1984] Chen, F. (1984). *Introduction to plasma physics and controlled fusion, second edition*. lenum press, new york, édition.

[Cochard et Thizi, 2007] Cochard, F. et Thizi, O. (2007). *Livret de découverte Spectromètre Lhires*. Shelyak Instruments, User Manual DC0005C.

[Connoly *et al.*, 2012] Connoly, J., Valdramidis, V. P., Byrne, E., Karatza, K. A. et Monsnier, J. P. (2012). *Characterization and antimicrobial efficacy against E. coli of a helium/air plasma at atmospheric pressure created in a plastic package*. doi :10.1088/0022-3727/46/3/035401.

[Dspace, 2022] Dspace (2022). *Généralités sur les plasmas*. En ligne, consulté le 21 Août 2022, Disponible à l'adresse URL : http//dspace.univ-tlemcen.dz : Les plasmas : définitions générales.

[Dudek *et al.*, 2007] Dudek, D., Bibinov, N., Engemann, J. et Awakowicz, P. (2007). *Direct current plasma jet needle source*. J. Phys. D : Appl. Phys. 40 7367-7371, http ://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/40/23/017.

[Eslami, 2005] Eslami, E. (2005). *Etude des mécanismes de formation de la zone d'ionisation secondaire en post-décharge d'un plasma micro-onde d'azote*. Thèse de doctorat, Université de Grenoble ; Université Joseph-Fourier - Grenoble I, Grenoble.

[Fridman, 2008] Fridman, A. (2008). *Plasma Chemistry,*. Cambridge University press, ISBN-13 : 978-0-521-84735-3.

[Fridman et Kennedy, 2004] Fridman, A. et Kennedy, L. (2004). *Plasma Physics and Engineering*. https ://doi.org/10.1201/9781482293630.

[Gazeli, 2015] Gazeli, K. (2015). *Étude expérimentale de micro-plasmas froids à la pression atmosphérique générés par des hautes tensions de formes différentes*. Thèse de doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour (France) et de l' Université de Patras (Grèce), Pau.

[Gerber et Luthy, 1983] Gerber, T. et Luthy, W. (1983). *The formation of ($OH(A^2\Sigma^+)$) from H_2O in a longitudinal discharge*. J. Chem. Phys. 79 5445.

[Giroux, 2009] Giroux, K. (2009). *Étude critique de la densité électronique et des températures (excitation et ionisation) d'un plasma d'aluminium induit par laser*. Mémoire de Master, Université de Montréal, Montréal.

[Gkelios *et al.*, 2011] Gkelios, A., Svarnas, F., Clément, F. et Spyrou, N. (2011). *Guided Propagation of Excited Species Produced by Microjet Plasma*. IEEE Trans. Plasma Sci 39 11 2296-7.

[Gorree *et al.*, 2006] Gorree, J., Liu, B., Drake, D. et Stoffels, E. (2006). *Killing of S. mutans Bacteria Using a Plasma Needle at Atmospheric Pressure*. IEEE Trans. Plasma Sci. 34 1317-1324.

[Gouasmi, 2022] Gouasmi, D. (2022). *Cours de Spectroscopie d'absorption et d'émission atomique*. Cours de Physique en Master2, Université d'El Khroub (Algérie), El Khroub, 2021/2022.

[Heberlein et Murphy, 2008] Heberlein, J. et Murphy, A. B. (2008). *Thermal plasma waste treatment*. J. Phys. D : Appl. Phys. 41 053001.

[Herman *et al.*, 1962] Herman, L., Felenbrok, P. et Herman, R. (1962). *Processus de formation d'ions moléculaires d'azote en présence d'hélium*. J. Phys. Radium, 23 (12), pp.979-985. 10.1051/jphysrad :019620023012097900.

[Herzeberg, 1950] Herzeberg, G. (1950). *Molecular spectra and molecular structure. Vol. 1. Spectra of diatomic molecules, col. 2*. New Jersey, D. Van NOstrand compagny.

[Iaea, 2023] Iaea (2023). *La fusion par confinement magnétique : tokamaks et stellarators*. En ligne, consulté le 18 Novembre 2023, Disponible à l'adresse URL : https ://www.iaea.org/fr/energie-de-fusion/la-fusion-par-confinement-magnetique-tokamaks-et-stellarators.

[Iang *et al.*, 2014] Iang, B., Zheng, J., Liu, Q., Wu, M., Zhang, Q., Yan, Z. et Q, X. (2014). *Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation*. Chem. Eng. J. 236 348–68.

[Isra *et al.*, 2014] Isra, N. M., Moiseev, T., Bourke, P., Keener, J. P. et Cullen, P. J. (2014). *Package atmospheric pressure cold plasma treatment of strawberries*. J. Food Eng. 125, 131-138.

[Jaffre, 2010] Jaffre, Y. N. (2010). *Optimisation des réacteurs à plasmas non-thermiques pour le traitement des oxydes d'azote*. Thèse de doctorat, Université de Lyon, Lyon.

[Julien *et al.*, 2007] Julien, M., Patrick, C., Hervé, M., Sébastien, M., Franck, N. et Olivier, F. (2007). *la spectroscopie de décharge luminescente à détection optique comme technique despécification du solide : potentiel et limitations*.

[Karakas *et al.*, 2010] Karakas, E., Koklu, M. et Laroussi, M. (2010). *Correlation between helium mole fraction and plasma bullet propagation in low temperature plasma jets*. J. Phys. D. Appl. Phys. 43 155202.

[Kassir, 2020] Kassir, A. M. (2020). *Spectres radiatifs de plasmas d'air, N_2, $Ar - N_2 - H_2$ à l'équilibre et en déséquilibre thermique : étude théorique et caractérisation d'une décharge micro-ondes*. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, Toulouse.

[Kim *et al.*, 2009] Kim, S. J., Chung, T. H. et Bae, S. H. (2009). *Characteristic study of atmospheric pressure microplasma jets with various operating conditions*. Thin Solid Films 517 4251-4.

[Kolb *et al.*, 2008] Kolb, J. F., Mohamed, A. H., Price, R. O., Jswanson, R., Brownman, A., Chiavarini, R. L., Stacey, M. et Schoenbanch, K. H. (2008). *Cold atmospheric pressure air plasma jet for medical applications*. Appl. Phys., Lett., 92 241501.

[Kostyuk *et al.*, 2008] Kostyuk, P. V., Park, J. Y., Han, S. B. et Park, S. H. (2008). *Effect of Ni and TiO2 on hydrogen generation from aqueous solution with non-thermal plasma*. J. Phys. D. : Appl. Phys. 41 095202.

[Krauss et Mies, 1979] Krauss, M. et Mies, F. M. (1979). *Electronic structure and radiative transitions of excimer system Excimer Lasers*. Ch K Rhodes (Berlin : Springer) pp 5-46.

[Laas, 2023] Laas (2023). *composants nanophotoniques*. En ligne, consulté le 03 Février 2023, Disponible à l'adresse URL : https ://www.laas.fr/public/fr/composants-nanophotoniques-iii-v.

[Laux, 2008] Laux, C. O. (2008). *Optical Diagnostics and collisional-Radiative Models, VKI course on Hypersonic Entry and Cruise Vehicles*. Thèse de doctorat, Université de Stanford, Californie.

[Laux et Kruger, 1992] Laux, C. O. et Kruger, C. H. (1992). *Arrays of radiative transition probabilities for the N_2 first and second positive, NO beta and gamma N_2^+ first negative and O_2 Schumann-Runge band systems*. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 48.

[Lieberman, 1999] Lieberman, M. A. (1999). *Plasma discharges for materials processing and display applications, in : H. Schluter, A. Shivarova (Eds.), Advanced Technologies Based on Wave and Beam Generated Plasmas*. NATO Science Series, vol. 67, Kluwer, Dordrecht, pp. 1-22.

[Locke *et al.*, 2006] Locke, B. R., Sato, M., Sunka, P., Hoffman, M. R. et S, C. J. (2006). *Electrohydraulic discharge and nonthermal plasma for water treatment*. Chem. Eng. Res. 45 882–905.

[Luque et Crosley, 1999] Luque, J. et Crosley, D. R. (1999). *LIFEBASE : Database and spectral simulation program (version 1.5)*. SRI International repport MP 99-009.

[Martinez *et al.*, 2017] Martinez, H., Perusquia, S., Villa, M., Reyes P, G., Yousiff, F., Castillo, F. et Contreras, U. (2017). *study of DC $Ar - CO_2$ mixture plasma using optical emission spectroscopy and mass spectrometry techniques*. AIP, Phys. Plasma 24, 043508 ; doi : 10.1063/1.4979995.

[Masamba *et al.*, 1992] Masamba, W. R. L., Ali, A. H. et Winefordner, J. D. (1992). *Temperature and electron density measurements in a heliumy hydrogen capacitively coupled microwave plasma*. Spectrochim. Acta Part B 47 481-491.

[Massines *et al.*, 2012] Massines, F., Sarra-Bournet, C., Fanelli, F., Nicolas, N. et Nicolas, G. (2012). *Atmospheric Pressure Low Temperature Direct Plasma Technology : Status and Challenges for Thin Film Deposition*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, DOI :10.1002/ppap.201200029.

[Meriche, 2008] Meriche, F. (2008). *Structuration 1D et 2D de matériaux diélectriques par ablation laser nanoseconde : application aux couches minces et monocristaux de $LiNbO_3$ et aux couches de TiO_2*. Thèse de doctorat, Université Paul Verlaine, Metz.

[Mickael, 2008] Mickael, A. S. (2008). *Foundations of Astronomy*. Beyrouth, Brooks/Cole.

[Moreau *et al.*, 2008] Moreau, M., Orange, N. et Feuilloley, M. G. (2008). *Non-thermal plasma technologies : new tools for bio-decontamination*. J. Biotechnol. Adv. 26 610-17.

[Nguyen, 2015] Nguyen, T. H. (2015). *Spectroscopie d'émission d'un plasma créé par des décharges couronnes dans l'hélium*. Thèse de doctorat, Université de Grénoble, Grénoble.

[Oceanoptics, 2023] Oceanoptics, G. (2023). *Flame Miniature Spectrometer User Manual*. En ligne, consulté le 03 Février 2023, Disponible à l'adresse URL : http ://oceanoptics.com/glossary/.

[Oxley *et al.*, 2000] Oxley, E., Yang, C. et Harrison, W. W. (2000). *Quantitative depth analysis using microsecond pulsed glow discharge atomic emission spectrometry*. J. Anal. At. Spectrom.15 1241–1245.

[Papadopoulos *et al.*, 2014] Papadopoulos, P. K., Vafeas, P., P, S., Gazeli, K., Hatzikonstantinou, P. M., Gkelios, A. et Clément, F. (2014). *Interpretation of the gas flow field modification induced by guided streamer (plasma bullet) propagation*. J. Phys. D. Appl. Phys. 47 425203.

[Pawlat, 2013] Pawlat, J. (2013). *Electrical discharges in humid environments : generators, effects, application Monograph Politechnika Lubelska*. Lublin, ISBN 978-83-63569-37-2.

[Pointou *et al.*, 1997] Pointou, A. M., Perrin, J. et Jolly, J. (1997). *Plasmas froids de décharge. Propriétés électriques*. Techniques de l'ingénieur.

[Radu *et al.*, 2005] Radu, I., Bartnikas, R. et Wertheimer, M. R. (2005). *Diagnostics and modelling of noble gas atmospheric pressure dielectric barrier discharges in homogeneous or diverging electric fields*. J. Phys. D : Appl. Phys., 38, 539.

[Radu *et al.*, 2003] Radu, I., Bartnikas, R., Wertheimer, M. R. et Czeremuszkin, G. (2003). *Diagnostics of dielectric barrier discharges in noble gases : atmospheric pressure glow and pseudoglow discharges and spatio-temporal patterns*. IEEE Trans. Plasma Sci., 31, 411.

[Rouffet, 2008] Rouffet, B. (2008). *Etude d'un réacteur de post-décharge d'azote en flux dédié à la décontamination de l'instrumentation médicale. Application à la détermination des probabilités de recombinaison hétérogène de l'azote atomique*. Thèse de doctorat, Université de Toulouse3, Toulouse.

[Savoini, 2015] Savoini, P. (2015). *Introduction à la physique des plasmas*. Cours de Physique en Master2, Université Panthéon Sorbone, Paris.

[serma technologies, 2023] serma technologies (2023). *Caractérisations physico-chimiques de revêtements multicouches en couches minces*. En ligne, consulté le 03 Février 2023, Disponible à l'adresse URL : https ://www.serma-technologies.com/caracterisations-physico-chimiques-de-revetements-multicouches-en-couches-minces/.

[Shimuzu *et al.*, 2008] Shimuzu, T., Steffes, B., Pompl, R., Jamitzky, F., Bunk, W., Ramrath, K., Georgi, M., Stolz, W., Schmidth, H., Urayama, T., Fujii, S. et Morfill, G. E. (2008). *Characterization of Microwave Plasma Torch for Decontamination, Plasma Process.* Polym. 5 577-582.

[Sougueh, 2015] Sougueh, A. F. (2015). *Spectroscopie d'émission optique et spectroscopie laser pour le diagnostic des plasmas induits par laser*. Thèse de doctorat, Université d'Orléans, Orléans.

[Stark et Schoenbach, 1999] Stark, R. H. et Schoenbach, K. H. (1999). *Direct current glow dis-charges in atmospheric air*. Appl. Phys. Lett. 74 3770-3772.

[Stegano, 2023] Stegano (2023). *Technologie d'écran plasma*. En ligne, consulté le 03 Février 2023, Disponible à l'adresse URL : http ://ett1.lycee-europe-dunkerque.fr/userfiles/downloads/stegano/index.html ?Lescrans.html.

[Tans et Keeling, 2013] Tans, P. et Keeling, R. (2013). *Concentration of CO_2 in the Earth's atmosphere derived from in situ air measurements at the Mauna Loa Observatory*. Hawaii Report NOAA/ESRL, Scripps Institution of Oceanography ; available at www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/ ; scrippsco2.ucsd.edu/.

[Tatarova *et al.*, 2014] Tatarova, E., Bandaleska, N., Sarette, J. P. et Ferreira, C. M. (2014). *Plasma for environmental issues : from hydrohen production to 2D materials assembly*. Sci. Technol. 23 IOPScience.

[Tendler *et al.*, 2005] Tendler, M., Rutberg, P. et Van Oost, G. (2005). *Plasma based waste treatment and energy production*. Plasma Phys. Control. Fusion 47 A219–30.

[Teschke *et al.*, 2011] Teschke, M., Kedzierski, J., Finantu-Dinu, E. G., Korzec, D. et Engemann, J. (2011). *High-speed photographs of a dielectric barrier atmospheric pressure plasma jet*. IEEE Trans. Plasma Sci. 33 2 310-311.

[Trottier *et al.*, 2000] Trottier, A., Jirasek, A. I., Tiedje, H. F. et Brooks, R. L. (2000). *Spectra of liquid helium and hydrogen-doped liquid helium*. Phys. Rev. A, vol. 61, N°5, p. 052504.

[Van Gils *et al.*, 2013] Van Gils, A. J., Hofman, S., Boekema, B. K., Brandenburg, R. et Bruggman, P. J. (2013). *Mechanisms of bacterial inactivation in the liquid phase induced by a remote RF cold atmospheric pressure plasma jet*. J. Phys. D. Appl. Phys. 46 175203.

[Walsh *et al.*, 2010] Walsh, J. L., Shi, J, J. et Kong, M. G. (2010). *Contrasting characteristics of pulsed and sinusoidal cold atmospheric plasma jets*. Appl. Phys. Lett. 88 171501.

[Wikipedia, 2023] Wikipedia (2023). *Laser Hélium-Néon*. En ligne, consulté le 15 Février 2023, Disponible à l'adresse URL : https ://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/4/4b/Laser_DSC09088.JPG/330px-Laser_DSC09088.JPG.

[Wilson *et al.*, 2001] Wilson, A. D., Avelar Batista, J. C., Dowey, S. J., Rodson, J., Leyland, A., Matthews, A. et Fancey, K. S. (2001). *Investigation into nitrogen-inert gas interactions in d.c. diode glow discharges*. Thin Solid Films, 142-144, 540.

[Xiong *et al.*, 2009] Xiong, Q., Lu, X., Liu, J., Xiang, Y., Xiong, Z., Zou, F., Zou, C., Gong, W., Hu, J., Chen, K., Pei, X., Jiang, Z. et Pan, Y. (2009). *Temporal and spatial resolved optical emission behaviors of a cold atmospheric pressure plasma jet*. J. Appl. Phys. 106 083302.

[Xiong *et al.*, 2008] Xiong, Q., Lu, X. P., Jiang, Z. H. et Tang, Z. Y. (2008). *An Atmospheric Pressure Nonequilibrium Plasma Jet Device*. IEEE Trans. Plasma Sci. 36 4 986-987.

[Xiong *et al.*, 2010] Xiong, Z., Lu, X., Xian, Y., Jiang, Z. et Pan, Y. (2010). *On the velocity variation in atmospheric pressure plasma plumes driven by positive and negative pulses*. J. Appl. Phys. 108 103303.

[Zhang *et al.*, 2009] Zhang, Q., Zhang, G., Wang, L., Wang, X., Wang, S. et Chen, Y. (2009). *Measurement of the electron density in a microwave plasma torch at atmospheric pressure*. Appl. Phys. Lett. 95 201502.

[Zhu et Lopez, 2012] Zhu, W. et Lopez, J. L. (2012). *A dc non-thermal atmospheric-pressure plasma microjet, Plasma Sources*. Sci. Technol. 21 034018.