Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Dr. Yahia Fares de Médéa

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie de la Matière



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MAGISTER

Spécialité : Génie Mécanique

Option : Energétique

Thème :

Modélisation d'un plasma froid déchargeant dans l'air ambiant. Application aux traitements d'un polluant gazeux

Présenté par

Mr. HADJ MAHAMMED Youb

Devant le jury composé de :

MOULAI MOSTEFA Nadji	Professeur	Université de Médéa	Président
TAHRAOUI Abdellatif	Professeur	USTHB, Alger	Examinateur
DIB Anes Samy Amine	MCA	UST, Oran	Examinateur
ANNOUN Mohamed	MCA	Université de Médéa	Rapporteur
KECHIDI Ziane	MAA	Université de Médéa	Invité

Médéa, 2015

Remerciements

Nous remercions ***Allah*** pour notre bonheur Et bien-être. Nous exprimons notre sincère remerciement à tous nos professeurs qui ont prodigué leur savoir et conseil durant notre formation, et à mon encadreur Dr. Mohamed ANNOUN est Dr. Ziane KICHIDI qui mon aide pour réaliser ce travail.

Nous remercions tous les enseignants de l'université de Dr. Yahia Fares sans exception.

Nous tenons également à remercier le présidant du jury et les membres du jury pour avoir accepté de juger ce modeste travail.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

Ma très chère mère qui n'a pas cessé de prier pour moi ; pour son affection et son amour, et qui m'a aidé durant toute la durée de mes études ;

Mon très cher père qui m'a fourni tous ses efforts pour que je termine mes études ;

Ma femme

Ma fille

Mes frères et mes sœurs et toute ma famille ;
Tous mes amis d'El ATTEUF ;

Mes collègues de l'université de Dr.YahiaFares et toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin.

Youb HADJ MAHAMMED

Résumé

Le travail présenté dans ce mémoire consiste à modéliser un plasma non thermique RF en utilisant l'argon comme gaz plasmagène par le code de calcul COMSOL Multiphysics. Les équations de transport et conservation de l'énergie ont été établit. Les espèces et les réactions chimiques dominantes ont été sélectionnées et introduites dans le modèle. Les résultats obtenus montrent qu'à faible pression le plasma est stable. Cette stabilité a tendance de diminuer avec l'augmentation de la pression.

Mots clé : Plasma froid, Plasma hors équilibre, Plasma RF, Plasma non thermique.

Abstract

This work consists on modelling non-thermal plasma RF with argon as the plasma gas using software COMSOL Multiphysics. Transport equations and energy conservation were established. The dominant species and chemical reactions have been selected and introduced in the model. The results show that at low pressure plasma is stable. This stability tends to decrease when the pressure goes up.

Keywords: Cold Plasma, Non equilibrium plasma, RF Plasma, Non-thermal plasma.

ملخص

العمل المقدم في هذه المذكرة يتركز على نمذجة البلازما الغير حرارية للترددات الراديوية و نستخدم الأرجون (Ar) باعتباره غاز للبلازما بواسطة رمز الحساب COMSOL Multiphysics. تم إنشاء معادلات النقل والحفاظ على الطاقة .وقد تم اختيار الأنواع السائدة والتفاعلات الكيميائية وأدخلت في النموذج .وأظهرت النتائج أن تحت ضغط منخفض البلازما الباردة مستقرة .هذا الاستقرار يميل إلى الانخفاض مع زيادة الضغط.

كلمات مفتاحية: البلازما الباردة, البلازما الغير مستقرة, البلازما الغير حرارية.

Table des Matières

Introduction générale 7

CHAPITRE 1 : Généralité sur les Plasmas

1. Introduction 10
2. Définition de plasma 10
3. Les catégories de plasma 13
   3.1. Les plasmas chauds 13
   3.2. Les plasmas thermiques 14
   3.3. Les plasmas froids 14
4. Les paramètres physiques de plasma 14
   4.1. Libre parcours moyen 15
   4.2. Longueur de Debye 15
   4.3. Température du plasma 15
   4.4. La fréquence plasma 16
   4.5. Fréquences de collisions entre les différentes particules 17
   4.6. La longueur thermique de De Broglie λ_{Be} ou λ_{th} 18
   4.7. La longueur de Landau λ_{Le} 18
   4.8. Le paramètre de couplage Ξ 18
   4.9. Le paramètre plasma Λ 19
   4.10. Distribution d'énergie des électrons 20
   4.11. La gaine du plasma 22
5. Conclusion 23

CHAPITRE 2 : Génération du plasma froid et leur application

1. Introduction 25
2. Plasma froid 25
3. Les applications industrielles de plasma froid 26
4. Techniques de génération d'un plasma froid à la pression atmosphérique 26
   4.1. Décharge corona (couronne) 27
      4.1.1. Description de la décharge couronne 27
      4.1.2. Applications de la décharge couronne 29
   4.2. Les décharges plasmas par barrière diélectrique à la pression atmosphérique 31
      4.2.1. Obtention d'un plasma à pression atmosphérique 31
      4.2.2. Définition et caractéristiques d'une DBD 33
      4.2.3. Décharge filamentaire par barrière diélectrique (FDBD) 35
         4.2.3.1. Effet "mémoire" du diélectrique 37
      4.2.4. Décharge luminescente par barrière diélectrique (DLBD) 38
   4.3. Torche radiofréquencée 42
   4.4. Torche DBD 44
   4.5. La décharge glissante de type « Glidarc » 45
   4.6. Autres sources à plasma 46
5. Plasma à couplage capacitif (CCP) 46
6. Dépollution des effluents gazeux par plasma 47
   6.1. Les échelles de pollution d'air 48
   6.2. Gaz polluants issus des échappements - Santé et Environnement 49

6.2.1. Oxydes de soufre 49
6.2.2. Oxydes d'azotes 50
6.2.3. Composés organiques volatiles 51
6.2.4. Combustion d'hydrocarbures 52
6.2.5. Particules 53
6.2.6. Ozone 55
6.2.7. Monoxyde de carbone 56
6.3. Systèmes de mesures réglementées des polluants 57
6.4. Techniques pour la dépollution des gaz 57
6.4.1. Techniques de dépollution par plasmas 58
6.4.2. Dépollution par Décharge à barrière diélectrique 60
6.4.3. Dépollution par décharge couronne 62
7. Application de plasma non thermique pour traitement de l'air 63
7.1. Mise en œuvre d'un plasma non thermique 65
7.2. Description physico-chimique du plasma d'air à pression atmosphérique 68
7.3. Conversion des polluants par le plasma 70
7.4. Plasma et catalyseur 72
9. Conclusion 75

CHAPITRE 3 : Simulation des résultats

1. Introduction 77
2. Les différents modèles plasma 67
3. Définition du modèle de décharge à couplage capacitif 78
3.1. Les équations du modèle 79
3.2. Les conditions aux limites 82
3.3. La chimie du plasma 84
4. Résultats et discussion 85
4.1. Le temps moyen de densité de courant ionique 86
4.2. Le temps moyenne de taux d'ionisation 87
4.3. Le temps moyen de taux d'excitation 88
4.4. Le temps moyenne de déposition de puissance électronique 89
4.5. Le temps moyenne de la densité d'électrons 90
4.6. Le temps moyen de densité ionique 91

Conclusion générale **92**

Références bibliographique **93**

Table des figures

1. 1 Diagramme des principaux changements d'état de la matière, d'après Chaussinsin et Hilly …… 10

1. 2 Le processus réactionnel de plasma …… 11

1. 3 Classification des plasmas …… 12

1. 4 Classification des plasmas en termes de densité électronique et de degré d'ionisation pour différents types de décharge …… 13

1. 5 Évolution de la température des électrons (T_e) et des neutres (T_n) dans une décharge d'arc à pression et à courant variables …… 16

1. 6 Distribution d'énergie des électrons d'un plasma froid …… 21

1. 7 Potentiel DC entre les 2 électrodes …… 22

2. 1 Systèmes d'électrodes couramment utilisés pour la production de décharges couronne …… 27

2. 2 Représentation schématique de la décharge couronne (la région de multiplication électronique est surdimensionnée) et du champ électrique sur l'axe de symétrie en fonction de la distance à la pointe …… 28

2. 3 Exemple de dispositif industriel de traitement de surface par décharge couronne …… 30

2. 4 Loi de Paschen pour différents gaz : variation du potentiel de claquage V_b en fonction du produit de la pression par la distance interélectrode …… 32

2. 5 Caractéristiques courant-tension d'une décharge à basse pression de 1 Torr …… 33

2. 6 Deux types d'ozoneurs : à électrodes coplanaires (à gauche), à électrodes cylindriques coaxiales (à droite) …… 34

2. 7 Photographie de 10ns de la zone inter-électrodes d'une FDBD au maximum de courant de décharge …… 33

2. 8 Photographie au dessus d'une FDBD (Dimensions : 6 x 6 cm2) …… 35

2. 9 Schéma de l'initiation d'un « streamer » entre 2 électrodes …… 36

2. 10 Mesure à l'oscilloscope de la tension et le courant d'une FDBD dans l'air …… 37

2. 11 Photographie de 10ns de la zone inter-électrodes d'une DLBD au maximum de courant de décharge (a) Hélium, (b) Azote ……..……... 38

2. 12 Mesure à l'oscilloscope de la tension et du courant d'une DLBD dans (a) hélium (b) azote ……..……. 40

2. 13 Représentation schématique de la localisation des métastables (N2+) et des «quenchers » (♦) dans l'espace interélectrodes (a) sans flux de gaz et (b) avec un flux laminaire ……..……... 42

2. 14 Torche radiofréquencée utilisée pour un dépôt ……..……... 42

2. 15 Photo de la torche AH-250D de Surfx® Technologies LLC ……..... 43

2. 16 Schéma de la torche AH-250D de Surfx® Technologies LLC ……... 44

2. 17 Schéma de la torche Plasmabrush® PB1 de Reinhausen Plasma …….…... 44

2. 18 Photographie des décharges dans un dispositif à décharges glissantes de type « GLIDARC » ……...……...……... 45

2. 19 Schémas de principe des réacteurs de plasma à couplage capacitif …… 46

2. 20 Mécanisme simplifié de formation des suies ……..…. 53

2. 21 Conception artistique d'une particule Diesel ……....…. 54

2. 22 La molécule d'ozone ……....……... 55

2. 23 Mécanisme simplifié de la formation de l'ozone dans l'atmosphère sous l'influence de la présence de NO_x et de COV ……..……..…… 55

2. 24 (a) Disposition des électrodes et du diélectrique dans le réacteur, (b) Schéma du dispositif expérimental de traitement de gaz par DBD ……..…..…. 60

2. 25 Schéma de principe d'un réacteur à décharge couronne (« corona ») ……... 66

2. 26 Schémas de principe des réacteurs à décharge à barrière diélectrique (DBD) ……...……... 67

2. 27 Schémas de principe de la formation d'un plasma DBD de surface ……..... 67

2. 28 Structure schématique d'un streamer ……..……...…...…..…… 68

2. 29 Photo montrant la réalisation de décharges à barrière diélectrique de surface …….. 69

2. 30 Conversion du 2-propanol en fonction de la densité d'énergie E_d pour différentes valeurs de la concentration initiale en 2-propanol …...…..…… 71

2. 31 Effet de la présence d'un catalyseur après le réacteur plasma sur la conversion du 2-propanol pour diverses valeurs de la concentration initiale en 2-propanol (5 à 50 ppm) dans l'air ...…….. 74

2. 32 Filière séquentielle d'un système de traitement d'air ……...……. 64

3. 1 Schéma d'un réacteur du plasma à couplage capacitif [25] …….……...… 79

3. 2 Courbe de temps moyenne de courant ionique en fonction de la distance depuis de l'électrode de gauche pour Ar ……...……..…… 86

3. 3 Courbe de temps moyenne de taux d'ionisation en fonction de la distance de l'électrode de gauche pour Ar ……...…..……. 87

3. 4 Courbe de temps moyenne de taux d'excitation en fonction de la distance de l'électrode de gauche pour Ar …….……. 88

3. 5 Courbe de temps moyenne de déposition de puissance électronique en fonction de la distance de l'électrode de gauche pour Ar ……..…….. 89

3. 6 Courbe de temps moyenne de la densité d'électrons à différentes pressions d'utilisation pour Ar ……...……...……... 90

3. 7 Courbe de temps moyenne de densité d'ion pour différentes pressions d'utilisation pour Ar ……...……...……... 91

Liste des tableaux

1. 1 Exemples de réactions dans le plasma ……...…….. 20

1. 2 Énergies de liaison et enthalpies de formation de radicaux ……..……..…….. 21

2. 1 Paramètres caractéristiques des micro-décharges dans l'air ……...……. 37

2. 2 Paramètres caractéristiques de la décharge Townsend dans l'azote ……..…..…. 40

2. 3 L'ionisation Penning dans l'azote …….…… 41

2. 4 Concentration critique des contaminants pour la transition …….……. 41

2. 5 Mécanisme de « quenching » de l'état métastable de l'azote N_2 ($A^3\Sigma u^+$) …..... 41

2. 6 Principales origines, effets sur la santé et impact sur l'environnement de divers polluants gazeux ……...……...……. 56

2. 7 Réactions de NF_3 en présence d'oxygène ou d'humidité dans une DBD ……..... 61

2. 8 Quelques exemples d'élimination à température ambiante de composés Organiques ……..…….. 72

2. 9 Quelques exemples d'élimination de composés organiques volatils (COV) par un plasma non thermique à température ambiante ……...…..…... 74

3.1 Tableau des collisions et réactions modélisé ……..…….…... 84

3.2 Tableau des réactions de surface ……...……. 84

Introduction générale

Le terme de « plasma » a été introduit en 1928 par le physicien américain I. Langmuir pour désigner un gaz ionisé électriquement neutre observé dans certaines régions dans les tubes à décharges. Un plasma est un gaz ionisé. Comme tel, il est donc constitué en général d'électrons, d'ions, d'espèces atomiques ou moléculaires neutres et de photons. Le plasma sera dit « non thermique », ou « froid » si la température moyenne du gaz reste proche de la température initiale du gaz (température avant le déclenchement du plasma) est proche de la température ambiante [1].

En pratique, on pourra parler de « plasma non thermique » jusqu'à quelques centaines de degrés Celsius, si l'effet thermique du plasma reste modeste. La formation du plasma résulte d'un transfert d'énergie cinétique vers le gaz, grâce à un champ électrique intense qui permet d'accélérer fortement les espèces ionisées naturellement présentes dans le gaz, et notamment les quelques électrons libres résultant, par exemple, de l'effet des rayons cosmiques. Sous l'influence de ce champ électrique intense, les électrons sont fortement accélérés et entrent en collision inélastique avec les molécules neutres, générant alors d'autres électrons et des espèces ionisées positivement. Ce processus conduit à la formation d'une avalanche électronique formée d'électrons très énergétiques qui, dans certains cas, sont capables de rompre les liaisons chimiques de molécules pour créer des espèces radicalaires et de transférer une partie de leur énergie pour créer des espèces moléculaires excitées [2-3].

Les propriétés physico chimiques de ces décharges ont suscité un intérêt très important dans différents domaines notamment en dermatologie pour le traitement de la peau et aussi ce milieu est utilisé comme milieu efficace pour la stérilisation des matériels chirurgicaux, et dans les procédés de traitement chimiques comme par exemple la dépollution de l'air et le traitement des composés organiques volatiles en raison de leur toxicité et nuisibilité à l'environnement. Par conséquent, la maitrise de ces procédés nécessite une connaissance préalable du plasma froid concernant sa génération, sa stabilité et la variation de ces appropriés physicochimiques en fonctions des conditions opératoires et du type de gaz [4].

C’est pourquoi dans ce travail on s’est intéressé en premier lieu à étudier la décharge radio fréquence sur l’argon. La résolution des équations de transport et d’énergie permettant à l’aboutissement de la distribution des densités électroniques et ioniques en fonction du gap entre les électrodes a été effectuée par le code de calcul COMSOL Multiphysics récemment acquis au laboratoire.
L’ensemble du travail est présenté en trois chapitres;

Le premier chapitre concerne les généralités sur plasmas et les paramètres physiques qui les caractérisent.

Dans le second chapitre une recherche bibliographique sur les plasmas froids et leurs applications aux traitements d’un polluant gazeux est présentée…

Le chapitre trois traite la modélisation mathématique de ces décharges dans laquelle on détaille en particulier l'ensemble des hypothèses sous-jacentes à la modélisation de ce type de fluide. A la fin de cette partie on présente l’ensemble des résultats obtenus et on termine avec une conclusion à la fin du mémoire.

Chapitre 1.

Généralités sur les Plasmas

1. Introduction

Outre les états solides, liquides et gazeux, on considère un 4^{éme} état de la matière, les plasmas. Ils constituent plus de 99% de l'Univers connu, en commençant par l'ionosphère de notre planète, notre Soleil ou ses émissions de matière. Dans la terminologie actuelle, ce terme désigne de manière générale tout gaz électriquement neutre partiellement ou totalement ionisé et recouvre un grand nombre de sous types aux caractéristiques très différentes.

Ce chapitre a pour but de situer les catégories de plasma et les paramètres physiques qui caractérisent le plasma.

2. Définition de plasma

Le terme plasma a été introduit en 1928 par le physicien américain I. Langmuir pour désigner, dans les tubes à décharges, certaines régions équipotentielles contenant un gaz ionisé électriquement neutre [1]. Les plasmas sont le quatrième état de la matière et représentent près de 99 % de l'Univers. Ils existent soit à l'état naturel (couronne solaire, soleil, intérieur des étoiles, ionosphère, intérieur des naines blanches...), soit en laboratoire où ils sont généralement produits par des décharges électriques. Ce sont des gaz contenant des atomes, des molécules et des ions dans l'état fondamental ou dans un état excité, des électrons et des photons qui proviennent de la désexcitation des états excités. Les électrons, particules très légères par rapport aux ions et aux neutres, sont fortement accélérés par les champs électriques et/ou magnétiques et jouent un rôle tout particulier [2].

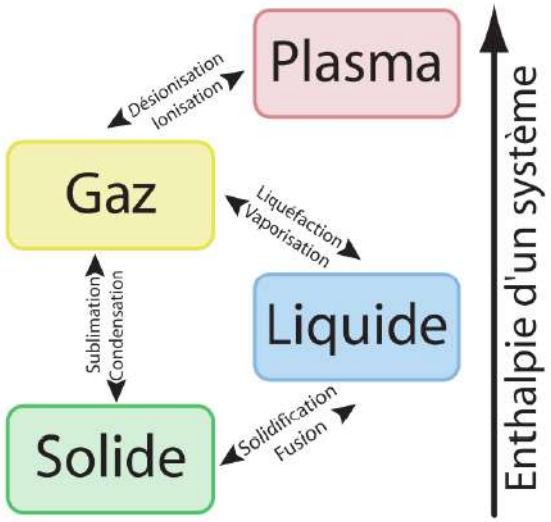


Figure 1.1: *Diagramme des principaux changements d'état de la matière, d'après Chaussinsin et Hilly*

Les plasmas peuvent être classés en fonction de leur densité, leur température et leur degré d'ionisation.

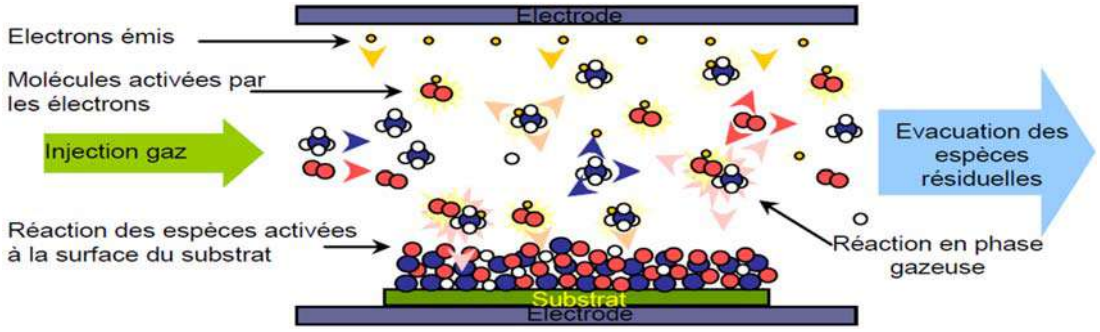


Figure 1.2: *Le processus réactionnel de plasma [3]*

Les plasmas se distinguent selon différents critères, dont les deux suivants sont particulièrement importants :

- **Le degré d'ionisation** [4, 5, 6]

Il est donné par la densité électronique n_e ou par le degré d'ionisation :

$$\alpha = \frac{n_e}{n_e + n_n} = \frac{Zn_i}{Zn_i + n_n} \quad , (0 < \alpha < 1) \qquad (I-1)$$

$$n_e = Zn_i \qquad (I-2)$$

La densité électronique n_e sur la densité totale d'électrons et d'espèces (neutres) non ionisées n_n et Z l'état d'ionisation.

- **les plasmas faiblement ionisés** : $\alpha < 1$, par exemple les plasmas industriels et l'ionosphère,
- **des plasmas fortement ionisés** : $\alpha \approx 1$, par exemple les plasmas thermonucléaires et les plasmas stellaires.

Dans certains cas, il existe un écart à la neutralité, caractérise par le paramètre ε :

$$\varepsilon = \frac{n_e - Zn_i}{n_e + Zn_i} \quad , (-1 < \varepsilon < 1) \qquad (I-3)$$

Ce paramètre permet de distinguer :

- **Plasmas quasi-neutres** ($\varepsilon \to 0$ ou << 1) : où les phénomènes d'écrantage dominent l'interaction champ-plasma à basse fréquence,
- **Plasmas non neutres** ($\varepsilon \neq 1$) : tels que les faisceaux et les gaines, où le champ de charge d'espace contrôle la dynamique du milieu.

➢ **Les collisions entre les particules**

Elles régissent les échanges d'énergie entre les espèces et celle sont explicitées par les sections efficaces de collision, les fréquences de collision et les libres parcours moyens des particules [4].

Le graphe présenté à la figure 1.3 montre la répartition des principaux plasmas en fonction de leur température électronique et de leur densité électronique. Parmi ces différents plasmas, nous nous intéresserons particulièrement aux plasmas hors équilibres créés par décharge électrique dans un gaz [4].

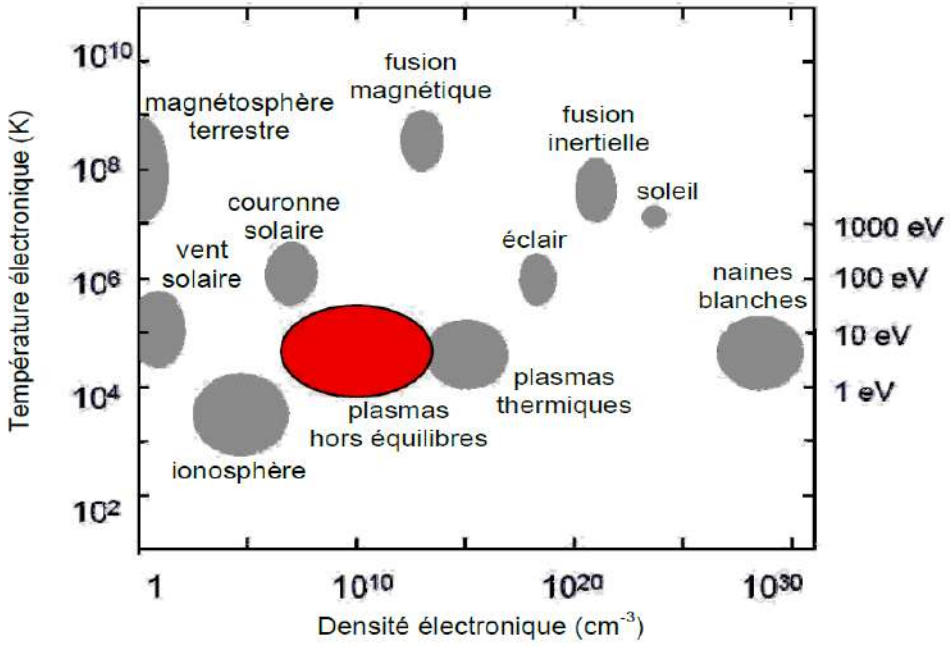


Figure 1.3: *Classification des plasmas [4].*

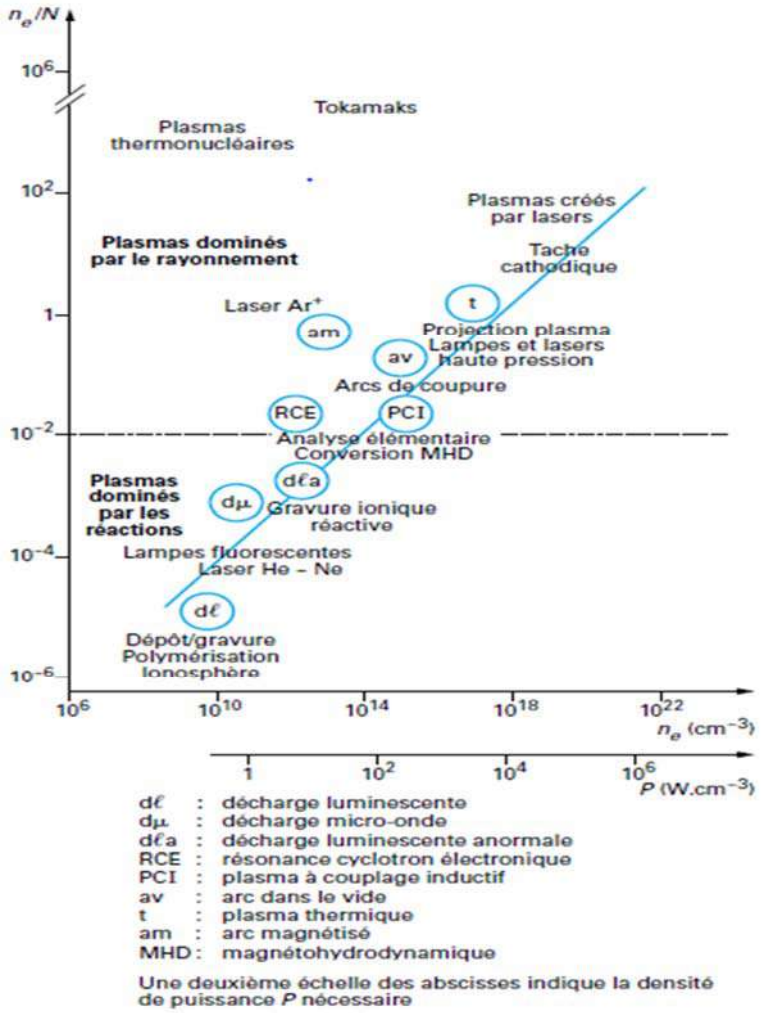


Figure 1.4:*Classification des plasmas en termes de densité électronique et de degré d'ionisation pour différents types de décharge [7].*

3. Les catégories de plasma

On distingue trois grandes catégories de plasma.

3.1. Les plasmas chauds

À des températures supérieures à 10^8 K, le gaz est totalement ionisé et se trouve en équilibre thermodynamique. En général, il peut être considéré comme un gaz parfait. On rencontre ce type de plasma dans les étoiles ou dans les réacteurs de plasma de fusion [4]. Les plasmas chauds demandent plus d'énergie pour leur création, et les installations qui les produisent sont donc moins nombreuses (car plus coûteuses...) et moins accessibles [8].

3.2. Les plasmas thermiques

Il s'agit de plasmas relativement denses, en équilibre thermodynamique (au moins localement), et produits par des décharges de type arcs électriques ou par des torches à couplage inductif. Le gaz est presque totalement ionisé, en équilibre thermique à des températures comprises entre 5000 K et 50000 K. La densité électronique est de l'ordre de 10^{13} à 10^{16} cm^{-3}. Les collisions entre les particules sont très nombreuses et l'ionisation est due à l'effet thermique. On rencontre ce type de plasma aux pressions voisines de la pression atmosphérique.

Ces plasmas sont essentiellement utilisés dans les appareils de coupure électrique (interrupteur à plasma en électronique de puissance), dans le traitement métallurgique, le traitement thermique, la soudure ou le traitement des déchets (torche à plasma) [4].

3.3. Les plasmas froids

Ces plasmas sont hors équilibre thermodynamique, avec des électrons ayant une température de 10^4 à 10^5 K très supérieure à celle des ions et des neutres (de l'ambiante à 1 500 K). Le gaz est faiblement ionisé, avec une densité électronique comprise entre 10^9 et $10^{12}cm^{-3}$. Le degré d'ionisation est compris entre 10^{-5} et 10^{-1}. Les plasmas froids sont habituellement créés par décharge électrique dans un gaz à basse pression ou à pression atmosphérique. Dans ces décharges électriques, l'ionisation résulte des collisions directes entre les électrons accélérés dans un champ électrique et les autres particules, ions ou neutres. La distance parcourue doit donc être suffisamment important pour que les électrons acquièrent une énergie cinétique suffisante.

En ce qui concerne les applications des plasmas froids, une des plus courantes est l'éclairage (lampes à basse consommation et tubes fluorescents) et l'affichage (écrans à plasma, enseignes lumineuses). La création de charges électrostatiques dans les imprimantes laser et les photocopieurs se fait également par décharge électrique dans l'air (décharge couronne) [4].

Les plasmas froids peuvent être étudiés en laboratoire. Les scientifiques ont alors acquis un savoir-faire expérimental, actuellement largement appliqué dans les industries [8].

4. Les paramètres physiques de plasma

Les plasmas sont caractérisés principalement par les paramètres suivants : Le libre parcours moyen, la longueur de Debye, la température du plasma, la densité et la distribution d'énergie des électrons.

4.1. Libre parcours moyen

Le libre parcours moyen (λ) est la distance qu'une particule (électron, ion, neutre, etc.) traverse entre deux collisions et, due à la nature statistique des collisions, il a une distribution spécifique. Il peut généralement être décrit par l'équation suivante :

$$\lambda = \frac{1}{\sigma n_x} \qquad (\mathrm{I}-4)$$

Où σ est la section efficace ; n_x est la densité de particules cibles.

4.2. Longueur de Debye

La neutralité électrique des plasmas est seulement vraie de façon macroscopique. Le champ électrique de chaque particule interagit avec les charges électriques des particules avoisinantes. La distance après laquelle le potentiel d'une particule est « masquée » par les charges des particules autour est appelée la longueur de Debye. Cette longueur définie le volume (la sphère de Debye) dans laquelle la règle de neutralité peut être violée. Ce paramètre peut être généralement approximé par l'équation suivante :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_0\, k\, T_e}{n_e e^2}} \rightarrow \lambda_D[cm] = 743\sqrt{\frac{T_e[eV]}{n_e[cm^{-3}]}} \qquad (\mathrm{I}-5)$$

Où ε_0 est la permittivité du vide, e est la charge de l'électron, k est la constante de Boltzmann, T_e est la température des électrons, et n_e est la densité des électrons (nombre d'électrons par unité de volume). Un gaz ionisé sera considéré un plasma si et seulement si sa longueur de Debye est beaucoup plus petite que les dimensions physiques du plasma et si le nombre de particules dans la sphère de Debye est plus grand que l'unité. Typiquement, la longueur de Debye d'un plasma à basse pression (~ 300mTorr) est autour de 1 mm et le nombre d'électrons dans la sphère de Debye se trouve autour de 10^4 -10^7électrons [1, 5].

4.3. Température du plasma

La température du plasma est définie comme la moyenne des énergies de translations des particules dans la décharge. Étant donné la différence de masses qui existe entre les électrons et les espèces lourdes, ces deux populations sont souvent considérées comme étant deux systèmes

chacun dans leur propre équilibre thermodynamique. C'est pourquoi, lorsqu'on parle de plasma, on entend souvent parler de plusieurs températures (électronique, ionique, gaz) qui peuvent être toutes différentes. La température électronique est souvent considérée la plus importante pour déterminer et démontrer les phénomènes dans le plasma puisqu'ils sont les agents les plus actifs pour l'ionisation du gaz et la création de radicaux. En général, $T_e \gg T_i > T_n$, où T_e est la température électronique, T_i la température ionique et T_n la température des neutres, proche de la température ambiante [1].

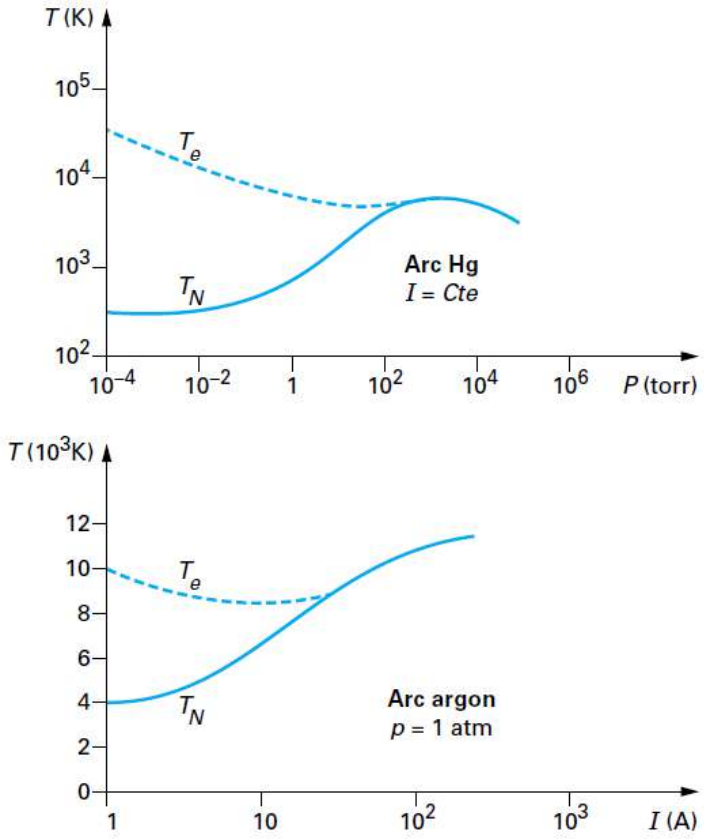


Figure 1.5: *Évolution de la température des électrons (T_e) et des neutres (T_n) dans une décharge d'arc à pression et à courant variables [7].*

4.4. La fréquence plasma

En physique, la fréquence plasma, ou fréquence de Langmuir, ou encore pulsation plasma, est la fréquence caractéristique des ondes de plasma, c'est-à-dire des oscillations des charges électriques présentes dans les milieux conducteurs, comme le métal ou les plasmas. À l'image de l'onde électromagnétique qui, quantifiée, est décrite par des photons, cette onde de plasma est quantifiée en Plasmon. Les oscillations des charges électriques peuvent être comprises

grâce au raisonnement suivant : si les électrons d'une zone du plasma sont déplacés, alors les ions de cette zone, n'ayant que peu bougé du fait de leur masse importante, vont exercer sur ces électrons une force de Coulomb attractive. Ceux-ci vont donc revenir vers leur position initiale, et ainsi de suite.

On peut montrer que ces oscillations se produisent, à faible température électronique (modèle classique), à la pulsation suivante :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\varepsilon_0 m_e}} \rightarrow \frac{\omega_p[Hz]}{2\pi} = 8981\sqrt{n_e[cm^3]} \qquad (I-6)$$

$$f_p = \frac{\omega_p}{2\pi} \qquad (I-7)$$

Où f_p est la fréquence de plasma, n_e est la densité des électrons, e est la charge élémentaire, m_e est la masse d'un électron, et ε_0 est la constante diélectrique [5, 8].

4.5. Fréquences de collisions entre les différentes particules (v_{e0}, v_{ei} et v_{ee})[5, 6, 9]

Le calcul du degré d'ionisation critique α_0 doit se faire à partir de la théorie cinétique des gaz ionises qui permet de donner des définitions précises des fréquences de collision et de calculer leurs valeurs. Celles-ci peuvent se mettre sous la forme :

$$v_{es} = n_s \sigma_{es} v_e \left(v_e = \sqrt{\frac{2kT_e}{m_e}} \right) \qquad (I-8)$$

n_s : Densité des espèces cibles ‘s’
v_e : Vitesse des électrons (fonction de T_e)
σ_{es} : Sections efficaces de collision (fonction de v_e)
m_e : Masse des électrons

- **Gaz faiblement ionises :** $v_{en} \gg v_{ei}, v_{ee}$
  Quelques ions et électrons au milieu d’une mer de neutres (collisions e-n ou i-n qui déterminent la dynamique). Ex : tube néon.
- **Gaz fortement ionises :** $v_{en} \ll v_{ei}, v_{ee}$
  Avec ou sans interactions entre particules (comportement collectif ou trajectoires dans champ). Ex : couronne solaire, vent solaire.
- **Gaz complètement ionises :** plasma de fusion et cœur d’étoiles.

4.6. La longueur thermique de De Broglie λ_{Be} *ou* λ_{th}[5, 6, 10]

La longueur d'onde thermique de de Broglie est un concept de la physique statistique et de la mécanique quantique. C'est une grandeur statistique et elle représente la longueur d'onde de de Broglie moyenne des particules d'un gaz porté à une certaine température. Cette longueur d'onde thermique caractérise l'étalement spatial de la particule associée et le lien entre la mécanique classique et la mécanique quantique.

$$\lambda_{Be}(v_e) = \frac{\hbar}{m_e v_e} \approx \frac{10^{-10}[m]}{\sqrt{T_e[eV]}} \qquad (\mathrm{I}-9)$$

Ce rapport revient à comparer la température du plasma à la température de Fermi

$$\frac{d_e}{\lambda_{th}} \propto \sqrt{\frac{T_e}{T_F}}, \left(d_e = n_e^{-\frac{1}{3}}\right) \qquad (\mathrm{I}-10)$$

- **Plasmas cinétiques ou classiques** : $\boldsymbol{d_e \gg \lambda_{Be}}$ (faible densité ou forte température)
- **Plasmas quantiques ou gaz dégénères** : $\boldsymbol{d_e \ll \lambda_{Be}}$. Ex : électrons dans un métal, naines blanches.

4.7. La longueur de Landau λ_{Le}

On appelle longueur de Landau la longueur $\boldsymbol{\lambda_{Le}}$ définie par la relation :

$$\lambda_{Le}(v_e) = \frac{Ze^2}{2\pi\varepsilon_0 m_e v_e^2} \approx \frac{10^{-9}[m]}{T_e[eV]} \qquad (\mathrm{I}-11)$$

On voit que $\boldsymbol{\lambda_{Le}}$ est la distance à laquelle il faut que deux électrons s'approchent pour que leur énergie potentielle d'interaction binaire soit du même ordre de grandeur que leur énergie cinétique d'agitation thermique. La longueur de Landau intervient dans 1'analyse des phénomènes de collisions et dans celle des corrélations de position dans un plasma [9].

4.8. Le paramètre de couplage Ξ [5]

Le paramètre de couplage Ξ permet de comparer l'agitation thermique des particules et leur interaction coulombienne.

La densité volumique d'énergie cinétique moyenne :

$$\langle E_c \rangle \approx 3nkT/2 \qquad (\mathrm{I}-12)$$

La densité volumique d'énergie potentielle électrostatique :

$$\left|\langle E_p \rangle\right| \approx n\, e^2/4\pi\varepsilon_0\, n^{-\frac{1}{3}} = n^{\frac{4}{3}} e^2/4\pi\varepsilon_0 \qquad (\mathrm{I}-13)$$

$$\Xi \equiv \frac{\left|\langle E_p \rangle\right|}{\langle E_c \rangle} \approx 10^{-5} \left[\frac{n}{10^{12} cm^{-3}}\right]^{\frac{1}{3}} \left[\frac{T}{10^6 K}\right]^{-1} \qquad (\mathrm{I}-14)$$

$$\boldsymbol{\Xi = \frac{\lambda_{Le}}{d_e}} \qquad (\mathrm{I}-15)$$

Ce paramètre permet de distinguer :

- **les plasmas faiblement couplés, cinétiques ou idéaux**, Ξ << 1, où le désordre domine.
- **Plasmas faiblement corrèles :** Ξ < 1
- **des plasmas fortement couplés ou fortement corrélés**, Ξ >> 1, dont la structure est de nature fluide voir cristalline, c'est-à-dire plus ou moins ordonnée.

4.9. Le paramètre plasma Λ [6]

Le rapport $\frac{\lambda_D}{d_e}$ de permet de comparer l'importance relative des interactions collectives et des interactions binaires.

$$\Lambda = \left(\frac{\lambda_D}{d_e}\right)^3 = n_e \lambda_D^3 \qquad (\mathrm{I}-16)$$

- **Plasmas cinétiques ou idéaux** ou beaucoup de particules interagissent de manière collective : Λ>> 1
- **Plasmas faiblement ou fortement corrèles**, ou les particules interagissent de manière individuelle : Λ< 1

4.10. Distribution d'énergie des électrons

Les électrons libres sont les espèces énergétiques dans les plasmas. Ils obtiennent l'énergie du champ électrique beaucoup plus rapidement que les ions et lorsqu'on considère seulement les collisions élastiques, on peut les considérer thermiquement isolés des atomes et molécules par leurs différences de masses. De cette façon, les électrons accumulent assez d'énergie cinétique pour effectuer des collisions inélastiques et produire l'ionisation nécessaire pour soutenir la décharge. Les classes typiques de réactions dans le volume du plasma sont montrées au Tableau 1.1. C'est l'excitation, l'ionisation et la dissociation par impact d'électrons qui sont également les précurseurs de plusieurs autres réactions très importantes impliquant strictement des particules lourdes dans le plasma telles que l'ionisation ou l'excitation métastable induite, les réactions ion-molécule et les associations de radicaux. Ainsi, les réactions mettant en cause les électrons libres sont les plus déterminantes pour contrôler la composition des espèces qui arrivent sur le substrat.

Tableau 1.1: *Exemples de réactions dans le plasma [1]*

Volume reactions	
Electron impact ionization	$e^- + Ar \rightarrow Ar^+ + 2e^-$
Electron dissociative excitation	$e^- + CF_4 \rightarrow CF_4^* + e^-$,
	$CF_4^* \rightarrow CF_3 + F$
Electron dissociative attachment	$e^- + O_2 \rightarrow O_2^-$,
	$O_2^- \rightarrow O^- + O$
Dissociative recombination	$N_2^+ + e^- \rightarrow 2N$
Metastable induced ionization	$He^* + X \rightarrow X^+ + e^- + He$
Ion-molecule reaction	$H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H$
Radical association	$SiH_3 + SiH_3 \rightarrow Si_2H$

La distribution d'énergie des électrons d'un plasma froid peut être décrite par une approximation de Druyvesteyn (Figure 1.6).

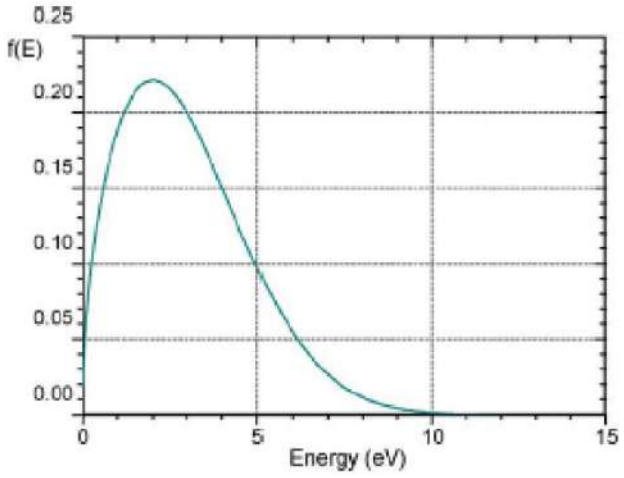


Figure 1.6: *Distribution d'énergie des électrons d'un plasma froid [1].*

Il peut être observé qu'un petit nombre d'électrons ont des énergies relativement élevées (5-15 eV) alors que la majorité des électrons se retrouvent autour de 0,5-5eV. Le potentiel d'ionisation des atomes des structures organiques communes (ex : C^+ = 11,26 eV ; H^+ = 13.6 eV ; O^+ = 13,6eV ; N^+ = 14,53 eV) correspond à la queue de la distribution d'énergie des électrons, ce qui explique le faible taux d'ionisation des plasmas froids. Il est important de noter que la plage d'énergie de la plupart des électrons (2-5 eV) est assez intense pour dissocier la plupart des liens chimiques existant dans les structures organiques (Tableau 1.2), et ainsi permettre de créer les radicaux libres qui seront utiles lors des modifications de surface [1].

Tableau 1.2: *Énergies de liaison et enthalpies de formation de radicaux [1]*

Bond energies		Enthalpies of formation of free radicals		
Species	Energy (eV)	Species	Energy (kJ/mol)	Energy (eV)
Diatomic molecules				
C-H	3.3	·CH·	596.3	6.1
C-N	7.8	CH2·	430.1	4.4
C-C1	4.0	CH3·	146.0	1.5
C-F	5.7	HC=C·	566.1	5.8
C=O	11.2	HC=CH2·	300.0	3.1
C-C	6.3	NH:	350.0	3.6
Polyatomic Molecules				
C=C	7.6	NH2·	185.4	1.9
C≡C	10.0	:Si:	456.6	4.7
CH3-H	4.5	·SiC1·	195.0	2.0
C2H5-H	4.3	SiC12·	-163.0	-1.7
CH2CH-H	4.8	SiC13·	-318.0	-3.3
CHC-H	5.7	C6H5·	328.9	3.4
		C6F5·	-547.7	5.0

4.11. La gaine du plasma

La gaine d'un plasma est une interface abrupte entre le volume du plasma et les murs du réacteur, les électrodes, ou toute autre surface présente dans le réacteur. Les gaines se forment autour d'un plasma parce qu'initialement, les électrons ont une vitesse thermique $(eT_e/m)^{1/2}$ au moins 100 fois plus grande que les ions $(eT_i/M)^{1/2}$ due à leur masse plus faible ($m_i/m_e \geq 1836$) et leur température plus grande $T_e > T_i$. Ainsi, les électrons vont frapper plus souvent les murs de la chambre ou les électrodes et conséquemment seront retirées du plasma. Les ions laissés derrière vont donc créer une accumulation de charges positives autour du plasma qui va résister à la perte de plus d'électrons. La Figure 1.7 montre comment cette tension DC varie entre les deux électrodes. On peut voir facilement comment les électrons sont repoussés des murs de la chambre et guidé vers le plasma. Les ions par contre sont attirés vers les électrodes mais vu leur grande masse ils sont peu mobiles. Dans ce contexte, seuls les ions qui arrivent « par hasard » à l'interface entre le plasma et la gaine seront attirés par les électrodes. Dans la plupart des réacteurs à plasma, on peut observer cette région appelée « dark sheath » qui est moins lumineuse que le cœur du plasma. Dans cette région, la densité et l'énergie des électrons sont plus faibles, il y a donc moins de collisions avec des molécules et ainsi, moins de photons sont émis à partir de cette région.

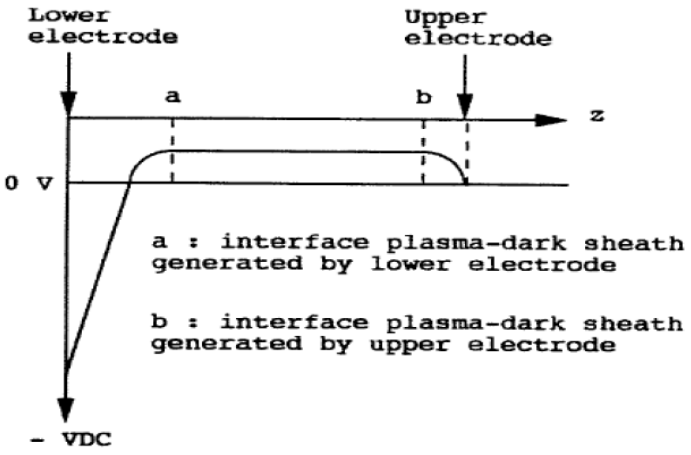


Figure 1.7:*Potentiel DC entre les 2 électrodes [1]*

La gaine est très importante dans les traitements par plasma puisque ses propriétés déterminent comment les particules du plasma interagissent avec la surface en traitement. En particulier, l'énergie et la direction des ions qui frappent la surface du substrat sont déterminées par leur passage à travers la gaine. Une différence de potentiel de l'ordre de 10 à des centaines

de Volts peut apparaître dans une gaine, ce qui donne aux ions des énergies cinétiques de l'ordre de dizaines à des centaines d'électronvolts. Ces ions énergétiques bombardent la surface et effectuent de la pulvérisation et de l'activation chimique de surface en contact avec le plasma [1].

5. Conclusion

Dans cette partie nous avons présentés les aspects et les propriétés des plasmas. En effet, les plasmas sont classés en fonction de leur densité, leur température et leur degré d'ionisation.

Chapitre 2.
Génération du plasma froid et applications

1. Introduction

Les plasmas froids (non-thermiques) sont générés par des décharges électriques. La source de tension peut être continue, impulsionnelle ou alternative. Les ions et les électrons sont accélérés sous l'influence du champ électrique, et entrent en collision avec les autres espèces du gaz. Les modifications chimiques créées par ces collisions dans une décharge sont plus ou moins importantes en fonction des énergies qui leurs sont associées.

2. Plasma froid

Les plasmas faiblement ionisés (ou plasmas froids ou décharges électriques) sont créés au sein des réacteurs initialement remplis de gaz neutres et alimentés par une source extérieure d'énergie électromagnétique. Les paramètres extérieurs de contrôle d'une décharge comprennent donc le choix d'un gaz à une pression déterminée, les diverses longueurs qui fixent la géométrie du réacteur choisi, et les grandeurs physiques caractéristiques de la source d'énergie (fréquence caractéristique d'alimentation, tension d'alimentation ou puissance absorbée par le dispositif). La nature des gaz utilisés dépend de l'application visée ; parmi les plus simples, on peut citer, l'argon ou le xénon, souvent utilisés comme gaz modèles pour les études académiques, l'oxygène moléculaire, O_2, et le fluorure de bore, BF_3 utilisés respectivement pour la croissance de films d'oxyde de silicium ou de dépôt de bore sur des substrats de silicium [16]. Le plasma sera dit « non thermique », ou « froid » si la température moyenne du gaz reste proche de la température initiale du gaz (température avant le déclenchement du plasma) et proche de la température ambiante. Les plasmas non thermiques, caractérisés par la formation d'espèces très réactives sont donc globalement très loin de l'équilibre thermodynamique. On parlera aussi de « plasmas hors équilibre » pour désigner ce genre de plasmas [11].

$$T_i \approx T_n \qquad et \qquad \frac{T_i}{T_e} \ll 1 \qquad plasma\ hors-équilibre$$

L'état cinétique de différentes espèces est caractérisé par les trois températures T_e, T_i, T_n, respectivement température des électrons, des ions et des neutres, souvent exprimées en eV [7].La particularité des plasmas non-thermiques réside donc dans le fait qu'ils sont caractérisés par une température électronique (température des électrons) nettement supérieure à la température des ions et des molécules neutres ($T_e >> T_{ion} \geq T_{gaz}$) [19].

L'intérêt des plasmas non-thermiques pour la dépollution de certains effluents gazeux réside précisément dans le fait que cette technique limite l'énergie perdue dans le chauffage du gaz.

3. Les applications industrielles de plasma froid

Les applications industrielles sont nombreuses. On peut regrouper les enjeux technologiques actuels des plasmas froids en quatre axes principaux :

- **matériaux:** gravure en microélectronique, dépôt de couches dures, traitement de polymères, nitruration et implantation ionique dans les métaux, soudure et découpe en métallurgie, synthèse de poudres, de nano tubes, et de matériaux micro- et nano structurés, nettoyage de surfaces
- **énergie:** synthèse de l'hydrogène, physique et technologies pour ITER, dépôt de couches photovoltaïques, lasers à gaz, sources lumineuses à basse consommation, écrans plasmas, dépôt de couches actives pour membranes à combustibles ;
- **environnement:** conversion des polluants atmosphériques (NO_x et COV), combustion propre, destruction des agents bactériologiques, stérilisation des surfaces, vitrification des déchets ;
- **transport:** contrôle d'écoulement, déclenchement et contrôle de la combustion, propulsion spatiale [12].

La diversité des applications des plasmas froids est liée aux paramètres physiques de la décharge (pression, température, fréquence et intensité du champ électrique appliqué), à la géométrie et de la nature des électrodes entre lesquelles est appliqué le champ électrique et à la nature du gaz (inerte ou réactif) dans lequel la décharge est créée [4].

4. Techniques de génération d'un plasma froid à la pression atmosphérique

Un plasma est généré en transférant d'une certaine quantité d'énergie mécanique vers un gaz pour produire des espèces excitées et des ions. Le plus souvent, cette énergie est apportée sous forme électrique bien qu'elle puisse aussi être d'origine thermique ou électromagnétique.

Les techniques de génération des plasmas peuvent être classées en fonction de la fréquence d'excitation :

- courant continu ou basses fréquences ($\leq$ 100 kHz)
- radiofréquences : de l'ordre du MHz (le plus souvent 13.56 MHz ou 27.12 MHz)

- micro-ondes : de l'ordre du GHz (le plus souvent 2.45 GHz)

Elles se différencient également par la pression allant du vide à la pression atmosphérique [13].

Ce paragraphe présente les principales techniques de génération d'un plasma froid à la pression atmosphérique :

- Décharge corona
- Décharge à barrière diélectrique (DBD)
- Torche radiofréquence
- Torche DBD
- La décharge glissante de type « Glidarc »
- Autres sources à plasma

Il existe de nombreuses adaptations et variantes à ces principes [13, 14].

4.1. Décharge corona (couronne)

4.1.1. Description de la décharge couronne [4]

Le terme de décharge couronne désigne une décharge électrique autonome dans laquelle les phénomènes d'ionisation primaire des atomes ou des molécules du gaz ont lieu essentiellement à proximité des électrodes. Cela implique un champ électrique fortement inhomogène et suffisamment élevé près des électrodes du fait de leurs configurations géométriques [4] (systèmes du type pointe/plan, multipoint / plan, couteau / cylindre, fil-plan, fil / cylindre ou cylindre / cylindre).



Figure 2.1: *Systèmes d'électrodes couramment utilisés pour la production de décharges couronne [15]*

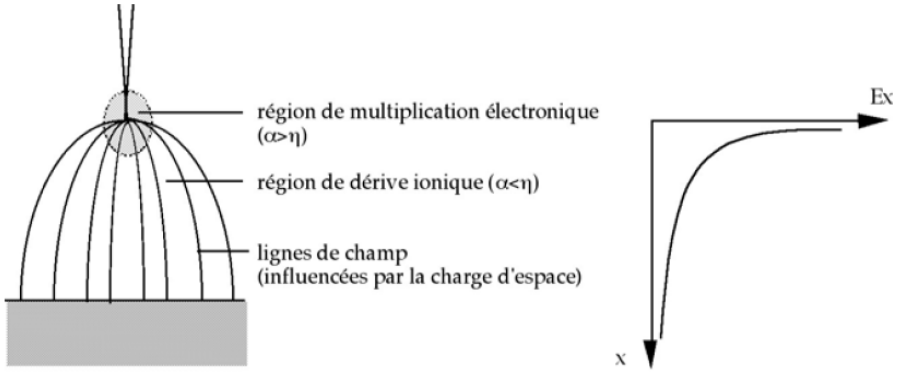


Figure 2.2: *Représentation schématique de la décharge couronne (la région de multiplication électronique est surdimensionnée) et du champ électrique sur l'axe de symétrie en fonction de la distance à la pointe [4].*

La décharge couronne peut être considérée comme la superposition de deux régimes de décharge: un régime diffus, correspondant à une décharge de Townsend, et un régime impulsionnel, correspondant à des décharges de type streamer ou dards.

- **Le régime diffus**

On distingue deux zones dans l'espace inter électrode:

- Une région de multiplication électronique avoisinant l'électrode active.

La décharge de Townsend se développe principalement dans cette région de fort champ électrique où le coefficient d'ionisation primaire α est supérieur au coefficient d'attachement électronique η^3.L'ionisation s'y produit par collisions.

- Une région de dérive ionique, où l'attachement électronique est supérieur à l'ionisation.

On peut la considérer comme une région purement ionique, car il s'y produit peu de collisions ionisantes. Bien que passive pour la production des charges, sa présence est essentielle pour l'existence de la décharge couronne. En effet, les ions de même polarité que le potentiel appliqué à la pointe y sont entraînés et, en raison de leur faible mobilité, forment rapidement une charge d'espace. Cette charge d'espace crée un champ électrique opposé à celui appliqué, limitant ainsi le courant et évitant le passage à l'arc.

La limite entre ces deux régions est fixée par la valeur du champ pour lequel on a $\alpha = \eta$, ce qui correspond au champ disruptif (par exemple, 28 $kV.cm^{-1}$ pour l'air sec à 1 atm).

- **Le régime impulsionnel**

Suivant les conditions de décharge, on observe un certain nombre d'instabilités qui prennent naissance dans la zone d'ionisation. Elles se manifestent par des impulsions de courant qui se superposent au courant continu. Les principales instabilités pouvant survenir dans une décharge couronne sont décrites ci-dessous.

- Impulsions d'auto stabilisation

Impulsions de fréquence de 0,1 à 1 MHz, localisées dans la région d'ionisation et sans influence notable sur la décharge. Elles ont lieu au voisinage des tensions de seuil de la décharge, dans les deux polarités.

- Impulsions de Trichel

En polarité négative uniquement, de fréquence de l'ordre de quelques MHz. Il s'agit d'interruptions de la décharge dues à des charges d'espace qui se forment à la pointe de l'électrode active. Les impulsions de Trichel sont, comme les précédentes, localisées près de la pointe et ne perturbent pas la décharge.

- Streamers ou dards

C'est le phénomène impulsionnel le plus important en décharge de polarité positive. Bien avant que la tension disruptive ne soit atteinte, on mesure des impulsions de fréquence l'ordre de quelques kHz et d'amplitude supérieure aux précédentes. Elles correspondent à des décharges filamentaires qui créent des chemins ionisés dans l'espace inter électrode à partir de la pointe. On désigne ce phénomène par le nom d'effet couronne.

4.1.2. Applications de la décharge couronne [4]

Ce type de décharge à la pression atmosphérique est particulièrement bien adapté pour le traitement de surface avec des électrodes de conception simple. Pour le traitement industriel de grandes surfaces, on utilisera un fil ou l'arête d'une lame à la place de la pointe et une plaque montée sur un chariot ou un cylindre rotatif à la place d'un simple plan, afin de traiter de grandes

surfaces en continue (par exemple des grands films de polymères). Ces systèmes d'électrodes peuvent avoir plusieurs mètres de longueur.

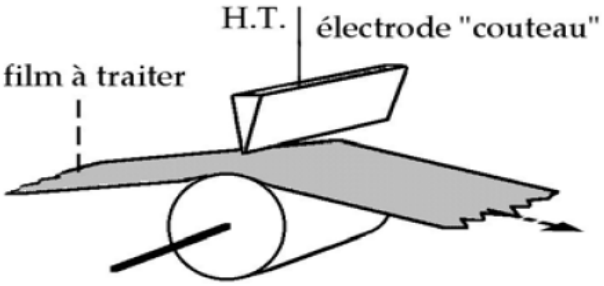


Figure 2.3: *Exemple de dispositif industriel de traitement de surface par décharge couronne [4].*

La haute tension appliquée à l'électrode active peut être continue (positive ou négative) ou alternative, de fréquence supérieure à celle du secteur (par exemple entre 10 et 70 kHz). Dans le cas de matériaux isolants placés dans l'espace inter électrode, la tension doit être alternative pour éviter de bloquer la décharge par accumulation de charges sur l'isolant. Suivant les équipements, la tension de travail varie de quelques kilovolts à environ 20 kV.

Les gaz utilisables pour une application visée sont nombreux. Les plus classiques sont:

- les gaz oxydants (oxygène) pour augmenter la mouillabilité des polymères,
- les gaz réducteurs (hydrogène, ammoniac) pour la décontamination de surfaces métalliques,
- les gaz fluorés pour diminuer la mouillabilité ou les courants de fuite dans les équipements électriques,
- les gaz tels que l'azote ou le monoxyde de carbone pour augmenter la dureté de surfaces métalliques.

La décharge couronne est également utilisée dans des applications autres que le traitement de surface :

- **Applications électrostatiques**

  Le dépôt de charges électriques par décharge couronne est utilisé pour la neutralisation de charges, le dépoussiérage, le triage, le revêtement, la reproduction d'images (photocopieurs)...

- **Applications d'analyse et de diagnostic**

  Dans lesquelles la décharge est associée à un système de mesure. Par exemple, pour la détection et l'analyse de gaz ou de particules (ionisation par décharge couronne associée à une technique d'analyse spectroscopique, telle que la spectrométrie de masse ou d'émission optique) ou encore comme outil de diagnostic des surfaces (par mesure du potentiel de surface induit par dépôt de charges, la décharge servant de source d'ions).

4.2. Les décharges plasmas par barrière diélectrique à la pression atmosphérique [1]

Dans cette partie, les phénomènes conduisant au claquage d'un gaz à la pression atmosphérique seront définis. Par la suite, les différents régimes filamentaires et luminescents des DBD seront détaillés en décrivant leurs caractéristiques et leurs différences.

4.2.1. Obtention d'un plasma à pression atmosphérique

Les plasmas à pression atmosphérique permettent de s'affranchir des désavantages des opérations sous vide. Cependant, la difficulté de maintenir une décharge luminescente sous ces conditions est grande et mène à de nouveaux défis. Des tensions très élevées sont requises pour obtenir une décharge du gaz à 101,3 kPa et mène souvent à la formation d'un arc entre les électrodes.

Pour allumer un plasma, la tension de claquage V_b pour le gaz doit être dépassée. Cette tension dépend de l'espacement entre les électrodes *d* et de la pression et est décrite par la loi de Paschen :

$$V_b = \frac{B(p.d)}{\ln[A(p.d)] - \ln[\ln(1+1/\gamma_{se})]} \qquad (\mathrm{II}-1)$$

Où A et B sont des constantes expérimentales et γ_{se} est le coefficient d'émission d'électrons secondaires de la cathode. Les courbes de Paschen, montrant la dépendance de cette tension de claquage en fonction de l'espacement et de la pression pour certains gaz sont présentées à la Figure 2.4. On observe qu'une augmentation de la pression au-delà de 1-10cm.torr implique une augmentation très rapide du champ électrique minimum pour obtenir l'ignition de la décharge. Par exemple, la tension de claquage pour l'argon est estimée à 2500 V à 760 Torr avec une distance inter-électrodes de 5mm. Pour pouvoir travailler avec des valeurs de tension raisonnables, il est donc important de réduire la distance entre les électrodes.

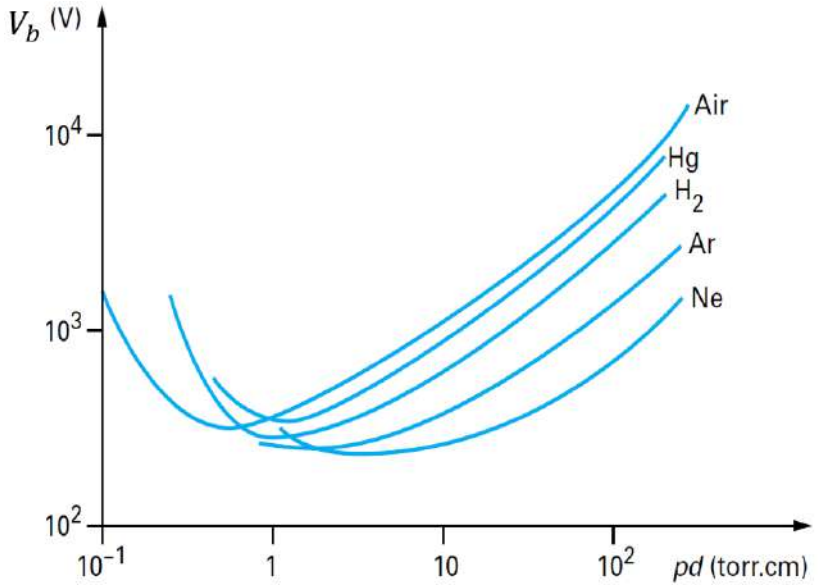


Figure 2.4: *Loi de Paschen pour différents gaz : variation du potentiel de claquage V_b en fonction du produit de la pression par la distance interélectrode [7].*

Plus d'informations sur l'opération d'un plasma peut être obtenu en observant la relation entre le courant et la tension de la décharge. Cette relation est illustrée dans la Figure 2.5 pour une décharge DC à basse pression. Elle montre 4 régions : (1) « dark » ou « Townsend discharge », (2) « normal glow discharge », (3) « abnormal glow discharge », (4) « arc discharge » où le plasma devient très conducteur. Les traitements de surface effectués à basse pression se retrouvent dans la région 2 où l'on a une décharge uniforme et diffuse. Il faut surtout éviter la région 4 où on assiste à une chute de tension et une montée du courant fulgurante, le plasma se transforme en arc électrique. Pour plusieurs gaz, l'ignition de la décharge à 760 Torr mène directement à un arc (région 4) ce qui rend très difficile l'obtention d'un plasma stable à pression atmosphérique. Pour éviter la formation d'un arc, le courant doit donc être limité en intensité. Pour ce faire, la présence d'une barrière diélectrique entre les deux électrodes est la solution la plus simple et facile pour obtenir un plasma froid à pression atmosphérique.

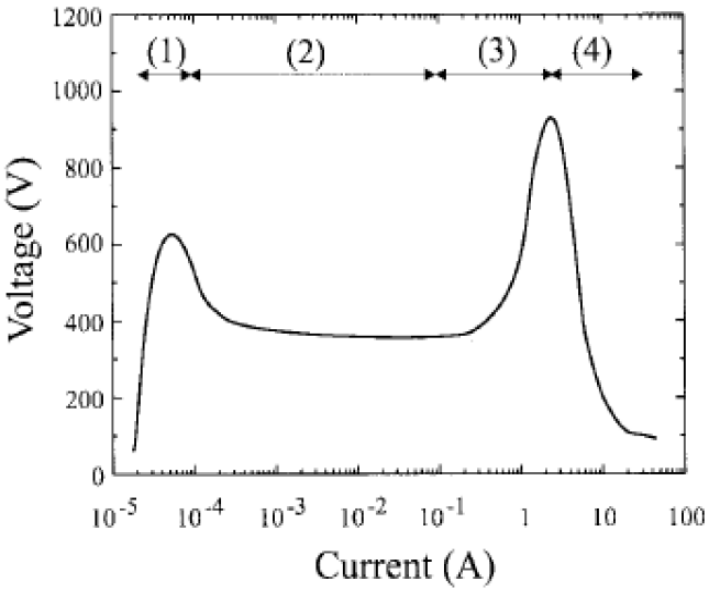


Figure 2.5: *Caractéristiques courant-tension d'une décharge à basse pression de 1 Torr [1].*

4.2.2. Définition et caractéristiques d'une DBD

La décharge par barrière diélectrique (DBD) est connue depuis plus d'un siècle. Elle a été introduite par Siemens en 1857 pour la génération d'ozone. Il s'agissait de la première décharge contrôlée par barrière diélectrique, un plasma présentant l'intérêt d'être obtenu à la pression atmosphérique. La génération d'ozone par un plasma DBD dans l'air est l'application principale de ce type de plasma à travers le monde utilisé surtout pour le traitement de l'eau.

Le terme décharge contrôlée par barrière diélectrique (DBD) regroupe les configurations de décharges pour les quelles un courant transite entre deux électrodes métalliques séparées par un gaz et par au moins une couche d'un matériau isolant. Des configurations de DBD sont représentées à la Figure 2.6. Pour transporter un courant autre que capacitif dans l'espacement de la décharge, le champ électrique se doit d'être assez intense pour causer l'effondrement du gaz. Or, comme on a pu le voir plus tôt, pour des valeurs élevées de pression (et de distance inter-électrodes), l'augmentation du courant entre deux électrodes métalliques entraîne généralement le passage vers un régime d'arc, synonyme de plasma à haute température et de dommages à la surface. La présence d'un diélectrique entre les électrodes peut être considérée comme une capacitance en série avec l'espace de gaz. Sa charge limite la tension appliqué au gaz ce qui évite la transition vers un arc. L'accumulation de charges issues du plasma sur le diélectrique solide entraîne une chute du potentiel et du champ appliqués sur le gaz conduisant à l'extinction de la

décharge. Il agit donc comme un ballast qui, dans le cas idéal, ne consomme aucune énergie. Le diélectrique étant un isolant sa constante diélectrique et son épaisseur, en combinaison avec la dérivée dans le temps de la tension appliquée, dU/dt , détermine la quantité de courant qui peut passer à travers le diélectrique. Il ne laisse pas passer le courant DC et les décharges DBD sont nécessairement pulsées et requièrent donc l'utilisation de tension alternative pour fonctionner. Les matériaux couramment utilisés comme barrière diélectrique sont le verre, le quartz, l'alumine, des couches de polymères et certaines céramiques particulières. Des différences de potentiel de l'ordre de dizaines de kV sont nécessaires pour allumer les décharges dans un espace inter-électrodes de quelques millimètres. Puisque à haute fréquence, la limitation du courant par la barrière diélectrique devient de moins en moins efficace, la DBD est normalement utilisés entre des fréquences de 50 Hz à 10 MHz.

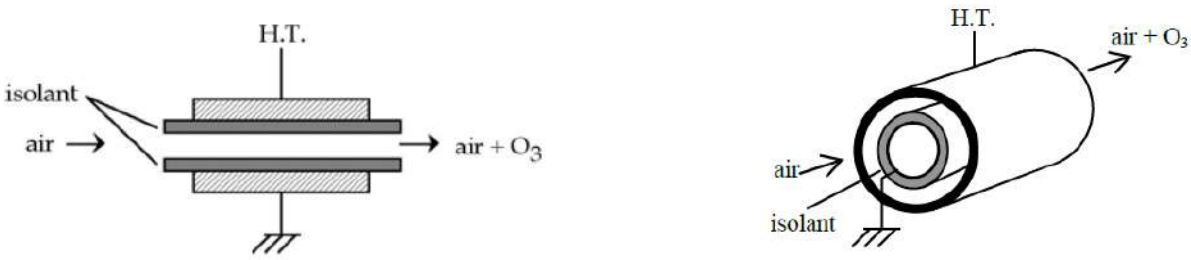


Figure 2.6: *Deux types d'ozoneurs : à électrodes coplanaires (à gauche), à électrodes cylindriques coaxiales (à droite) [4].*

Le régime d'une DBD dépend du type de claquage du gaz. Tout processus de claquage s'initie si le champ appliqué est suffisamment élevé pour que les électrons libres acquièrent assez d'énergie pour ioniser les molécules du gaz et engendrer des avalanches. Une avalanche requiert deux conditions : la présence d'électrons libres ou électrons « germes » dans l'espace inter-électrodes, mais aussi un coefficient d'ionisation efficace α_{eff}, positif, avec $\alpha_{eff} = \alpha -$ a (où α et a sont, respectivement, le premier coefficient d'ionisation de Townsend et le coefficient d'attachement. La seconde condition est vérifiée si α est supérieur à a. Ces deux coefficients sont dépendants du champ électrique réduit E/N (N étant la densité du gaz neutre). Cette condition peut être satisfaite soit si E/N est suffisamment élevé pour s'opposer au trop petit libre parcours moyen des électrons ou si le coefficient d'ionisation du gaz α augmente indépendamment du champ. Dans le premier cas, les champs forts au claquage entraînent la DBD vers son régime filamentaire, en développant des avalanches électroniques de grandes dimensions qui génèrent les microdécharges. Dans le second cas, la DBD s'initie à plus faible champ, engendrant des

avalanches de plus faible dimension et l'établissement d'une décharge luminescente homogène appelée Décharge Luminescente contrôlée par Barrière Diélectrique (DLBD).

4.2.3. Décharge filamentaire par barrière diélectrique (FDBD)

La décharge filamentaire est le premier mode de décharge par barrière diélectrique découvert et le plus facile à obtenir. Il s'agit donc d'un sujet très bien connu et extensivement décrit et étudié dans la littérature. Dans le mode filamentaire, la formation du plasma résulte en la formation d'une multitude de micro-décharges qui sont distribués aléatoirement dans le temps et l'espace. On peut voir à la Figure 2.7 une photographie de l'espace inter-électrodes présentant la présence de ces micro-décharges. La Figure 2.8 est un cliché d'une plaque photographique qui a été utilisée comme diélectrique qui démontre la distribution aléatoire et uniforme de ces microdécharges [1].

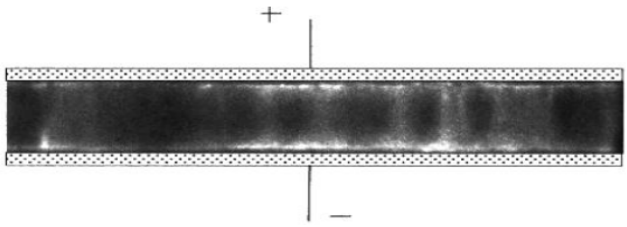


Figure 2.7: *Photographie de 10ns de la zone inter-électrodes d'une FDBD au maximum de courant de décharge [13].*

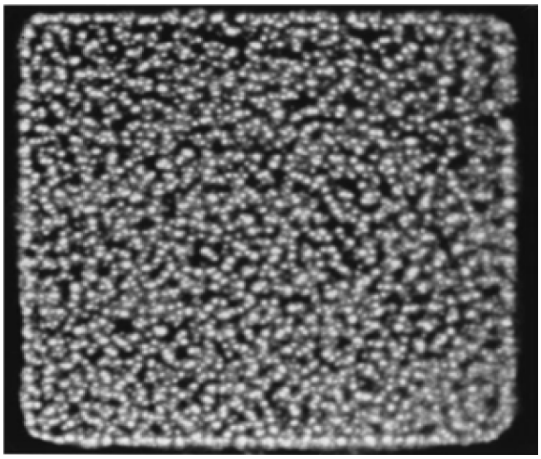


Figure 2.8: *Photographie au dessus d'une FDBD (Dimensions : 6 x 6 cm2) [1].*

La création de chaque micro-décharge est indépendante des autres et consiste en une avalanche unique d'électrons qui grandit très vite et devient suffisamment grande pour que le

champ de charge d'espace devienne de l'ordre de grandeur du champ électrique appliqué. Dû à la grande différence entre la vitesse des ions et électrons, un champ électrique intense apparaît à l'arrière de l'avalanche (du côté de la cathode) qui, si quelques électrons secondaires sont produits dans cette région, vont initier la propagation d'une onde d'ionisation vers la cathode. Un canal ionisé très mince, appelé « streamer », est ainsi produit avec un rayon de l'ordre de 100µm. À pression atmosphérique, due aux haut taux de collisions, l'avalanche d'électrons croissante peut générer une densité de charge appréciable à sa pointe après avoir parcouru une très courte distance. L'ionisation collisionnelle dans la région de champ intense à la tête du filament mène à la propagation rapide du « streamer » et la formation d'un canal intense de plasma (Figure 2.9). La vitesse de formation et le rayon du filament sont respectivement de l'ordre de 10^7-10^8 cm/s et 10^{-2}-10^{-1}cm. Cette avalanche qui s'amplifie très rapidement ne peut pas être observée normalement à basse pression car dans ce cas-ci, le libre parcours moyen est grand et la densité du gaz est faible, ce qui fait que les électrons ne subissent pas un nombre suffisant de collisions pour faire en sorte que l'avalanche d'électrons atteigne les dimensions suffisantes. C'est pourquoi les décharges filamentaires se produisent principalement plutôt à des pressions assez élevées.

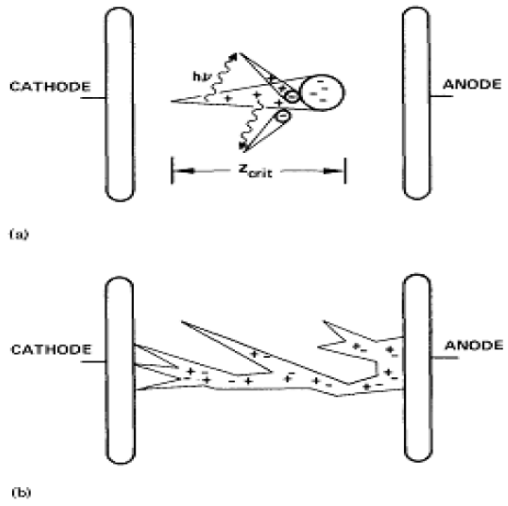


Figure 2.9: *Schéma de l'initiation d'un « streamer » entre 2 électrodes [1].*

Puisque les micro-décharges ont une durée de vie de l'ordre de dizaines de nanosecondes et que les cycles d'opérations de la plupart des applications sont beaucoup plus longs, la FDBD est normalement caractérisée par un grand nombre de micro-décharges par unité de surface et

par cycle. Une valeur typique est de 106 micro-décharges par cm^2 par seconde. Ce nombre dépendant principalement de la densité de puissance injectée entre les électrodes. La tension de la décharge dépend de la nature et la densité du gaz ainsi que de l'espacement inter-électrodes. Les micro-décharges, indiquées par la multitude pics de courants sur le courant capacitif (Figure 2.10) est observée seulement quand la tension atteint la valeur de claquage V_b dans le gaz entre les électrodes. On peut voir qu'elles sont limitées à une certaine fraction du cycle et apparaissent à une fréquence double de la fréquence d'alimentation.

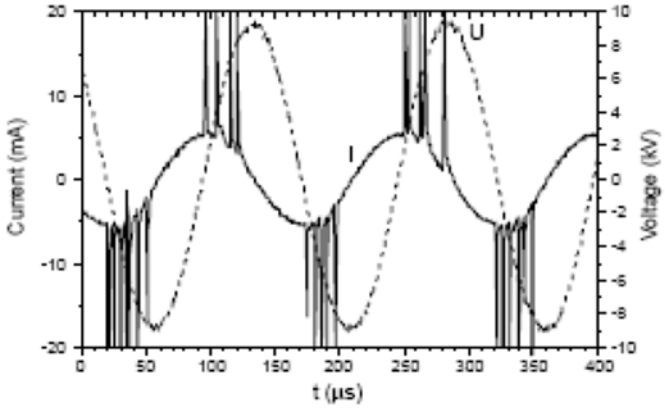


Figure 2.10: *Mesure à l'oscilloscope de la tension et le courant d'une FDBD dans l'air [1].*

Tableau 2.1: *Paramètres caractéristiques des micro-décharges dans l'air [1].*

Durée	1-10 ns	Densité électronique	10^{14}-10^{15}/cm^3
Rayon du filament	100 µm	Énergie moyenne électronique	1-10 eV
Pic de courant	0,1 A	Température du gaz	300 K
Densité de courant	100-1000 A/cm2	Densité d'énergie	1-10 mJ/cm^3
Ionisation	10 -4	Énergie Dissipée	1 uJ
Charge totale	0,1 – 1 nC		

4.2.3.1. Effet "mémoire" du diélectrique

La présence du diélectrique devient importante lorsque la micro-décharge a franchi l'espace entre les électrodes. Lors de la montée de la tension, les micro-décharges additionnelles sont initiées à de nouveaux endroits sur le diélectrique dû à la présence de charges résiduelles sur le diélectrique qui réduisent le champ électrique aux positions où les microdécharges sont déjà apparues. Toutefois, lorsque la tension est inversée, les prochaines micro-décharges auront tendance à se former exactement aux endroits des microdécharges du cycle précédent. Étant donné que la tension a chuté à ces endroits, l'atteinte du claquage dans la demi période suivante

nécessite un taux de variation de la tension externe plus faible. Conséquemment, l'opération de DBD à faible fréquence a tendance à distribuer les micro-décharges sur la surface disponible du diélectrique tandis que les hautes fréquences tendent à « rallumer » les anciennes micro-décharges exactement aux mêmes endroits à chaque demi-période. Cet effet "mémoire" due à l'accumulation des charges sur le diélectrique est une caractéristique dominante pour les décharges filamentaires qui peut avoir un effet important sur l'uniformité et l'homogénéité des traitements de surface.

4.2.4. Décharge luminescente par barrière diélectrique (DLBD)

En 1988, Okazaki et son groupe ont démontré qu'une décharge luminescente homogène, contrôlés par l'émission secondaire d'électrons dû au bombardement ionique de la cathode (claquage Townsend) pouvait être obtenue sous des conditions très spécifiques : (i) Fréquence d'excitation au dessus de 1 kHz, (ii) au moins un diélectrique entre deux électrodes de métal et (iii) utiliser de l'hélium comme gaz porteur. Cette décharge est caractérisée par une répartition spatiale de la lumière homogène radialement mais localisée près d'une électrode lorsque la décharge est établie (Figure 2.11), elle ne correspondait donc pas à une décharge filamentaire. Le terme de « décharge luminescente » (glow discharge) a été utilisé par les auteurs en raison des similitudes observées entre le régime de DBD d'aspect homogène et la véritable décharge luminescente obtenue à faible produit pression-distance.

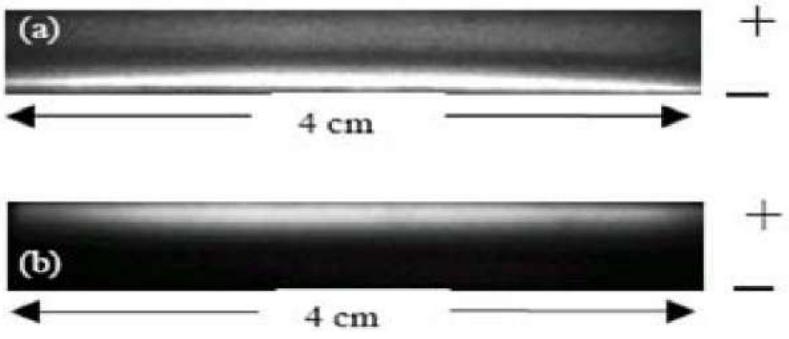


Figure 2.11: *Photographie de 10ns de la zone inter-électrodes d'une DLBD au maximum de courant de décharge (a) Hélium, (b) Azote [1]*

L'équipe de recherche de Massines et al. s'est beaucoup intéressée aux différents mécanismes physiques qui permettaient la création de ces décharges homogènes à pression atmosphérique. La première étape pour obtenir une DLBD consiste à éviter la formation des

« streamers » qui mène aux micro-décharges. Comme il a été mentionné plus tôt, les « streamers » proviennent de grande avalanche d'électrons due au champ électrique très élevé qui crée assez d'ions pour avoir un champ électrique localisé. Ceci est observé quand la distance inter-électrodes devient grande comparé avec le libre parcours moyen des électrons. À la température de la pièce, la transition entre un claquage Townsend et « streamer » apparaît lorsque le produit pression-distance est autour de 100 Torr cm.

Il a été prouvé également que l'obtention d'une DLBD, dépendait fortement de la concentration des électrons germes. Cette concentration doit être assez élevée pour permettre la formation d'avalanches sous un faible champ électrique (claquage Townsend) au lieu du claquage en « streamers » qui est plus souvent observée à pression atmosphérique. Également, pour maintenir la décharge sous la forme homogène, la concentration de ces électrons germes doit être conservée d'un cycle à l'autre. Pour ce faire, le paramètre le plus important est le coefficient d'ionisation efficace α_{eff} , ou plus précisément sa dérivée en fonction du champ électrique réduit d(α_{eff} /n)/d(E/N). Ce paramètre est fortement affecté par les impuretés/additifs dans le gaz ainsi que la présence de métastable ou d'ions résiduels. Ainsi, dans une DBD on peut se servir des espèces résiduelles présentes de la décharge de la dernière demi-période pour générer les électrons germes nécessaires à la stabilité de la décharge luminescente. Donc, en plus de l'effet de mémoire des surfaces de diélectrique déjà mentionné, il est possible d'avoir un effet de mémoire dans le volume si la fréquence de répétition de la décharge est choisie convenablement. Les différents mécanismes pouvant permettre cette création d'électrons germes dans le gaz sont à l'origine d'une séparation des DLBD en deux catégories proposée par Massines et al. : Atmospheric Pressure Glow Discharge (APGD) obtenues dans l'hélium et autres gaz nobles et Atmospheric Pressure Townsend Discharge (APTD) obtenues dans l'azote. Malgré des allures similaires au niveau du courant de la décharge (Figure 2.12), on peut observer que le courant dans l'hélium est beaucoup plus élevé et d'une durée plus courte. Le taux d'ionisation maximum est radicalement différent : 10^{-8} pour une APTD et 10^{-11} pour une APGD. De plus, la durée des pulses de la décharge ainsi que la densité des atomes et molécules métastables sont significativement différents, 10^{11}/cm^3 dans l'hélium et 10^{13}/cm^3 dans l'azote et par conséquent, la puissance dissipée dépend du gaz utilisé pour obtenir une DLBD. En fait, pour une fréquence d'excitation de 10 kHz, la puissance moyenne dissipée est typiquement de 0,1 W/cm^2 dans l'hélium et autour de 5 W/cm^2 dans l'azote. Des comparaisons avec des modèles numériques par Ségur et al. ont montré que ces différences étaient dues au fait que la décharge APGD s'approche

d'une décharge luminescente normale (région 2, Fig. 2.5) alors que la décharge APTD est plus proche d'une décharge Townsend (région 1, Fig. 2.5).

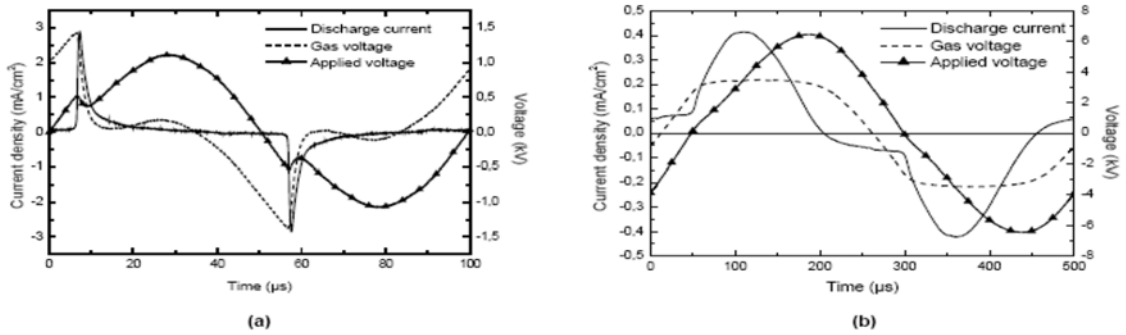


Figure 2.12: *Mesure à l'oscilloscope de la tension et du courant d'une DLBD dans (a) hélium (b) azote*

Puisque les travaux présentés ici n'ont utilisé que de l'azote comme gaz porteur, la suite des explications des mécanismes permettant une décharge luminescente à pression atmosphérique portera seulement sur le cas de la décharge APTD ou appelée décharge Townsend. On retrouve au Tableau 2.2 les caractéristiques principales de l'APTD dans l'azote.

Tableau 2.2: *Paramètres caractéristiques de la décharge Townsend dans l'azote*

Durée du pulse	~ 100 μs	Densité ionique	$10^{10}/cm^3$
Densité de courant	~ 0,5 mA/cm^2	Densité électronique	10^7-$10^8/cm^3$
Température du gaz	300 K	Énergie moyenne électronique	1-10 eV
Densité de N atomique	~ $10^{14}/cm^3$	Densité des métastables $N_2(A)$	~ $10^{12}/cm^3$

Dans l'azote, les électrons germes sont principalement créés par ionisation Penning et émission secondaire d'électrons de la cathode par les métastables de N_2 qui ont une longue durée de vie. Les métastables de N_2, créés durant les décharges précédentes, survivent jusqu'à la décharge suivante et deux phénomènes se produisent : (1) Une grande partie de ces métastables diffuse sur les surfaces des diélectriques et induit une émission secondaire d'électrons de la surface de la cathode, (2) deux métastables dans la décharge provoquent une ionisation Penning entre eux (Tableau 2.3). Ces deux phénomènes sont la source des électrons germes nécessaire au maintien de la stabilité de la décharge Townsend pour éviter qu'elle transite vers une décharge filamentaire.

Tableau 2.3 *L'ionisation Penning dans l'azote*

	Penning ionization	Reaction rate
R_8	$N_2(a'^1\Sigma_u^-) + N_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow N_4^+ + e$	$k_8 = 5 \times 10^{-11}$ cm^3 s^{-1}
R_9	$N_2(a'^1\Sigma_u^-) + N_2(a'^1\Sigma_u^-) \rightarrow N_4^+ + e$	$k_9 = 2 \times 10^{-10}$ cm^3 s^{-1}

En conséquence, la création et le maintien de la concentration de métastable de N_2 dans la décharge sont des paramètres clé pour obtenir l'APTD dans l'azote. Plusieurs facteurs peuvent venir réduire la concentration de ces métastables et ainsi influencer le régime de la décharge. Premièrement, il est primordial d'éviter la présence d'impuretés qui pourrait venir « quencher » la population des métastables entre les pulses de décharges. On retrouve au Tableau 2.4, les quantités maximales d'additifs ou d'impuretés tolérées par l'APTD dans l'azote, des valeurs plus grandes font transiter le plasma vers une FDBD. Par le fait même, la nature des diélectriques dans le réacteur peut avoir une influence puisque lors de la décharge, un phénomène de décapage des surfaces libère des atomes dans la décharge. L'oxygène et l'hydrogène atomique sont de bons « quenchers » des métastables de N_2 (Tableau 2.5), mais le taux de « quenching » par l'hydrogène est un ordre de grandeur plus élevée que par l'oxygène. Il résulte que la densité des métastables N_2 devrait être plus grande dans une décharge entre des plaques d'alumine (production de O) que dans le cas entre des films de polymères (production de H).

Tableau 2.4: *Concentration critique des contaminants pour la transition [1]*

Contaminant	Concentration critique (ppm)	Références
O_2	≈ 500	[56,57]
H_2	≈ 2500	[56]
NH_3	≈ 100	[54]

Tableau 2.5 *Mécanisme de « quenching » de l'état métastable de l'azote N_2 ($A^3\Sigma_u^+$)*

	N_2 metastable quenching	Reaction rate
R_6	$O(^3P) + N_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow O(^1S + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$k_6 = 2.1 \times 10^{-11}$ cm^3 s^{-1}
R_{10}	$N_2(A^3\Sigma_u^+) + H \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+) + H^*$	$k_{10} = 2.1 \times 10^{-10}$ cm^3 s^{-1}

Il est également très important de maintenir un flux de gaz laminaire entre les deux électrodes car cela permet de maintenir la concentration de « quenchers » relativement basse. En effet, comme on peut le voir à la figure 2.13, l'absence de flux de gaz amène les contaminants qui ont été arrachés des surfaces à s'accumuler uniformément dans la zone de décharge en trop grande concentration et empêchent la génération d'une décharge luminescente. Le flux de gaz

laminaire implique que chaque particule se déplace dans une direction parallèle à toutes les autres particules et que les différentes couches de gaz ne se mélangent pas entre elles. Ainsi, les métastables de N_2 sont créés dans tout le volume de la décharge tandis que les contaminants sont principalement produits et maintenus près des surfaces et éjectés hors de la zone de la décharge. Cela diminue les probabilités qu'un métastable de N_2 et un « quencher » se rencontrent, permettant le maintien de la décharge luminescente.

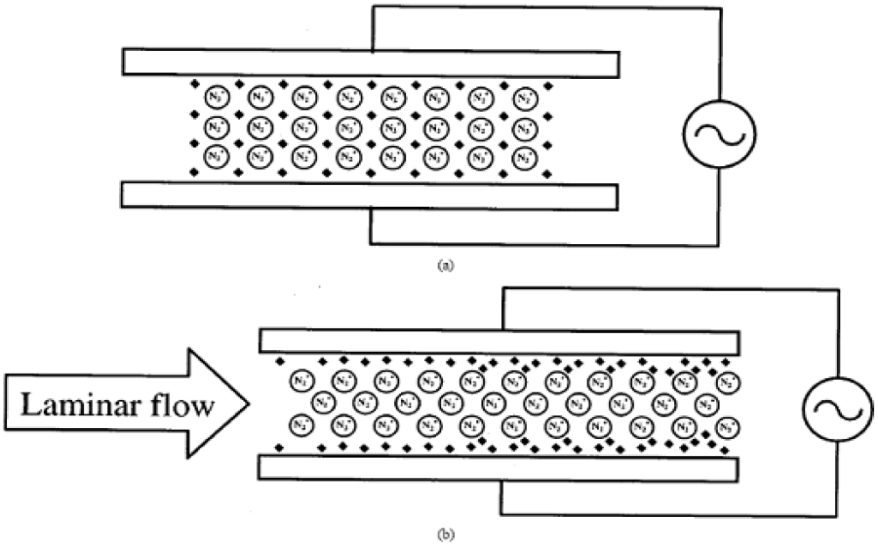


Figure 2.13: *Représentation schématique de la localisation des métastables (N_2^+) et des «quenchers » (♦) dans l'espace inter électrodes (a) sans flux de gaz et (b) avec un flux laminaire [1]*

4.3. Torche radiofréquencée [13]

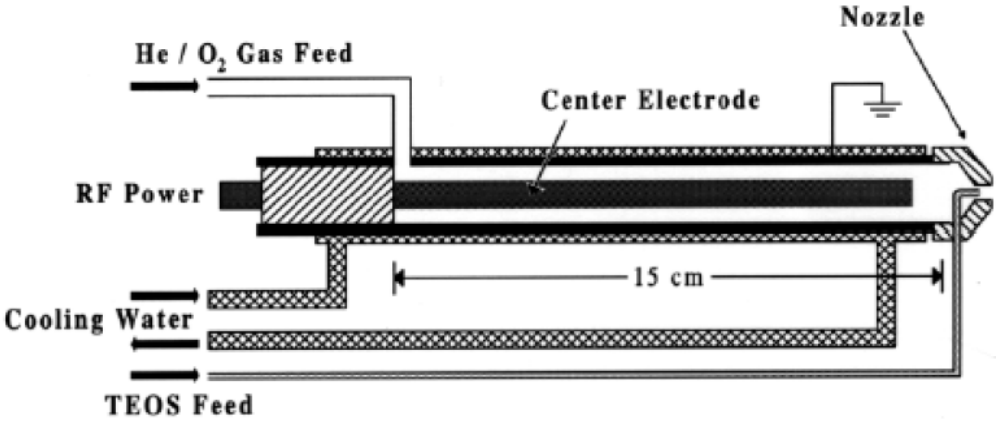


Figure 2.14: *Torche radiofréquencée utilisée pour un dépôt [13].*

La Figure 2.14 présente la torche à plasma atmosphérique (ou APPJ pour « Atmospheric Pressure Plasma Jet ») RF (radiofréquencée, fonctionnant à une fréquence de 13.56 MHz) développée par l'Université de Californie à Los Angeles et fonctionnant à faible puissance (entre 4 et 500 W) [1, 2, 15]. Le gaz passe dans une zone annulaire comprise entre deux électrodes cylindriques coaxiales en acier inoxydable. L'électrode extérieure forme une chambre conductrice dont l'une des extrémités est bouchée. La décharge du gaz est obtenue en appliquant une tension (comprise entre 100 et 250 V) à l'électrode intérieure. Celle-ci comprend de préférence des cannelures dont la largeur et la profondeur sont dans un rapport de 1 à 3. Ces cannelures permettent une augmentation de la densité du plasma en évitant la formation d'arcs. Contrairement aux décharges à barrière diélectrique, la torche à plasma à pression atmosphérique ne nécessite pas la présence d'un diélectrique. Le gaz sort de la torche par l'extrémité ouverte de la chambre conductrice à une vitesse de l'ordre de 12 m/s. Un précurseur gazeux (sur la Figure 2.14, du TEOS ou tétraéthoxysilane) peut être injecté dans le nez de la torche pour réaliser un dépôt. Pour cela, un substrat est placé dans le jet de plasma à une distance de 1 à 3 cm de la sortie de la torche.

Une autre torche à plasma atmosphérique radiofréquencée (AH-250D de Surfx® Technologies LLC, 27.12 MHz, Figure 2.15) a été utilisée à l'Université de Californie à Los Angeles (UCLA) dans le cadre de ce travail. Avec cette torche, le gaz de décharge est injecté en amont des électrodes. Le précurseur est quant à lui injecté en post-décharge en aval des électrodes (Figure 2.16).

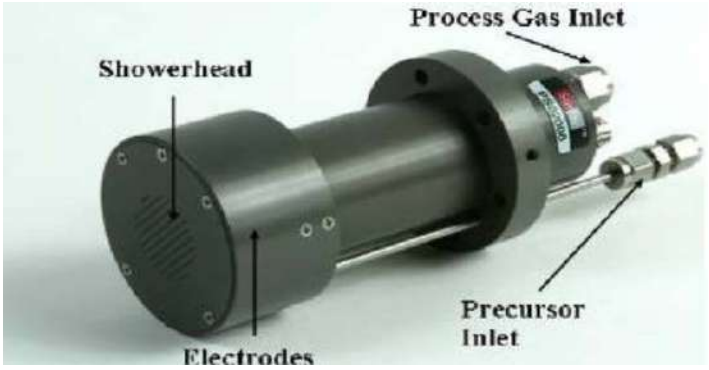


Figure 2.15: *Photo de la torche AH-250D de Surfx® Technologies LLC [13].*

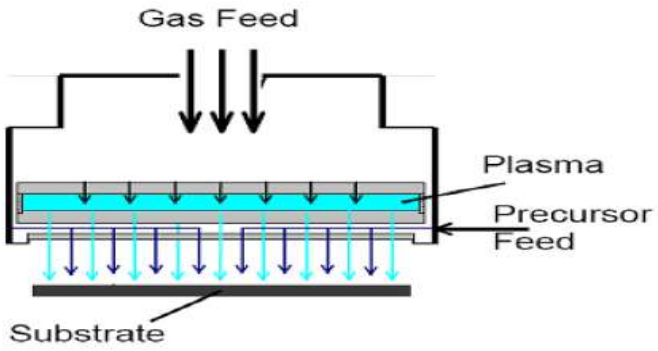


Figure 2.16: *Schéma de la torche AH-250D de Surfx® Technologies LLC [13]*

4.4. Torche DBD [13]

La torche à plasma Plasmabrush® PB1 de Reinhausen Plasma (Figure 2.17) utilisée au CRM est une torche DBD [17, 18]. Elle est un mélange de la barrière diélectrique et de la torche radiofréquencée. Elle possède une cathode (numéro 2 sur la Figure 2.17) sous forme d'aiguille à laquelle la tension est appliquée. L'anode (numéro 3 sur la Figure 2.17) est mise à la terre. Ces deux électrodes sont en tungstène. Un tube diélectrique en alumine (numéro 1 sur la Figure 2.17) sépare la cathode de l'anode. Cette torche fonctionne pour des tensions appliquées comprises entre 1 et 7 kV et à une fréquence comprise entre 18 et 25 kHz. La tension peut être imposée par l'utilisateur. Des valeurs de cette tension sont conseillées dans le mode d'emploi de l'équipement de Reinhausen Plasma [19] en fonction de la nature et du débit du gaz de décharge (de 3.5 à 4.5 kV pour l'azote ; de 2 à 4.5 kV pour l'argon). Par contre, la fréquence s'adapte automatiquement en fonction de la tension et l'utilisateur ne peut pas la modifier. Elle est plus élevée pour des tensions plus faibles.

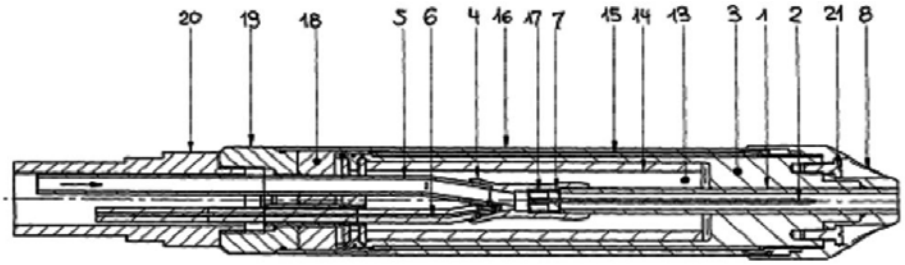


Figure 2.17: *Schéma de la torche Plasmabrush® PB1 de Reinhausen Plasma [13]*

4.5. La décharge glissante de type « Glidarc »[14]

La décharge glissante de type « Glidarc » (figure 2.18) apparaît entre deux électrodes divergentes lorsque le générateur électrique utilisé permet l'amorçage par claquage à l'endroit où l'espace inter-électrodes est le plus faible. La décharge engendrée au niveau de l'espace d'amorçage est alors soufflée par le gaz à traiter, ce qui provoque le déplacement de la colonne ionisée et un échange convectif qui la refroidit. La colonne ionisée a alors l'aspect d'un fil de plasma qui glisse entre les électrodes. Lorsque la décharge devient trop longue, elle s'éteint et se réamorce au niveau de l'espace d'amorçage. Le courant est limité par l'alimentation, avec une intensité en général inférieure à un ampère afin d'éviter le passage au régime d'arc. Les réactions chimiques caractéristiques du procédé s'effectuent dans le fil de plasma ionisé et à sa périphérie. La température électronique est plus élevée que la température des particules lourdes du gaz, mais cette dernière peut atteindre des valeurs de 1000 K à 5000 K selon les procédés utilisés. Ces plasmas sont cependant considérés comme des plasmas « non thermiques ». Le champ électrique est beaucoup plus faible que celui intervenant dans les décharges à barrière diélectrique. L'augmentation sensible de la température du gaz rend la description des mécanismes physico-chimiques plus complexe, car les mécanismes collisionnels purement électroniques interviennent simultanément avec les mécanismes chimiques classiques.

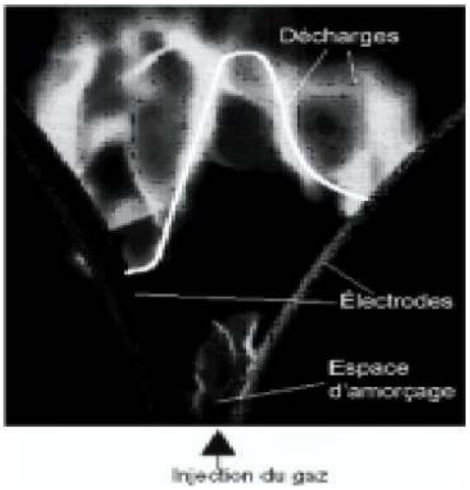


Figure 2.18: *Photographie des décharges dans un dispositif à décharges glissantes de type « GLIDARC » [14].*

4.6. Autres sources à plasma

Parmi les autres sources à plasma froid à pression atmosphérique, les plasmas micro-ondes sont fréquemment utilisés. Ces systèmes ne comportent pas d'électrodes. Des micro-ondes sont guidées le long du système et transmettent leur énergie aux électrons du plasma. Le plasma participe à leur propagation [13].

5. Plasma à couplage capacitif

Un plasma à couplage capacitif (CCP) est l'un des types les plus courants de sources de plasma industriels. Plasma à couplage capacitif (CCP) est largement utilisé dans les afficheurs, la fabrication de dispositif microélectronique, la fabrication de nouveaux matériaux, les industries de photovoltaïques pour déposer des couches de nano-échelle de films mince set dans l'industrie des semiconducteurs pour déposer des films diélectriques sur des tranches de semi-conducteurs. Une configuration typique CCP est indiquée dans la figure 2.19, [23, 26, 27, 28].

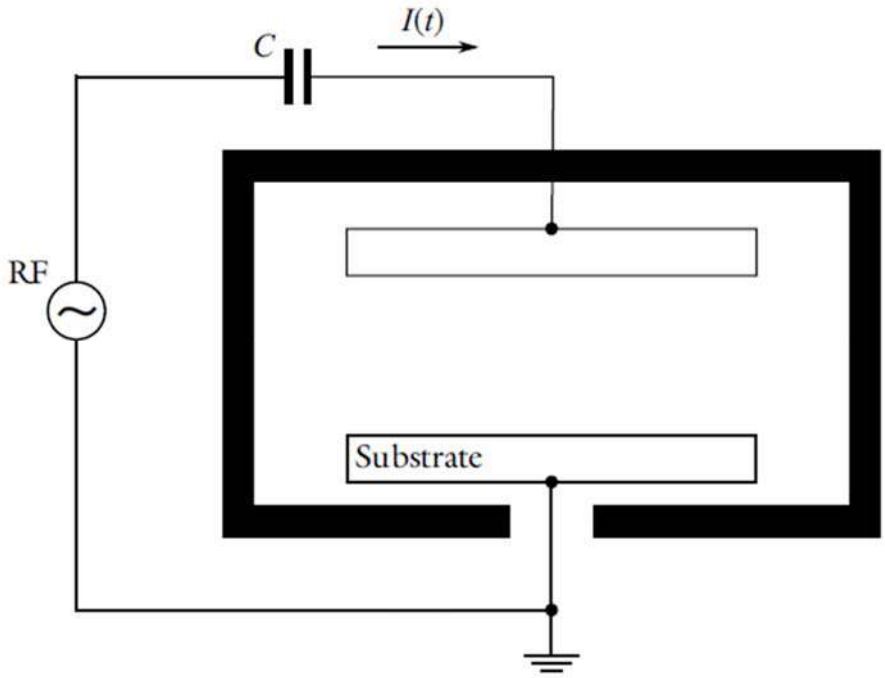


Figure 2.19: *Schémas de principe des réacteurs de plasma à couplage capacitif*

Contrairement à une décharge à courant continu, les électrodes sont enrobées dans un matériau diélectrique, qui se charge en raison de l'accumulation de charges positives ou négatives. En conduisant les électrodes avec une tension sinusoïdale, généralement à des fréquences allant de 100 kHz à 100 MHz, la décharge peut se maintenir sans nécessiter l'émission

d'électrons secondaire. Ceci est parce que les électrons sont très légers, de sorte qu'ils répondent au champ électrique, presque instantanément. Ceci permet un transfert d'énergie à partir des champs pour les électrons, qui est responsable du maintien du plasma. Les ions sont beaucoup plus massive que les électrons, de sorte qu'ils répondent seulement à la moyenne dans le temps champ électrique. Le mécanisme de transfert de puissance des champs pour les électrons est un processus fortement non linéaire, se produisant à des fréquences autres que simplement deux fois la fréquence angulaire.

Des conditions de fonctionnement typiques pour les plasmas à couplage capacitif sont à l'origine de tensions 100-1000 V, des pressions de 2 à 200 Pa, la densité d'électrons dans la région de 10^{15}-10^{17} 1/m^3 et électroniques des températures de l'ordre de 2-20 eV. La fréquence de fonctionnement est typiquement 13,56 MHz, ce qui est l'une des fréquences réservés dans le monde pour les utilisations industrielles, scientifiques et médicales, [23].

6. Dépollution des effluents gazeux par plasma

L'évolution de la consommation d'énergie pose des problèmes fondamentaux car les activités industrielles produisent des rejets qui contiennent des produits nocifs. Les émissions d'effluents sont maintenant réglementées et les normes sont de plus en plus contraignantes pour les industriels. Les techniques classiques de dépollution ont permis de réduire avec succès les émissions nocives. Cependant, une nouvelle voie est apparue il y a quelques années : l'utilisation des plasmas « non thermiques » ou « froids ».

Les physiciens travaillent depuis longtemps sur les gaz ionisés qui sont appelés aussi des plasmas. Pour ioniser un gaz, on utilise une source électrique qui, grâce un apport d'énergie adapté, permet d'engendrer dans un gaz des électrons et des ions. Lorsqu'un gaz ionisé apparaît entre deux électrodes reliées à une alimentation électrique, on obtient, en fonction de l'énergie injectée, une décharge électrique (plasmas non thermiques) ou un arc électrique (plasma thermique). Un plasma est un milieu dans lequel les électrons et les ions sont animés d'une vitesse de dérive proportionnelle au champ électrique engendré par la source électrique qui fournit l'énergie nécessaire. Dans le cas des plasmas thermiques (arcs électriques), les températures associées aux électrons, aux ions et espèces neutres sont très voisines. Dans un plasma non thermique, la température électronique est beaucoup plus élevée que celle des particules lourdes (neutres et ions).

Les plasmas non thermiques et les arcs électriques sont des milieux à haute densité d'énergie, puisqu'il est possible « de casser » toute molécule si on l'injecte dans un plasma adapté. L'idée qui consiste à utiliser des plasmas pour « détruire » des molécules polluantes est apparue pratiquement avec cette science, mais elle ne s'est développée que récemment par suite de l'augmentation des rejets industriels et de la réglementation [15].

Classification des composés polluants atmosphériques en fonction de leur impact sur l'environnement, proposée par le Centre Interprofessionnel d'Étude de la Pollution Atmosphérique (CITEPA), des composés polluants atmosphériques peut être effectuée en fonction de leur impact sur l'environnement

1. Les substances relatives à l'acidification, l'eutrophisation et à la pollution photochimique : les oxydes de soufre SO_x, les oxydes d'azote NO_x, l'ammoniac NH_3, les composés organiques volatils non méthaniques COV_{NM} et l'oxyde de carbone CO.
2. Les composés relatifs à l'accroissement de l'effet de serre(les polluants de la classe 1 ne sont pas repris) : le dioxyde de carbone CO_2, le méthane CH_4, le protoxyde d'azote N_2O, l'hexafluorure de soufre SF_6, les hydrofluorocarbures HFC, les perfluorocarbures PFC.
3. Les métaux lourds et les métalloïdes : l'arsenic As, le cadmium Cd, le chrome Cr, le cuivre Cu, le mercure Hg, le nickel Ni, le plomb Pb, le sélénium Se, le zinc Zn.
4. Les produits relatifs à la contamination par les produits organiques persistants (POP) : les dioxines et furannes, les hydrocarbures aromatiques polycycliques HAP, les polychlorobiphényls PCB, l'hexachlorobenzène.
5. Les particules en suspension (poussières, aérosols liquides et solides). Il existe des classifications suivant les tailles du type PM10, PM2.5 et PM1.0 pour «Particule Matter» de tailles supérieures ou égales à 10 µm, 2.5 µm et 1.0 µm.

6.1. Les échelles de pollution d'air :

Comme l'air se déplace (à cause du vent), on distingue trois échelles de pollution :

- **L'échelle locale :** au voisinage des sources d'émission (quelques kilomètres)
- **L'échelle Régionale :** jusqu'à 1000 km des sources d'émissions : pluies acides (soufre et acide chlorhydrique), dégradation de la qualité des eaux.

- **L'échelle globale :** pollution de l'air au niveau planétaire : appauvrissement de la couche d'ozone, réchauffement climatique dû aux gaz à effets de serre (principalement CO_2) [15].

6.2. Gaz polluants issus des échappements - Santé et Environnement

Les concentrations des gaz à effet de serre ont dramatiquement augmenté avec la naissance de l'industrie [1, 18]. Les conséquences liées aux nouvelles teneurs dans notre atmosphère sont encore mal évaluées aujourd'hui. Les émissions de CO_2 à l'échappement d'un véhicule sont liées à sa consommation. Les catalyseurs et les filtres actuels ne sont pas capables de réduire le CO_2. La solution est d'abord de réduire les consommations et d'augmenter les rendements des moteurs. Avec cette solution, d'autres polluants moins présents mais bien plus nocifs que le CO_2 se sont joints aux préoccupations écologiques.

Les oxydes d'azote, oxydes de soufre, hydrocarbures, ozone et particules, affectent directement la santé. Ils sont reconnus comme de potentiels responsables de la diminution de l'espérance de vie pour les individus exposés. Les particules émises, principalement par les moteurs diesel jusqu'alors, augmentent le risque d'infarctus et de maladies cardio-vasculaires, provoquent des maladies des voies respiratoires et détériorent les fonctions pulmonaires [20]. Globalement, les polluants automobiles sont cancérigènes et il convient de limiter leurs émissions avec la plus grande efficacité directement à la source.

6.2.1. Oxydes de soufre

Le dioxyde de soufre, autrefois également appelé anhydride sulfureux, est un composé chimique de formule SO_2. Il s'agit d'un gaz incolore, dense et toxique, dont l'inhalation est fortement irritante. Il est libéré dans l'atmosphère terrestre par les volcans et par de nombreux procédés industriels, ainsi que par la combustion de certains charbons, pétroles et gaz naturels non désulfurés [21]. C'est le principal composant des pollutions "acides". Le SO_2 provient à plus de 85% de l'utilisation des combustibles contenant du soufre (fuel et charbon) [15].Le dioxyde de soufre, SO_2, est un gaz irritant. Il est généralement arrêté par les muqueuses. Dans certains cas, et pour certaines concentrations, il peut entraîner une gêne respiratoire, des bronchites ou même des maladies du cœur. Concernant les effets sur l'environnement, le SO_2 se transforme en acide sulfurique au contact de l'humidité de l'air et participe avec les NO_x au phénomène des pluies acides.

Lors des combustions, les impuretés soufrées contenues dans le carburant réagissent avec l'oxygène de l'air pour former du dioxyde de soufre (SO_2). Depuis 2005, la réglementation et les taxes ont poussé les pétroliers à diminuer la teneur en soufre des carburants (low-sulfur diesel). Aujourd'hui les émissions de dioxydes de soufre sont globalement en accord avec les réglementations de l'Union Européenne et française. Le dioxyde de soufre pose cependant encore quelques problèmes lorsqu'il rentre en réaction avec l'eau contenue dans le gaz d'échappement. La réaction est fortement favorisée par les catalyseurs d'oxydation actuels. Les sous-produits alors formés contaminent ou détériorent les filtres et les catalyseurs, les rendant inopérants [18].

6.2.2. Oxydes d'azotes

Le monoxyde d'azote (NO) et le dioxyde d'azote (NO_2) résultent de la combinaison de l'Azote et de l'Oxygène à haute température. Environ 95% de ces émissions sont dus à la combustion des combustibles fossiles (pétrole, charbon, gaz naturel). Le trafic routier en est la source principale (59%) [15].

Il existe différentes formes oxydées de l'azote. La plus simple est le monoxyde d'azote (NO) et l'état d'oxydation le plus élevé est le pentoxyde de diazote (N_2O_5). Le trioxyde de diazote (N_2O_3) et le tetraoxyde de diazote (N_2O_4) sont présents à des concentrations négligeables dans l'air et sont souvent ignorés. Le N_2O_4 est un dimère diamagnétique du dioxyde d'azote (NO_2) (molécule paramagnétique comme NO ou O_2). Le protoxyde d'azote (N_2O) est le 4^{éme} gaz le plus participatif à l'effet de serre après l'eau (H_2O, forme vapeur), le dioxyde de carbone (CO_2), et le méthane (CH_4). Le N_2O a une capacité de rétention thermique près de 300 fois supérieure à celle du CO_2.

Le NO est un gaz inodore et sans couleur, alors que le NO_2 est brun rougeâtre, et d'odeur discernable. Gaz irritants, ils pénètrent dans les plus fines ramifications des voies respiratoires, se combinent à l'hémoglobine comme le monoxyde de carbone, et provoquent une asphyxie interne. Les oxydes d'azotes sont des oxydants puissants et très toxiques même à de faibles concentrations. Outre la participation des NO_x pour la formation d'ozone, ils entrent dans la composition des pluies acides, des smogs (nuages de pollution) et contribuent à l'aggravation de l'effet de serre. 48% des NO_x sont émis par les transports.

Considérons les 2 formes de NO_x les plus présentes dans les gaz d'échappement et à l'origine de la formation des autres formes d'oxydes d'azotes : le monoxyde d'azote NO et le

dioxyde d'azote NO_2. Le NO se forme dans les combustions à haute température (moteurs à explosion, fours de cimenteries, incinération des déchets,etc.) et est issu de la seule combinaison des radicaux azote et oxygène, majoritairement présents dans l'air (comburant classique). Les oxydes d'azote sont formés, en majeur partie, lorsque la température maximale de flamme est atteinte. Près de 90% des NO_x sont émis sous la forme NO à la sortie d'un moteur. Au contact de l'air, le NO s'oxyde et se transforme en NO_2 suivant une constante de réaction plutôt lente, dépendant des conditions atmosphériques (rayonnement, humidité, température...).

Les réglementations imposent une mesure globale des NO_x, comprenant à la fois le NO et le NO_2, sans dissociation. L'utilisation de catalyseurs d'oxydation permet dans certains cas d'oxyder près de 70% du NO en NO_2. Mais le NO_2 aussi est un poison et c'est d'une importance majeure que de parvenir à la réduction complète des NO_x dans leur ensemble [18].

6.2.3. Composés organiques volatiles

La définition d'un COV par l'Union européenne : " Tout composé contenant au moins l'élément carbone et un ou plusieurs des éléments suivants : hydrogène, halogènes, oxygène, soufre, phosphore, silicium ou azote, à l'exception des oxydes de carbone et des carbonates et des bicarbonates inorganiques."

L'agence américaine de l'environnement (US EPA) propose une définition des COV différente par rapport à l'européenne ; un COV est défini comme : "Toutes substances carbonées (excepté le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, les acides carboniques, les carbures et carbonates métalliques et les carbonates d'ammonium) qui participent aux réactions photochimiques de l'atmosphère." [19].

Les composés organiques volatiles, COV, désignent une grande variété de substances gazeuses. Les hydrocarbures résiduels dans les échappements des véhicules y sont souvent associés. En plus des transports, ils sont issus des procédés industriels impliquant ou non l'utilisation de solvant (chimie, parachimie, colles, imprimerie, raffineries, production d'alcool, etc.). Les dangers occasionnés sont du même ordre que pour les NO_x ou SO_2, mais les taux d'émissions dans les transports sont beaucoup plus faibles [18].

6.2.4. Combustion d'hydrocarbures

La combustion est une réaction chimique exothermique. Elle se produit pour un mélange d'un carburant et d'un comburant. Lorsque la combustion est complète, il en résulte du dioxyde de carbone et de l'eau :

$$C_xH_y + \left(x + \frac{y}{4}\right) O_2 \rightarrow xCO_2 + \frac{y}{2} H_2O$$

Pour toute réaction chimique, on défini une constante de vitesse de réaction K_R :

$$K_R = AT^n \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \qquad (\text{II} - 2)$$

Avec A : constante
n : coefficient de température
T : température (K)
E_A : énergie d'activation (kJ/mol)
R : constante molaire des gaz (R = 8.31452 $J.K^{-1}.mol^{-1}$)

La figure 2.20 présente une suite possible de réactions entraînant la formation de suies dans un moteur à partir d'hydrocarbures. Les premiers produits de combustions formés sont CO, CO_2, H_2, H_2O et des espèces plus complexes issues des hydrocarbures imbrûlés. Une phase de formation de chaînes d'hydrocarbures polycycliques (HPC) précède la formation des particules. Les systèmes d'injection récents permettent d'homogénéiser la combustion en limitant les déséquilibres locaux. Il existe pourtant toujours une part d'hétérogénéité dans les chambres de combustion, ce qui se traduit par la coexistence de combustible non brûlé et d'oxygène dans la flamme [21, 22]. La combustion propre à base d'hydrocarbures n'existe pas. Les améliorations successives des moteurs depuis plus de 30 ans permettent aujourd'hui de rejeter certes moins de CO_2 et d'optimiser les rendements, mais ils émettent toujours trop de polluants.

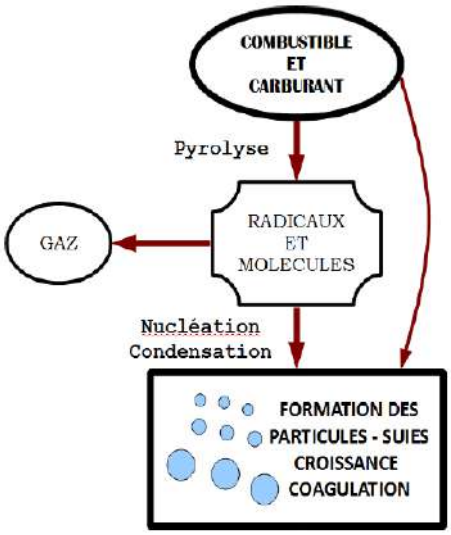


Figure 2.20: *Mécanisme simplifié de formation des suies [18].*

6.2.5. Particules

Les particules de poussières ont pour origine les différentes combustions (celle du gazole en particulier), et les industries. On peut citer les poussières issues de carrières et des cimenteries, ainsi que celles issues de l'usure des revêtements des routes et des pneus, et enfin, de l'érosion [15].

Vis-à-vis des problèmes de santé adjoints aux émissions polluantes, la taille et le poids, ou la masse volumique des particules, déterminent souvent leur devenir dans un organisme. Par convention, on appelle PM_{10} (Particulate Matter) les particules de diamètre moyen inférieur à 10 mm, $PM_{2.5}$ et PM_1 les particules fines et très fines de diamètre inférieur à 2, 5 mm et 1 mm respectivement. La santé et la taille des particules sont liées par l'inhalabilité et la toxicité des particules. Les particules les plus fines sont à priori les plus dangereuses puisque plus profondément fixées par les organes. Les grosses poussières, les cendres et les sables sont majoritairement arrêtés par les voies aériennes supérieures et rapidement rejetées par l'organisme. En revanche, les particules de diamètre inférieur à 2.5 mm viennent se fixer sur les plus profondes alvéoles et une partie est absorbée par l'organisme. On en déduit toute l'importance de pouvoir limiter les émissions de particules dans les gaz d'échappement.

La majorité des particules sont émises par les moteurs diesel. Mais les moteurs essence les plus récents utilisent aussi des systèmes d'injection directe et ne sont plus exempts de toute émission de particules. Le seul moyen actuel de limiter ces émissions de particules est l'installation de filtres. De plus en plus de véhicules actuels en sont équipés.

Afin d'optimiser le rendement des moteurs, il convient de réaliser la combustion en mélange pauvre, c'est à dire en excès d'air. L'avantage déjà évoqué est la réduction effective des émissions de CO_2 pour cet état de combustion. Cette technique comporte cependant des inconvénients, outre des émissions plus importantes de NO_x, des particules sont également produites. L'injection du carburant et les compressions créent des zones hétérogènes déficientes en oxygène et donc favorables à la formation de suies par pyrolyse des hydrocarbures. La Figure 2.21 montre une représentation d'une particule formée par coagulation de plusieurs polluants. Les filtres à particules sont indispensables si l'on souhaite limiter les émissions, mais combinés aux catalyseurs d'oxydation, des sous-produits de réactions peuvent les endommager.

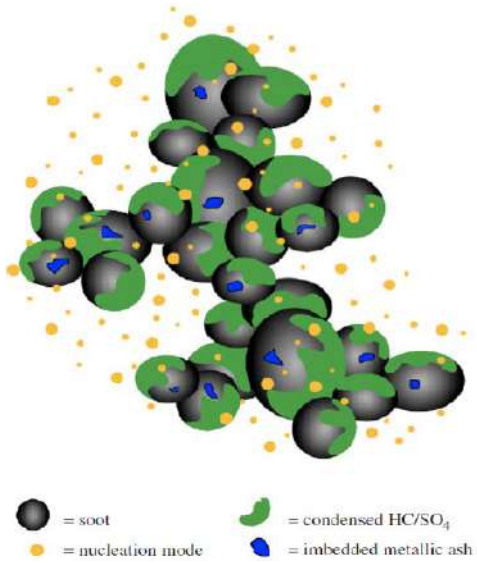


Figure 2.21: *Conception artistique d'une particule Diesel*

Les suies ne sont pas les seules particules émises. Des hydrocarbures lourds sont condensés et des résidus de minéraux présents dans l'huile et le combustible sont rejetés. Concernant l'optimisation du moteur, un choix doit être fait entre NO_x et particules. En fonction des paramètres du moteur, limiter les NO_x a pour effet d'augmenter les émissions de particules et inversement. Il faut trouver un compromis, sachant que les moteurs modernes fonctionnent en mélange pauvre, avec un rapport carburant sur air bien inférieur à 1, pour diminuer les HC imbrûlés, les CO/CO_2 et maximiser le rendement du moteur, mais avec l'effet néfaste de produire plus de particules fines et de NO_x, [18].

6.2.6. Ozone

L'ozone (de l'allemand ozon dérivé du grec ozô « exhaler une odeur »), ou trioxygène, est une molécule triatomique formée de trois atomes d'oxygène et donc de formule chimique O_3 [20].

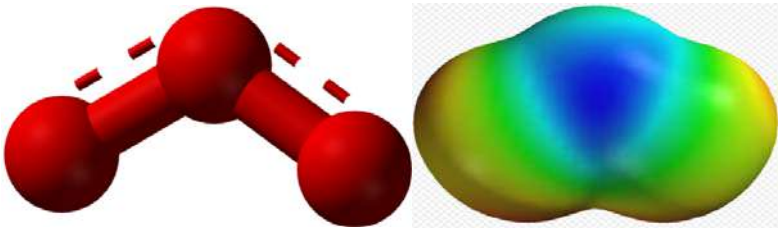


Figure 2.22: *La molécule d'ozone*

L'ozone, O_3, est un gaz toxique bleuâtre et instable, à l'odeur très reconnaissable. Dans la stratosphère, de 19 à 30 kilomètres au-dessus de la surface de la Terre il constitue la couche d'ozone. Suivant un procédé naturel, l'ozone filtre les rayons ultraviolets (UV) entrant dans l'atmosphère. En revanche, l'ozone présent dans les basses couches de l'atmosphère (troposphère) devient nocif ou toxique. Des dommages irréversibles sur les tissus de la région respiratoire et des poumons peuvent se produire si l'ozone est présent en quantité suffisamment élevée. La Figure 2.23 présente les mécanismes de production d'ozone à partir de la photodissociation du NO_2.

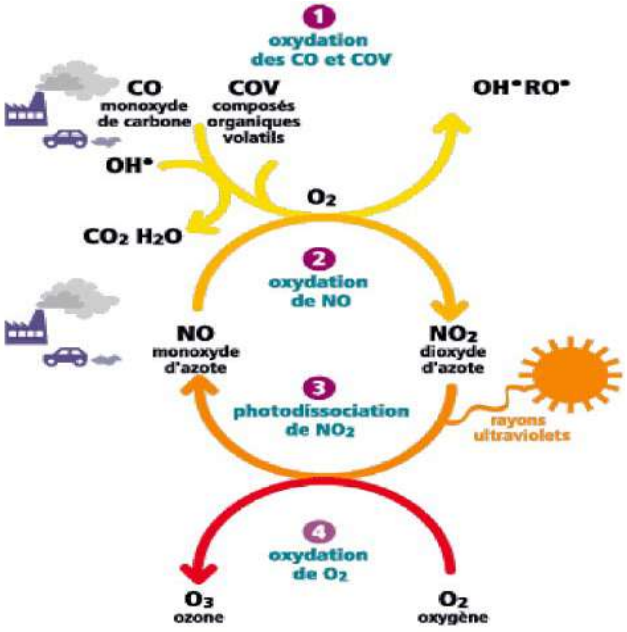


Figure 2.23: *Mécanisme simplifié de la formation de l'ozone dans l'atmosphère sous l'influence de la présence de NOx et de COV [18].*

6.2.7. Monoxyde de carbone

Le monoxyde de carbone, de formule CO, est un gaz à la fois incolore et inodore. C'est l'un des gaz les plus abondants à la sortie de la chambre de combustion des véhicules routiers. Le monoxyde de carbone provient des combustions incomplètes. Comme aucune combustion n'est complète à 100% en pratique, cela fait un paquet de sources. Il est émis en grande partie (59%) par le trafic routier, et par le chauffage des habitations (21%), mais aussi par les industries et l'agriculture. Le CO est un gaz asphyxiant qui se fixe à la place du dioxygène sur l'hémoglobine et provoque des intoxications. Quel que soit le combustible utilisé, il se forme en grande quantité lorsque la combustion est incomplète. En présence d'O_2, il s'oxyde facilement pour donner du CO_2, responsable majoritaire de l'accentuation rapide de l'effet de serre. Les émissions de CO sont faibles lorsque les combustions s'effectuent en mélange riche en O_2 et la totalité du CO est rejeté sous la forme CO_2. Les catalyseurs d'oxydation transforment très bien le CO en CO_2, mais cette efficacité est toute relative lorsque le fonctionnement est à basse température. Environ 80% du CO et des hydrocarbures (HC) sont émis lorsque le catalyseur n'est pas encore activé [15, 18].

Tableau 2.6: *Principales origines, effets sur la santé et impact sur l'environnement de divers polluants gazeux [17].*

Nature	Origine	Effets sur la santé	Impact sur l'environnement
Poussières - aérosols	Milieux naturels : sables, embruns, pollens, poussières volcaniques, érosion Procédés industriels	Altération de la fonction respiratoire avec des effets variés : — irritant (particules acides) ; — fibrosant (amiante, silice) ; — allergène (spores) ; — cancérigène ou mutagène (composés organiques ou radioactifs)	Transport et dispersion par les particules de composés toxiques (métaux lourds, hydrocarbures, bactéries...) Impact visuel
Métaux lourds	Procédés industriels à haute température, incinération	Toxicité reconnue	Toxicité et accumulation dans la chaîne alimentaire
Oxydes de soufre	Combustion de produits fossiles à teneur en soufre	Irritations pulmonaires	Acidification Corrosion des métaux Dégradation de la pierre
Oxydes d'azote : – NO, NO_2	Transports Combustion	Irritation des muqueuses, des yeux et des voies respiratoires Altération de la fonction respiratoire (NO_2 plus toxique que NO)	Acidification Corrosion des métaux Dégradation de la pierre Pollution photo-oxydante
– N_2O	Fabrication d'engrais		Contribution de N_2O à l'effet de serre
Oxydes de carbone : – CO	Combustion incomplète de produits fossiles Transports	Formation de carboxyhémoglobine dans le sang	
– CO_2	Combustion Oxydation aérobie	Pas d'effet aux teneurs atmosphériques usuelles	Effet de serre
Gaz acides et aérosols acides (HCl, HF, H_2SO_4, HNO_3)	Combustion Incinération	Irritation des muqueuses, des yeux et des voies respiratoires	Acidification
Composés organiques volatils (COV)	Combustion incomplète de produits pétroliers et des essences, solvants, peintures, vernis...	Toxicité : certains composés sont cancérigènes et/ou mutagènes	Dérègle le cycle de Chapman et produit de l'ozone Effet de serre
Ozone (O_3)	Dérèglement du cycle de Chapman par les COV	Toxique Problèmes pour les voies respiratoires Oxydant	Oxydation Acidification Corrosion
Molécules odorantes	Fermentation Oxydation anaérobie Émissions industrielles Solvants	Nuisances olfactives Pas de toxicité avérée à ces concentrations	
Polluants organiques persistants (POP)	Combustion de produits fossiles Incinération Procédés industriels à hautes températures	Effets variés Risques cancérigènes et/ou mutagènes Affections dermatologiques Effets immunologiques	Effet de serre Destruction de l'ozone stratosphérique Accumulation dans la chaîne alimentaire

6.3. Systèmes de mesures réglementées des polluants

Les systèmes de mesures des différents polluants ont été normalisés [15] pour le respect des réglementations européennes, américaines, japonaises, etc.

- **HC :** Mesure par ionisation de flamme. Création d'un courant par ionisation des chaines carbonées dans une flamme d'hydrogène.
- **CO et CO_2 :** Mesure de l'absorption dans l'infrarouge. Une partie du rayonnement est absorbée par chacune des molécules avec un pic de réactivité en fonction de la longueur d'onde utilisée.
- **NO_x :** Mesure par chimiluminescence. L'ozone est un gaz oxydant qui va faire réagir les molécules de NO_x en l'excitant. La désexcitation et le retour à un état plus stable des molécules de NO_x sont naturellement accompagnés d'une émission lumineuse à une longueur d'onde caractéristique de l'espèce et proportionnellement à la concentration.
- **particules :** Avec l'apparition des nouvelles normes européennes, la masse et la quantité de particules sont mesurées. Des filtres de différentes tailles collectent les particules pour effectuer un triage et une pesée.

6.4. Techniques pour la dépollution des gaz

Les principales techniques dites classiques de dépollution des rejets gazeux sont :

- **La filtration:** Dans ce cas, l'interposition d'une membrane semi-perméable permet la séparation des particules solides ou liquides contenues dans le gaz. Elle est la base de toute séparation dans le prétraitement des effluents gazeux.
- **L'adsorption:** Cette propriété physique permet aux produits gazeux à éliminer d'être transférés à la surface d'un adsorbant. Elle peut être réversible ce qui permet la régénération de l'adsorbant.
- **L'absorption:** Cette méthode utilise un substrat qui retient les substances à éliminer. On parle de « lavage du gaz » les polluants gazeux pénètrent dans une phase liquide et y restent piégés.
- **Le piégeage cryogénique:** Dans ce cas, la condensation partielle à basse température (inférieure à 200°K) permet de séparer certains constituants.

- **La combustion:** Elle est principalement utilisée pour la dépollution de fumées contenant des hydrocarbures. Ces derniers sont transformés en éléments inertes non polluants par oxydation à chaud entre 700 et 900° C.

6.4.1. Techniques de dépollution par plasmas

Les techniques de dépollution par plasmas sont divisées en deux groupes. Le premier groupe utilise des plasmas thermiques (torche à plasma ou arc électrique) pour faire monter la température du gaz (500 à 1200K) et favoriser ainsi certaines réactions de réduction. Le second groupe utilise des plasmas non thermiques (ou hors équilibre) pour ensemencer le gaz en espèces excitées et radicalaires et ainsi initier une cinétique chimique de transformation des polluants. Les techniques nécessitant des températures de gaz élevées sont :

- **La Réduction Catalytique Sélective** (SCR) qui se base sur l'injection d'ammoniac (NH_3) et sur la réduction de NO en azote (N_2) en présence d'un catalyseur.
- **La Réduction Non Catalytique Sélective** SNCR ou « Thermal DeNOX ») qui n'utilise pas de catalyseur mais requiert une température de gaz plus élevée et fonctionne grâce à l'ammoniac ou à des agents à base d'urée.
- **La Réduction Catalytique Non Sélective** (NSCR) disponible depuis 1945 et qui demande l'utilisation d'additifs d'hydrocarbures afin d'accomplir la réduction de NO, ceci en présence d'un catalyseur.
- **Le procédé RAPRENOx** qui fonctionne de la même manière que le procédé « Thermal DeNOx » mais qui implique l'injection de l'acide isocyanique comme additif.

Ces méthodes ne sont pas adaptées à l'élimination des effluents toxiques présents en quantité minoritaire dans des milieux gazeux occupant de grands volumes (ce qui est le cas des gaz d'échappement). En effet, ces techniques demandent le chauffage des molécules de manière non sélective : cela est coûteux énergétiquement et par conséquent financièrement. Plus récemment des projets basés sur la formation de plasmas froids non thermiques ont fait l'objet de recherche dans plusieurs pays. Ces techniques sont basées sur:

- **Le bombardement (ou irradiation) du gaz d'échappement par faisceau électronique.** Cette technique a été initiée dans les années 1970 par la société

japonaise EBARA puis elle s'est développée dans les années 1980 en Allemagne et aux Etats-Unis. Le procédé permet d'oxyder les NO_X et SO_2 en HNO_3 et HSO_4 ces derniers étant ensuite neutralisé par l'adjonction d'une base. Ils forment ainsi des résidus solides récupérés par des filtres mécaniques ou des précipitateurs électrostatiques et sont ensuite valorisés en tant que sels fertilisants.

- **Les décharges électriques hors équilibre**. Différents types de décharges électriques à la pression atmosphérique peuvent être utilisées comme les décharges couronne, les décharges à barrières diélectriques, les décharges de surface et les décharges glidarc.

Les décharges couronnes s'établissent dans un intervalle gazeux séparé par deux électrodes dissymétriques entre lesquelles s'établit un champ géométrique non uniforme. Des performances élevées de décomposition pour les oxydes d'azote et de soufre sont atteintes avec ce type de réacteur couplé ou non avec un catalyseur. Les décharges à barrières diélectriques sont réalisées dans un espace inter – électrodes de faible distance, isolé par la présence d'au moins un diélectrique sur l'une des électrodes métalliques (limitant ainsi le risque de passage à l'arc). Elles sont utilisées depuis 1857 par Siemens pour la formation d'ozone. Elles restent le principe de base pour la production industrielle de cette molécule utilisée pour le traitement des eaux de consommation. Les recherches en laboratoire montrent que ce type de réacteur est adapté à l'élimination de polluants oxydables Les décharges de surface sont de configuration plane ou cylindrique. Un diélectrique (céramique) sur lequel une décharge rampante se propage est incorporé entre les électrodes. L'électrode active est une grille placée en surface de la céramique et l'électrode de masse est un film métallique incorporée dans cette dernière. Ce type de réacteur à des propriétés similaires à celles rencontrées dans les décharges couronne.

Les décharges glidarc apparaissent dans des réacteurs constitués de deux électrodes divergentes. La décharge s'amorce au niveau du col des électrodes puis se propage le long de celle-ci du fait du flux de gaz à traiter. Les décharges obtenues sont intermédiaires entre les plasmas hors équilibre et les arcs électriques, la température du gaz étant de l'ordre de 4000°C. Ces techniques utilisant les plasmas non thermiques peuvent initier le même type de réduction chimique que les techniques dites « thermiques » sans toutefois élever la température du gaz et ont également le potentiel d'éliminer de façon simultanée différents types de polluants. De plus, elles sont adaptées au traitement de gaz d'échappement où les molécules toxiques sont en très faible concentration. La différence essentielle est que le processus de traitement est gouverné par

les énergies électroniques (de plusieurs milliers de degrés Kelvin) et non par la température du gaz (qui reste quasi inchangée d'où le nom de milieu hors équilibre thermique). D'un point de vue économique, l'avantage réside dans le fait que l'énergie apportée par l'alimentation électrique sert essentiellement à créer des électrons énergétiques. Cette énergie accumulée par les électrons dans le champ électrique est ensuite consommée lors des collisions électron – neutre sans chauffage inutile des neutres tout en créant des radicaux et des espèces excitées chimiquement actifs.

6.4.2. Dépollution par Décharge à barrière diélectrique

À la pression atmosphérique, un autre type de décharge est utilisé pour éviter le passage du streamer à l'arc électrique. Il s'agit de la décharge à barrière diélectrique (DBD). Cette décharge est créée par un système de deux électrodes parallèles ou concentriques entre lesquelles est disposée une plaque isolante, habituellement en céramique. Ce diélectrique permet d'éviter les transitions à l'arc électrique en limitant la densité de courant provenant des électrodes. Les décharges produites sont non thermiques. La propriété principale de la décharge à barrière diélectrique est qu'elle permet d'obtenir à basse température une chimie de haute température, et cela à pression atmosphérique. Dans le domaine de la dépollution d'effluent gazeux, les décharges à barrière diélectrique devraient permettre une destruction efficace de composés organiques volatils (COV) avec un rendement énergétique meilleur que par oxydation thermique. Une amélioration du traitement catalytique des pots d'échappement est également possible par oxydation du NO en NO_2 dans une décharge à barrière diélectrique.

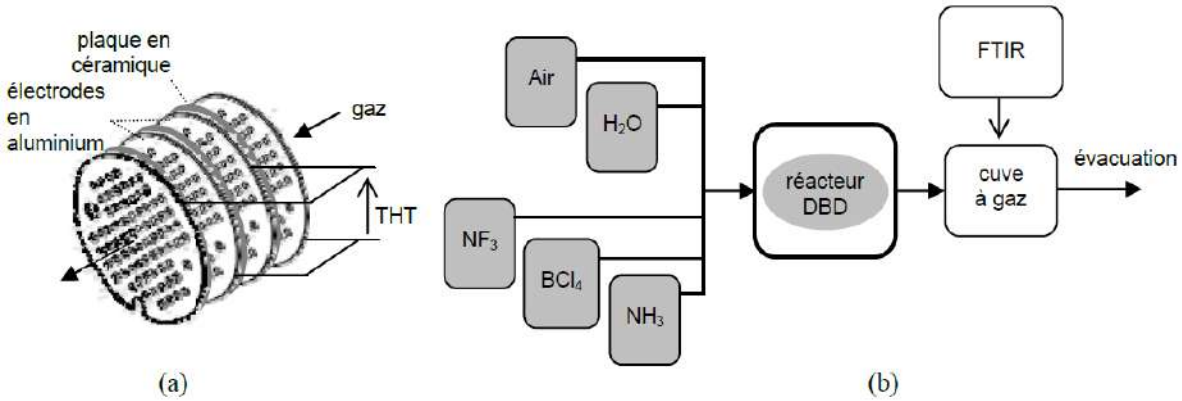


Figure 2.24: *(a) Disposition des électrodes et du diélectrique dans le réacteur, (b) Schéma du dispositif expérimental de traitement de gaz par DBD.*

Le dispositif expérimental à tester (figure 2.24) est constitué d'un ensemble de disques en aluminium percés de trous au centre de pointes, par lesquels passe le gaz. La haute tension

alternative (de l'ordre de 10 kV et de 20 à 40 kHz) est appliquée entre chaque disque consécutif. Le diélectrique est un disque d'alumine intercalé entre chacun des disques en aluminium. Il est percé de trous (diamètre : 1mm) avec le même motif que le disque placé face plane dans l'intervalle. Le gaz à traiter est introduit dans le réacteur en présence d'oxygène ou de vapeur d'eau. L'efficacité du traitement est évaluée en analysant par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) le gaz en sortie du réacteur de traitement.

L'étude préalable porte sur les possibilités de dissociation de la molécule à traiter, en présence d'oxygène ou d'humidité. À titre d'exemple, un des gaz à traiter dans ce projet était le trifluorure d'azote (NF_3). Le tableau ci-dessous regroupe les réactions chimiques attendues. L'énergie fournie au plasma doit permettre la conversion du NF_3 en N_xO_y, qui sont également des molécules polluantes mais avec un potentiel de réchauffement global beaucoup plus faible que celui du NF_3.

Tableau 2.7: *Réactions de NF_3 en présence d'oxygène ou d'humidité dans une DBD.*

$O + NF_2 \rightarrow NF + OF$	(1)	$H_2O \rightarrow O, H, OH$	(7)
$O + NF \rightarrow NO + F$	(2)	$OH + NF_2 \rightarrow NO + F + HF$	(8)
$O + OF \rightarrow O_2 + F$	(3)	$OH + NF \rightarrow NO + HF$	(9)
$NO + O \rightarrow NO_2$	(4)	$H + F \rightarrow HF$	(10)
$NO + N \rightarrow N_2O$	(5)		
$N_2 + O \rightarrow N_2O$	(6)		

Ces réactions nécessitent la présence d'O_2 dans le gaz injecté afin de fournir l'oxygène atomique. Les réactions finales (4), (5) et (6) n'impliquent pas directement le NF_3, mais nécessite une dissociation préalable du NF_3 par les réactions (1) et (2). De plus, en présence d'humidité, une seconde cinétique chimique est possible, par le biais des réactions (7) à (10). On voit apparaître un sous-produit stable, HF, qui peut être éliminé par un épurateur à eau. Deux paramètres important sont également à prendre en considération lors de la conception du réacteur. Le premier est la densité d'énergie E (en Joule par litre) fournie au réacteur par litre d'effluent gazeux passant dans celui-ci :

$$E = \frac{P}{d} \qquad (\mathrm{II}-3)$$

Où P est la puissance électrique et d est le débit du gaz, en litre par seconde.

Le deuxième rend compte de l'efficacité du traitement. Il s'agit du DRE (Destruction and Removal Efficiency) qui est le pourcentage de réduction de la concentration d'une espèce A.

$$DRE = \frac{[A]_{init} - [A]_{final}}{[A]_{init}} \times 100 \qquad (\text{II} - 4)$$

Où$[A]_{init}$ et $[A]_{final}$ sont respectivement les concentrations de l'espèce A avant et après traitement.

L'efficacité du traitement est mise en évidence par spectrométrie FTIR par comparaison des spectres avant et après allumage de la décharge. L'énergie fournie au plasma est évaluée par mesure du courant et de la tension du générateur par un oscilloscope.

L'étude montre une absence d'efficacité du traitement : les spectres du gaz à traiter dilué dans l'air avec ou sans la DBD sont identiques. En effet, la conception du réacteur pose plusieurs problèmes :

- L'isolation électrique est insuffisante et ne permet pas de monter en puissance.
- Le concept du réacteur était de forcer le passage du gaz à travers la décharge produite autour des points de crevage des électrodes. Cependant la décharge filamentaire ne peut apparaître simultanément que sur l'une des quatre pointes créées à chaque point de crevage. Ainsi, le flux gazeux traversant un point de crevage n'est pas encerclé par les décharges filamentaires.
- De plus, le diamètre mesuré d'une décharge filamentaire (environ 200 μm) est dix fois inférieur à la diagonale du trou (2 mm). Le passage du gaz dans les décharges filamentaires n'est donc pas assuré.

Il a été suggéré de valider le traitement des gaz utilisés dans l'industrie de la microélectronique par un réacteur de conception simple (structure coplanaire), dans un premier temps. La recherche de configurations d'électrodes permettant de meilleurs DRE et bilan énergétique intervenant dans un deuxième temps.

6.4.3. Dépollution par décharge couronne

La dépollution des effluents gazeux par plasmas froids ou non thermiques s'effectue par l'intermédiaire de décharges électriques. L'une des décharges la plus adaptée est la décharge couronne. Elle permet de traiter les gaz à pression atmosphérique, au sein même de leur conduit d'évacuation. Le traitement s'effectue soit en détruisant les espèces toxiques soit en les transformant en espèces moins nocives et/ou plus facilement traitables par d'autres techniques

de dépollution. Les espèces toxiques traitées peuvent être des oxydes d'azote et de soufre du type NO_X et SO_X ou des Composés Organiques Volatiles (COV). Des recherches sont également en cours pour estimer le potentiel de traitement des suies par des dispositifs hybrides couplant les décharges couronne avec des catalyseurs. Dans certains cas, le réacteur corona peut également servir de précipitateur électrostatique et piéger les poussières ou les particules lourdes.

Dans son principe, et comme nous l'avons déjà indiqué, la décharge couronne permet de créer des radicaux (espèces chimiques très réactives) qui vont réagir avec les espèces toxiques. A titre d'exemple, les COV sont fractionnés en espèces plus petites et moins nocives. Les oxydes seront transformés plutôt en acides puis neutralisés sous forme de sels solides.

- Pour les COV : $C_XH_YO_Z$ + radicaux → n CO_2 + m H_2O
- Pour oxydes : oxyde + radicaux → acide

  acide + base → sel

7. Application de plasma non thermique pour traitement de l'air

La qualité de l'air que nous respirons a toujours été une préoccupation importante aussi bien d'un point de vue sanitaire que pour le confort de vie. D'un point de vue historique, les « beaux quartiers » se sont toujours développés au vent des villes afin de bénéficier de « l'air pur » de la campagne. De même, il était recommandé pour les convalescents, voire pour les malades (tuberculose, par exemple), des séjours en montagne (sanatorium) ou au bord de la mer. Ces associations entre santé et qualité présumée de l'air n'étaient pas réellement basées sur des données scientifiques précises, mais plutôt sur un empirisme associant souvent à l'odeur et à la poussière un rôle pathogène.

Le développement des sciences analytiques a permis de quantifier la notion d'air pollué et d'identifier la présence de composés toxiques dans l'air, en relation avec des études épidémiologiques montrant les effets pathogènes de ces composés, ce qui a conduit à l'édiction de normes régissant les émissions de ces composés toxiques et, par voie de conséquence, à développer des méthodes de traitement de l'air afin de les éliminer.

Actuellement, il convient de distinguer les effluents destinés à être rejetés à l'extérieur (effluents industriels) et le traitement de l'air intérieur (air provenant directement de l'extérieur et éventuellement pollué ou air recyclé) en raison, d'une part, des concentrations à traiter (plus élevées dans le cas d'effluents industriels) et, d'autre part, des normes qui sont plus contraignantes pour l'air intérieur.

En ce qui concerne les effluents industriels, la nature des polluants (composés organiques volatils – COV – éventuellement chlorés et/ou soufrés, oxydes d'azote) va, bien sûr, dépendre

de l'activité industrielle concernée. En général, le nombre de polluants différents à traiter est peu important, ils sont bien identifiés ou facilement identifiables, mais le traitement correspond à un débit gazeux total important (de quelques milliers à plusieurs centaines de milliers de m^3/h). Ces polluants sont souvent associés à des aérosols solides (poussières, suies) ou liquides qu'il conviendra de traiter d'une manière spécifique.

Les procédés les plus couramment utilisés sont basés sur l'oxydation thermique à haute température (catalytique ou purement thermique) dans des unités fonctionnant en continu. Compte tenu des débits importants à traiter et de la température nécessaire à l'oxydation totale des COV, la dépense énergétique est importante mais peut être largement réduite par récupération de chaleur et si la concentration de COV à éliminer à traiter est suffisante pour assurer l'autonomie énergétique par utilisation de la chaleur provenant de l'exothermicité de la réaction d'oxydation totale des COV.

La concentration requise pour atteindre l'autothermie du procédé peut être réalisée par concentration des effluents ou, de manière plus astucieuse, par une captation judicieuse des émissions de polluants, avant qu'elles soient diluées dans l'air ambiant des ateliers.

Le traitement des oxydes d'azote (NO_x) concerne essentiellement les fumées de combustion et nécessite l'ajout d'un réducteur (urée, ammoniac ou hydrocarbure) afin de réduire les NO_x en N_2, mais ce réducteur doit être totalement éliminé avant rejet de l'effluent dans l'atmosphère. Il faut citer aussi les traitements biologiques, souvent très efficaces mais difficiles à contrôler et l'échange gaz-liquide (le plus souvent de l'eau), mais qui nécessite de traiter ultérieurement l'effluent liquide.

Le traitement de l'air intérieur (maisons, bureaux, trains, avions, bus…) peut sembler plus complexe en raison de la grande diversité de polluants potentiels et du très faible niveau de polluants résiduels requis [1]. Toutefois, les flux à traiter restent modestes (quelques centaines à quelques milliers de m^3/h), ce qui ne nécessite que des installations de petite taille pouvant éventuellement être embarquées.

La difficulté de ce type de traitement est d'utiliser un procédé efficace, peu sélectif, d'encombrement réduit et peu coûteux (en investissement, en énergie et en maintenance).

Les seuls procédés actuellement développé s sont basés sur l'adsorption (charbon actif) ou la photocatalyse (UV + TiO_2) : procédés « froids », ne nécessitant pas de chauffage de l'air à traiter. Le procédé par plasma non thermique, associé ou non à un catalyseur pourrait constituer une alternative à ces deux procédés mais bien que très prometteur (peu coûteux en énergie,

compact et « on-off ») il est encore largement au stade de la recherche ou du prédéveloppement industriel, peu de systèmes basés sur le plasma étant actuellement proposés sur le marché.

L'amélioration des traitements curatifs des effluents industriels relève plutôt de l'amélioration des procédés (limitation de l'utilisation de solvants, confinement des émissions, captation améliorée des émissions) avec un double but : efficacité et diminution de la consommation énergétique.

En revanche, peu de solutions satisfaisantes semblent exister pour les installations de petite dimension et pour l'air intérieur, qu'il soit domestique (maisons) ou public (transports, bureaux, lieux publiques). Néanmoins, un marché potentiel important devrait exister pour de petites installations, peu énergivores, transportables voire embarquées, sachant que les méfaits, à long terme, des polluants en faible concentration sont de plus en plus pris en compte.

7.1. Mise en œuvre d'un plasma non thermique

La formation d'un plasma résulte du transfert d'une certaine quantité d'énergie mécanique vers un gaz et peut être obtenue de différentes manières (micro-ondes, arc électrique avorté ou « soufflé », champ électrique intense…), mais la manière la plus simple à mettre en œuvre est la réalisation d'un champ électrique de forte intensité qui peut être obtenu en soumettant deux électrodes conductrices à une différence de potentiel électrique très importante. La difficulté est d'éviter le passage à l'arc électrique, car dans ce cas toute l'énergie est dissipée dans l'arc électrique et n'affecte alors qu'une petite portion de l'effluent à traiter. On y arrive soit en ne maintenant le champ électrique que pendant un temps très bref (de l'ordre de quelques dizaines de nanoseconde au maximum), soit grâce à une forte anisotropie spatiale du champ électrique obtenue en utilisant des électrodes de formes très différentes (pointe fine et plan ou fil fin et plan : on parlera alors de « décharge couronne » ou « corona »), soit en isolant à l'aide d'un matériau diélectrique l'une ou les deux électrodes (dans ce cas, on parlera de « décharge à barrière diélectrique » : DBD).

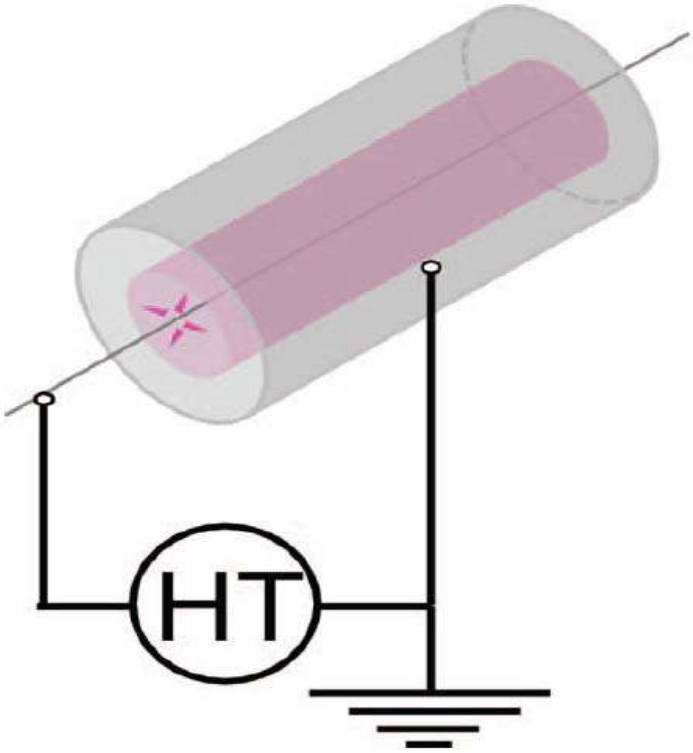


Figure 2.25 : *Schéma de principe d'un réacteur à décharge couronne (« corona »).*

La décharge couronne (« corona ») est obtenue entre deux électrodes de formes très différentes, l'une ayant un petit rayon de courbure (pointe ou fil), l'autre pouvant être assimilée à une électrode plane (grand rayon de courbure). Grâce à cette géométrie différente, le champ électrique obtenu est très anisotropique, son intensité étant beaucoup plus forte au voisinage de l'électrode de petit rayon de courbure, de telle sorte qu'il devient possible que le plasma initié au voisinage de cette électrode ne puisse pas s'étendre jusqu'à l'autre électrode en raison de l'affaiblissement du champ électrique et donc va rester confiné au voisinage immédiat de l'électrode de petit rayon de courbure. Un tel plasma peut être obtenu par application d'une tension électrique continue ou alternative entre les électrodes (figure 2.25).

La décharge à barrière diélectrique (DBD) nécessite la réalisation d'électrodes un peu plus compliquées par la présence d'un matériau diélectrique isolant entre les électrodes pouvant être au contact direct des électrodes, ou « flottant » dans l'espace inter électrodes (figure 2.26). La présence de ce matériau empêche la formation d'un arc électrique, mais de par sa position entre les électrodes va présenter en surface une charge électrique résultant du dépôt d'électrons ou d'ions positifs générés dès l'application de la différence de potentiel entre les électrodes et, de ce fait, va diminuer l'intensité du champ électrique initialement créé jusqu'à une valeur provoquant l'extinction du plasma. Le plasma ne pourra être présent à nouveau qu'après

l'élimination des charges de surface du diélectrique, soit par retour à zéro de la différence de potentiel entre les électrodes et élimination naturelle des charges (signal de tension pulsé), soit par inversion de la polarité entre les électrodes (signal de tension alternatif). Un tel système nécessite alors l'application d'une tension variable entre les électrodes, le plasma n'étant pas généré en continu mais sous forme de décharges ponctuelles dont la fréquence va dépendre de la fréquence du signal de tension, que celui-ci soit impulsionnel ou alternatif.

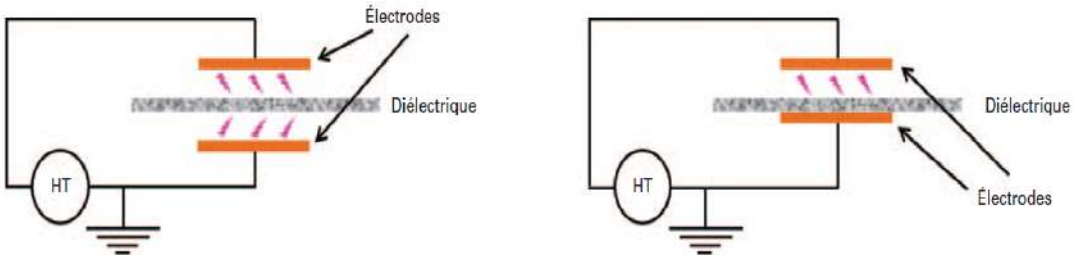


Figure 2.26: *Schémas de principe des réacteurs à décharge à barrière diélectrique (DBD) [11].*

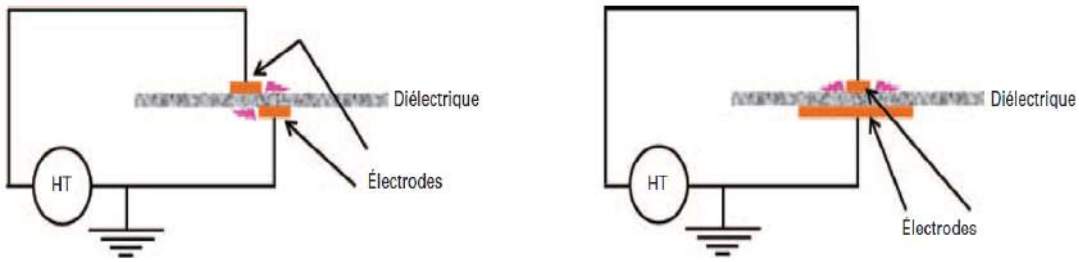


Figure 2.27: *Schémas de principe de la formation d'un plasma DBD de surface [11].*

Quel que soit le type de décharge réalisé (corona ou DBD), le plasma est de type volumique et occupe tout ou partie de l'espace compris entre les électrodes. Cette configuration peut sembler la plus favorable pour assurer la meilleure répartition du plasma au sein du gaz à traiter. Toutefois, la différence de potentiel entre les électrodes, nécessaire à l'établissement du plasma, croît avec la distance entre les électrodes afin d'y maintenir un champ électrique d'une valeur suffisante (environ 20 à 30 kV par cm), ce qui risque de devenir problématique pour des systèmes de taille industrielle.

Un moyen élégant de contourner cette contrainte réside dans la réalisation d'un plasma surfacique qui peut être obtenu lorsque les deux électrodes sont en contact direct avec le matériau diélectrique (figure 2.27). Le plasma se développe alors à la surface du diélectrique, la tension nécessaire à l'établissement du plasma ne dépendant que de la nature et de l'épaisseur du diélectrique, et cela quelle que soit la taille des électrodes. Cette configuration, bien qu'étant

moins favorable à un bon contact entre le gaz à traiter et le plasma évite d'avoir recours à des différences de potentiel entre électrodes trop élevées.

7.2. Description physico-chimique du plasma d'air à pression atmosphérique

Le plasma est initié par une avalanche électronique constituée d'électrons très énergétiques. Leur énergie peut dépasser 10 eV, ce qui correspond à une température thermodynamique supérieure à 100000 K (1eV ⇔11600K). Ces électrons « chauds » sont capables de transférer aux molécules du gaz une partie de leur énergie par des collisions inélastiques conduisant à la formation d'ions, d'espèces excitées, voire à briser certaines liaisons créant alors des espèces radicalaires très réactives qui, en se recombinant, peuvent aboutir à la formation d'espèces moléculaires ou non, stables ou métastables, alors que la température moyenne du gaz évolue peu.

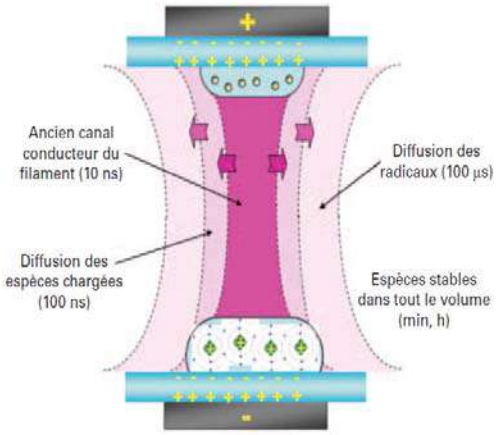


Figure 2.28: *Structure schématique d'un streamer [11].*

Dans le cas des plasmas à pression atmosphérique, la décharge n'est pas homogène dans l'ensemble du gaz, mais se présente sous la forme de nombreux filaments (couramment appelés « streamers »). Ceux-ci ont un diamètre de l'ordre d'une centaine de mm et se propagent très rapidement (≈10 ns) d'une électrode à l'autre, avec une vitesse de l'ordre de 10^7 à 10^8 cm/s. Ces filaments constituent des conduits par lesquels transitent les électrons et sont donc le lieu privilégié des réactions chimiques primaires du plasma à partir duquel les espèces formées par le plasma vont pouvoir diffuser dans l'ensemble du gaz (figure 2.28).

Dans le cas des décharges à barrière diélectrique, le dépôt d'électrons sur le diélectrique associé à l'électrode chargée positivement (ou d'ions positifs sur le diélectrique associé à l'électrode chargée négativement) va alors diminuer le champ électrique jusqu'à une valeur ne permettant plus la formation de plasma. Une nouvelle décharge ne pourra se produire qu'après

élimination de ces charges adsorbées, soit par annulation de la différence de potentiel entre les électrodes, soit par inversion de la polarité (tension alternative). La durée totale de ce processus n'excède pas une microseconde (10^{-6} s) limitant d'une part la formation d'espèces réactives, mais permettant d'autre part d'utiliser un signal de tension alternatif ou impulsionnel présentant une fréquence élevée.

Parallèlement à ces réactions chimiques, les espèces excitées vont rapidement retrouver leur état fondamental en émettant un rayonnement dans l'ultraviolet et le visible produisant une lueur bleue-violette caractéristique du plasma dans l'air (voir figure 2.29).

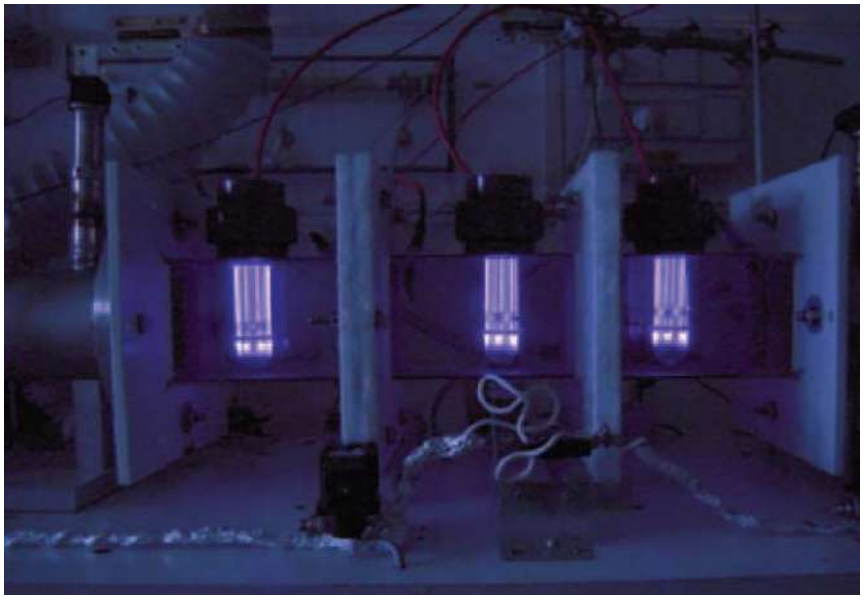


Figure 2.29 : *Photo montrant la réalisation de décharges à barrière diélectrique de surface.*

Dans le cas de l'air, les trois composants majoritaires sont l'azote, l'oxygène et la vapeur d'eau et vont conduire à la formation d'ions O_2^+, O_2^-, O^-, N_2^+, N^+ et de radicaux O^0, HO^0 …, qui par réaction soit avec les espèces majoritaires du gaz soit avec les autres molécules formeront des composés tels que :

- l'ozone (O_3) :

$$O_2 + O^0 + M \rightarrow O^3 + M$$

(Cette réaction nécessite la présence d'un tiers corps M qui peut être O_2 ou N_2, voire la paroi du réacteur et qui sert à absorber l'énergie dégagée par la formation d'ozone) ;

- Les oxydes d'azote (N_2O, NO, NO_2, N_2O_5) ;

- Les produits résultant de l'oxydation des molécules organiques à éliminer et pouvant aller jusqu'aux oxydes de carbone (CO et CO_2).

La grande réactivité des espèces générées par le plasma implique qu'elles n'auront qu'une durée de vie très limitée et qu'en sortie du système de traitement par plasma, seules les espèces métastables ou stables seront présentes (ozone, oxydes d'azote et produits des réactions chimiques s'étant déroulées dans le plasma). Néanmoins ce sont ces espèces radicalaires très réactives qui vont être à la base de la destruction des COV présents dans l'air par oxydation directe [11].

7.3. Conversion des polluants par le plasma

Le système plasma qui est la partie réellement active du dispositif est constitué des électrodes et du générateur électrique haute tension. Quelle que soit la manière de réaliser le plasma (corona, décharge à barrière diélectrique, plasma de surface) l'efficacité globale du système en termes d'oxydation des polluants va étroitement dépendre de la quantité d'énergie qui est réellement injectée dans le plasma et du volume dans lequel elle est déposée, c'est-à -dire du débit gazeux circulant dans le réacteur plasma. Connaissant la puissance moyenne P (W ou J/s) utilisée par le plasma et le débit Q (en L/s), on définit une grandeur désignée par « énergie spécifique» ou « densité d'énergie », souvent notée Ed, qui est le rapport P/Q (en J/L ou quelquefois en W.h/m^3 : 1 W.h/m^3 = 3,6 J/L).

La concentration des polluants en sortie du réacteur plasma (et donc son efficacité) peut alors, en première approximation, s'exprimer simplement en fonction de la densité d'énergie et d'une constante b, caractéristique du réacteur et de la concentration initiale en polluant par :

$$\frac{C}{C_0} = e^{-\frac{E_d}{\beta}} \qquad (\mathrm{II}-5)$$

Avec C concentration des polluants en sortie de réacteur,
C_0 concentration des polluants en entrée de réacteur.

En introduisant le taux de conversion X (X=$\frac{C_0-C}{C_0}$), on obtient :

$$X = 1 - e^{-\frac{E_d}{\beta}} \qquad (\mathrm{II}-6)$$

Cette constante β peut être exprimée en fonction de la concentration du polluant en entrée de réacteur par une expression de la forme a.C_0 + b, a et b étant des constantes liées au réacteur.

Ce comportement typique du réacteur plasma conduit à observer une propriété plutôt inattendue qui se traduit par une augmentation de la conversion du polluant, à densité d'énergie constante, lorsque la concentration initiale du polluant diminue. Ce phénomène montre que le traitement d'effluents gazeux par plasma non thermique est particulièrement bien adapté au

traitement des odeurs et de l'air intérieur dans des conditions où les quantités de polluants sont faibles. Ce comportement résulte du fait que l'élimination de ces polluants provient d'une réaction quasi stœchiométrique entre les molécules de polluants et les espèces réactives générées par le plasma. A densité d'énergie constante, le nombre d'espèces réactives formées par le plasma étant constant, la conversion va donc dépendre directement de la concentration en molécules du polluant et, par conséquent, si celle-ci diminue, la conversion du polluant va augmenter. Ainsi, comme le montre la figure 2.30, le taux de conversion du 2-propanol, pour la même densité d'énergie passe de 26 % pour une concentration initiale de 40 ppm à 50 % lorsque la concentration initiale n'est que de 30 ppm.

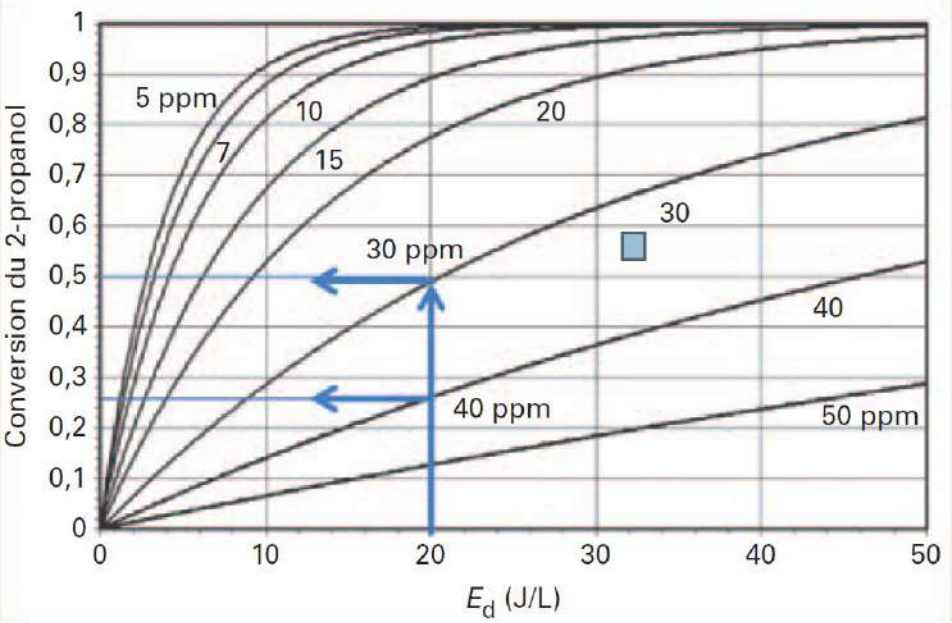


Figure 2.30: *Conversion du 2-propanol en fonction de la densité d'énergie E_d pour différentes valeurs de la concentration initiale en 2-propanol (de 5 à 50 ppm).*

Quelques exemples d'élimination de COV sont présentés dans le tableau 2.8. La variabilité importante des données reportées ici montre que la nature du plasma et le type de réacteur utilise influent de manière importante sur l'efficacité énergétique du procédé. De manière générale, l'efficacité énergétique, exprimée dans le tableau 2.8 en gramme de COV éliminé par kWh consommé dans le plasma, augmente avec la teneur initiale en COV et diminue lorsque le taux de conversion augmente, ce qui revient à dire que moins il y aura de molécules dans l'effluent à traiter, plus l'élimination d'une molécule nécessitera d'énergie.

Tableau 2.8: *Quelques exemples d'élimination de composés organiques volatifs (COV) par un plasma non thermique à température ambiante.*

Nature du COV	Teneur (ppm)	Type de plasma	Densité d'énergie (J/L)	Taux de conversion (%)	Efficacité énergétique (g/kWh)
Acétone	1 000	DBD surface	660	65	8,6
			384	50	11,3
			192	30	13,6
	200	DBD	180	22	2,1
	1	Corona	288	98	0,03
	5		375	92	0,11
Éthanethiol	77	Corona	81,4	95,6	8,4
	41		65,1	93,1	5,5
2-propanol	100	DBD	160	62	3,5
	5	DBD	4	63	7,1
	15		6	52	11,7
	9		19	96	4,1
	15			85	6,0
	50	DBD	50	29	2,6
2-heptanone	180	DBD	200	25	3,8
Benzène	200	DBD	180	31	4,0
Toluène	240	DBD	172	36	6,9
	250	DBD	195	85	15,0
	5	Corona	200	95	0,33
	200			9	1,2
			400	17	1,2
	50	DBD	61	17	1,2
m-xylène	200	DBD	180	73	12,9

7.4. Plasma et catalyseur

La présence d'ozone et d'oxydes d'azote dans les effluents sortant des systèmes de traitement d'air par plasma non thermique constituent le plus grand inconvénient de cette technologie, qui va nécessiter un posttraitement permettant d'éliminer ces sous-produits toxiques et plus particulièrement l'ozone dont la concentration en sortie peut dépasser 100 ppm(v) (soit 0,2 g/m3). Pour mémoire, la réglementation du travail en France impose une concentration inférieure à 0,2 ppm(v) pour une exposition courte (VLE) et 0,1 ppm(v) pour une exposition de 8 h (VME), alors que l'Europe préconise une valeur limite inférieure à 0,055 ppm(v).

En pratique, l'ozone se décompose très rapidement à température ambiante sur un catalyseur solide qui peut être à base de charbon actif, de zéolithe ou d'oxyde de manganèse (MnO_2). La présence d'ozone est l'inconvénient majeur des systèmes utilisant un plasma non thermique pour traiter de l'air par oxydation complète des composés organiques volatils responsables de la pollution ou de l'odeur. Dans certains cas, cette présence d'ozone peut s'avérer être un atout car il existe des catalyseurs capables de décomposer l'ozone tout en permettant

l'utilisation de cet oxydant puissant pour améliorer l'élimination des polluants résiduels après le traitement plasma. Cette possibilité est d'ailleurs plus ou moins utilisée dans tous les appareils commerciaux destinés à traiter l'air intérieur.

Afin d'augmenter l'efficacité du traitement par plasma et d'utiliser de manière judicieuse les espèces métastables issues du plasma, un catalyseur peut être placé directement dans la zone ou le plasma est généré et/ou en aval de celle-ci. Quelle que soit la localisation du catalyseur, son rôle est en premier lieu d'adsorber les composés à éliminer, ce qui va augmenter localement leur concentration et donc va faciliter leur réaction avec les espèces générées par le plasma. Celles-ci seront des radicaux et des espèces métastables si le catalyseur est dans le plasma et uniquement des espèces métastables si celui-ci est en aval du plasma.

Le tableau 2.9 présente quelques exemples d'élimination de composés organiques volatils par l'association d'un plasma non thermique et d'un catalyseur, celui-ci pouvant être localisé dans le plasma (IP) ou en aval du plasma (PP). Une comparaison avec les donnes du tableau 2.9 montre que l'efficacité énergétique est largement améliorée en présence d'un catalyseur qui est très souvent à base d'oxyde de manganèse. D'un point de vue pratique, il est plus facile de positionner le catalyseur en aval du plasma dissociant ainsi la partie où les réactions chimiques se produisent de manière homogène et la partie ou les réactions se déroulent à la surface du catalyseur. C'est cette configuration qui est la plus largement utilisée dans les systèmes commerciaux. Toutefois, la présence d'un catalyseur au sein du plasma semble, dans certains cas, pouvoir créer un effet de synergie bien que ce point reste encore obscur, les raisons de l'augmentation de l'efficacité observée n'étant pas clairement élucidées.

La présence d'un catalyseur situé après le réacteur plasma permet d'améliorer l'efficacité du plasma par utilisation de l'ozone, formé par le plasma. L'ozone se comporte alors comme un agent d'oxydation en se décomposant sur un catalyseur tel que l'oxyde de manganèse MnO_2 en oxygène atomique (O) et dioxygène (O_2).

Tableau 2.9: *Quelques exemples d'élimination à température ambiante de composés organiques*

Nature du COV	Teneur (ppm)	Type plasma	Catalyseur*	Densité d'énergie (J/L)	Taux de conversion (%)	Efficacité énergétique (g/kWh)
Acétaldéhyde	1 000	DBD	γ-Al_2O_3 (IP)	1 200	73	4,0
2-propanol	500	Corona	MnO_2/Al_2O_3 (PP)	96	88	41,3
	250	DBD	MnOx (IP)	195	94	10,8
			CoOx (IP)		87	10,0
	5	DBD	MnO_2/CA (PP)	4	72	8,1
	15			10	75	10,1
				19	≈ 100	7,1
	50			50	91	8,2
Propane	500	Corona	MnO_2/Al_2O_3 (PP)	100	65	21,5
Benzène	105	DBD	MnO_2 (IP)	360	54	1,84
	100	DBD	TiO_2 (IP)	310	18	0,68
	60	DBD surface	Ag/TiO_2 (IP)	60	97	11,35
	110				55	11,8
	202				30	11,8
Toluène	100	DBD	Mn_2O_3 (IP)	400	46	1,6
		DBD	Mn_2O_3 (PP)		51	1,8
	0,5	Corona	TiO_2 (IP)	2,5	65	1,8
			TiO_2 (PP)		49	1,4
		Corona	Cu-MnO/TiO_2 (IP)	1,8	56	2,15
		Corona	Cu-MnO/TiO_2 (PP)		77,8	3,0
	250	DBD	MnOx (IP)	195	94	16,6
			CoOx (IP)		96	17,0
	240	DBD	MnO_2/Al_2O_3 (PP)	172	88	17,0
			MnO_2/CA** (PP)		99,7	19,2
	50	DBD	TiO_2/γ-Al_2O_3/Ni (IP)	61	20,5	2,3
			TiO_2/γ-Al_2O_3/Ni (PP)		28,5	3,2

* (IP) : catalyseur dans le plasma (*in-plasma*) ; (PP) : catalyseur en aval du plasma (*post-plasma*)
** CA : charbon actif

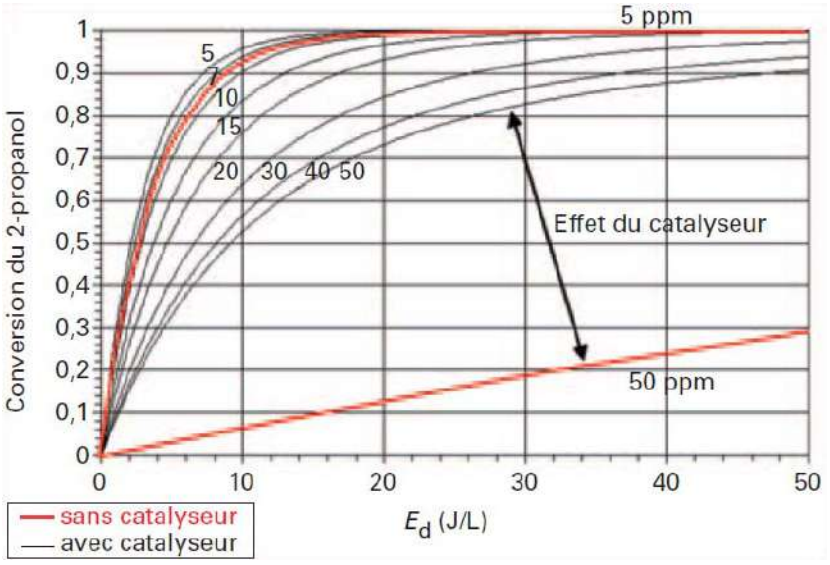


Figure 2.31: *Effet de la présence d'un catalyseur après le réacteur plasma sur la conversion du 2-propanol pour diverses valeurs de la concentration initiale en 2-propanol (5 à 50 ppm) dans l'air*

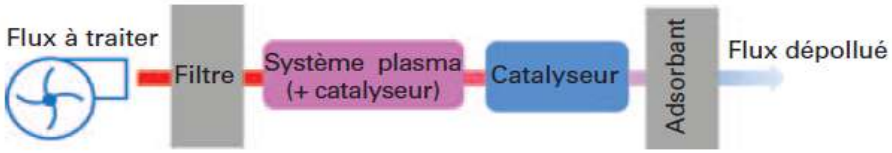


Figure 2.32: *Filière séquentielle d'un système de traitement d'air*

La figure 2.31 permet de se rendre compte de l'amélioration de la conversion par utilisation d'un catalyseur. L'amélioration observée est surtout sensible pour les concentrations initiales de polluant les plus fortes, ce qui provoque un resserrement des courbes conversion-densité d'énergie, limitant ainsi les écarts de conversion observés avec le plasma seul.

D'un point de vue purement énergétique, les données de la figure 2.31 permettent d'estimer la consommation électrique attendue. Ainsi, en présence d'un catalyseur l'élimination de 90 % de 5 ppm de 2-propanol dans l'air va nécessiter environ une densité d'énergie de 7 J/L, soit une puissance électrique de 200 W pour un débit d'air à traiter de 100 m^3/h, valeur particulièrement faible comparée aux autres modes de traitement.

D'une manière générale, un système de traitement de l'air sera donc constitué, dans le sens du flux gazeux, d'un filtre à particules destiné à éviter l'empoussièrement, du système plasma proprement dit, d'un catalyseur capable d'éliminer les sous-produits du plasma (essentiellement l'ozone) tout en les utilisant pour parfaire l'élimination des polluants visés et d'un système de ventilation permettant la circulation du flux gazeux. Un adsorbant (charbon actif, par exemple) peut être positionné en sortie afin de prévenir tout dérèglement du système (voir figure 2.32).

9. Conclusion

L'intérêt industriel du plasma artificiel se traduit par une grande variété d'applications, grâce à leurs propriétés spécifiques. Cette technique permet en effet de créer un plasma par un transfert d'énergie électron- gaz grâce à une source continue (DC), radiofréquence (RF) ou microonde (µO).

Dans ce chapitre, après avoir défini le plasma et son domaine d'application dans l'industrie, nous avons expliqué les techniques de génération d'un plasma froid à pression atmosphérique. Ensuite, dans le but de montrer l'intérêt du plasma froid dans le domaine d'environnement nous avons présenté quelques techniques utilisées dans les procédés de dépollution des effluents gazeux par plasma froid.

Chapitre 3.

Modélisation d'un Plasma RF et Résultats

1. Introduction

Les décharges radiofréquences à couplage capacitif sont utilisées comme sources d'espèces réactives créées à basse pression. Les propriétés physico-chimiques de ces plasmas sont utilisées dans des procédés de traitement de surface. Pour optimiser ces procédés, il est nécessaire de bien maîtriser les propriétés chimiques et électriques en fonction des différents paramètres opératoires à l'aide de modèles et d'études expérimentales.

Nous présentons dans ce chapitre les équations du modèle fluide où le plasma est assimilé à un fluide à plusieurs composants en interaction. La résolution d'un tel système dans les cas les plus généraux est fort complexe et passe souvent par une résolution numérique. Nous étudions quelques cas limités obtenus lorsque certains termes sont négligés et/ou en dimension réduits. Cette approche, où les approximations seront effectuées essentiellement sur l'équation de bilan de quantité de mouvement, permet de dégager plusieurs idées physiques importantes caractéristiques du comportement des plasmas.

2. Les différents modèles plasma

Pour la modélisation des plasmas il existe généralement trois modèles selon le type du plasma à étudier. Tous les modèles consistent essentiellement à résoudre une équation de transport couplée avec les équations de Maxwell.



- **Modèle Cinétique**

  L'approche cinétique consiste à résoudre la fonction de distribution des ions et des électrons dans un plasma, soit par résolution de l'équation de Boltzmann, ou par approximation en utilisant l'équation de Fokker-Planck. La fonction de distribution peut également être calculée en utilisant la méthode de Lagrange où les équations différentielles ordinaires. L'avantage de cette approche est qu'elle permet pour la fonction de distribution d'énergie des électrons à prendre une forme arbitraire dans l'espace de l'énergie et peut également montrer des effets qui ne sont pas capturés par des modèles fluides. Les inconvénients de ce modèle sont liés à la difficulté de la mise en œuvre de la chimie des plasmas et aussi au coût de calcul qui est élevé.

- **Modèle Hybride**

  Méthodes hybrides traitent certaines espèces du plasma comme étant un fluide et d'autres espèces comme plan cinétique. Habituellement, les électrons sont traités cinétiquement en résolvant l'équation de Fokker-Planck ou par utilisation de la méthode de Monte Carlo. Quant aux ions et autres espèces radicalaires sont calculés en utilisant un modèle de fluide. En ce sens, les méthodes hybrides offrent un compromis entre la fidélité de modèles cinétiques et la rapidité et la commodité de modèle fluide.

- **Modèle fluide**

  Le rapprochement Fluide décrit le plasma en termes de quantités macroscopiques en supposant une forme spécifique de la fonction de distribution et prenant des moments de vitesse de l'équation de Boltzmann. Cela se traduit par un ensemble d'équations aux dérivées partielles couplées qui peut être résolu par la méthode des éléments finis. Le module de plasma utilise l'approximation de fluide. Avantages de l'approximation fluide est qu'il est efficace pour résoudre les équations résultantes et simple de définir chimies plasmatiques arbitrairement complexes. Il est également facile d'associer la dynamique d'électrons à des champs électromagnétiques, qui sont également calculés en utilisant la méthode des éléments finis.

3. Définition du modèle de décharge à couplage capacitif

Un modèle fluide unidimensionnelle (1D) permettant de modéliser une décharge radiofréquence à couplage capacitif. La décharge RF est établie entre deux électrodes parallèles ayant un écart de 0,067m. Le schéma de ce réacteur est montré sur la figure 3.1 avec une électrode qui est reliée directement à la masse. L'autre électrode est reliée à un générateur RF à travers une capacité de blocage. Il se forme un plasma dans l'écart à condition que la tension de commande et la pression sont suffisamment élevées remplir. La fréquence d'entraînement dans ce modèle est de 13,56 MHz.

Ce modèle permet de calculer la densité du courant ionique, le taux d'ionisation, le taux d'excitation, la déposition de puissance électronique et les densités d'ions et d'électrons en fonction de la distance entre les électrodes pour différentes valeurs de pression respectivement 0,03torr, 0,1torr et 0.3torr.

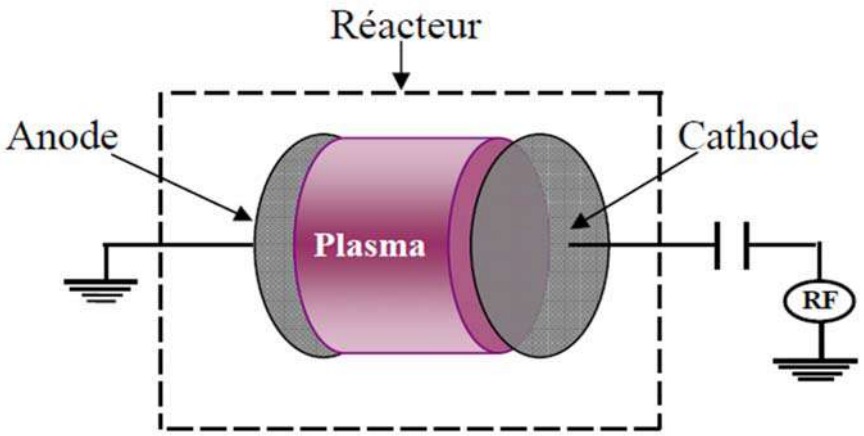


Figure 3.1:*Schéma d'un réacteur du plasma à couplage capacitif [25]*

3.1. Les équations du modèle

La densité des électrons et l'énergie moyenne des électrons sont calculées à partir des équations de continuité et de conservation de l'énergie suivantes :

$$\frac{\partial}{\partial t}(n_e) + \nabla \cdot [-n_e(\mu_e \bullet \mathbf{E}) - \mathbf{D_e} \bullet \nabla n_e] = R_e \qquad (\text{III} - 1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(n_\varepsilon) + \nabla \cdot [-n_\varepsilon(\mu_\varepsilon \bullet \mathbf{E}) - \mathbf{D_\varepsilon} \bullet \nabla n_\varepsilon] + \mathbf{E} \cdot \Gamma_e = R_\varepsilon \qquad (\text{III} - 2)$$

Avec :

- n_e : densité d'électron ($1/m^3$).
- Γ_e : Flux électronique.
- μ_e : la mobilité électronique (m^2/(V.s)).
- $\mathbf{E}$: le champ électrique (V/m).
- $\mathbf{D_e}$: la diffusivité électronique (m^2/s).
- n_ε : la densité d'énergie électronique ($1/m^3$).
- μ_ε : la mobilité d'énergie électronique (m^2/(V.s)).
- $\mathbf{D_\varepsilon}$: la diffusivité d'énergie électronique (m^2/s).
- R_e : la source d'électrons.
- R_ε : l'énergie perdue due aux collisions inélastiques.

La diffusivité électronique, la mobilité de l'énergie, et de la diffusivité de l'énergie sont calculées à partir de la mobilité des électrons en utilisant l'équation ci-après :

$$\mathbf{D}_e = \mu_e T_e \ ,\mu_\varepsilon = \left(\frac{5}{3}\right)\mu_e, \mathbf{D}_{\boldsymbol{\varepsilon}} = \mu_\varepsilon T_e \qquad (\text{III} - 3)$$

Les coefficients de sources dans les équations ci-dessus sont déterminés par la chimie du plasma par utilisation des coefficients de vitesse. Supposons qu'il y a ***M*** réactions qui contribuent à la croissance ou la décroissance de la densité d'électrons et ***P*** les collisions inélastiques électron-neutre. En général ***P*** >>***M***. pour le cas des coefficients de vitesse, le terme source d'électrons est donnée par la relation suivante :

$$R_e = \sum_{j=1}^{M} x_j \, k_j N_n n_e \qquad (\text{III} - 4)$$

Avec :

- x_j : la fraction molaire de l'espèce cible pour la réaction j.
- k_j : la constante de vitesse pour la réaction j (m^3/s).
- N_n: la densité de nombre total des neutres ($1/m^3$).

L'énergie électronique perdue est obtenue par la sommation de perte d'énergie de collision sur toutes les réactions :

$$R_\varepsilon = \sum_{j=1}^{P} x_j k_j N_n n_e \, \Delta\varepsilon_j \qquad (\text{III} - 5)$$

Avec :

- $\Delta\varepsilon_j$: la perte d'énergie par la réaction j (V).

Les constantes de vitesse peuvent être calculées à partir des données relatives aux sections efficaces par l'intégrale suivante :

$$k_k = \int_0^\infty \varepsilon \sigma_k(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \qquad (\text{III} - 6)$$

Avec :

- $\gamma = (2q/m_e)^{1/2}$ ($c^{1/2}/kg^{1/2}$)
- m_e: la masse de l'électron (kg).
- q : la charge de l'électron (s A).
- ε : énergie (V).
- σ_k : la section efficace de collision (m^2).
- f : la fonction de distribution énergétique des électrons.

Pour les espèces non-électrons, l'équation suivante est résolue pour la fraction massique de chaque espèce.

$$\rho \frac{\partial}{\partial t}(w_k) + \rho(\boldsymbol{u} \cdot \nabla) w_k = \nabla \cdot \boldsymbol{j}_k + R_{\boldsymbol{k}} \qquad (\text{III} - 7)$$

Avec :

- ρ : la densité du mélange (kg/m^3).
- w_k : la fraction massique des espèces kth.
- $\boldsymbol{u}$: le vecteur vitesse de masse moyenne de fluide.
- $\boldsymbol{j}_k$: le vecteur flux de diffusion.
- $R_{\boldsymbol{k}}$: l'expression de la vitesse pour les espèces *k*.

Pour calculée le champ électrostatique on utilise l'équation suivante :

$$-\nabla \cdot \varepsilon_0 \varepsilon_r \nabla V = \rho \qquad (\text{III} - 8)$$

Avec :

- ρ : La densité de charge d'espace (C/m^3).
- ε_0: la permittivité de vide (F/m).

- ε_r: la permittivité relative (F/m).
- V : le potentiel électrique (V).

La densité de charge d'espace est calculée automatiquement sur la base de la chimie du plasma spécifié dans le modèle en utilisant la formule suivante :

$$\rho = q\left(\sum_{k=1}^{N} Z_k\, n_k - n_e\right) \qquad (\text{III} - 9)$$

Avec :

- Z_k : le nombre de charge pour les espèces k.
- n_k : la densité de nombre d'espèces k.

En utilisant Réf. 22, le coefficient de diffusion des ions est définie par:

$$D = 0{,}10901(a\lambda^3)^{\frac{1}{2}} \qquad (\text{III} - 10)$$

Et la mobilité, μ donnée par :

$$\mu E = 0{,}79788(a\lambda)^{\frac{1}{2}} \qquad (\text{III} - 11)$$

Avec : $a = qE/m$ et λ est l'échange de charge de libre parcours moyen.

3.2. Les conditions aux limites

Les électrons sont perdus sur les parois dues à leurs mouvements aléatoires le long de quelques libres parcours moyens par rapport aux parois. Et sont gagner par le bai d'émission secondaires. Par conséquent, le flux d'électrons sur les parois est donné par la relation suivante :

$$-\mathbf{n}\cdot\Gamma_e = \left(\frac{1-r}{1+r}\right)\left(\frac{1}{2}v_{e,th}n_e\right) \qquad (\text{III} - 12)$$

Avec :

- $\mathbf{n}$: la normale extérieure.
- $v_{e,th}$: la vitesse thermique (m/s).

Et le flux d'énergie électronique:

$$-\mathbf{n}\cdot\Gamma_{\varepsilon}=\left(\frac{1-r}{1+r}\right)\left(\frac{5}{6}v_{e,th}n_{\varepsilon}\right) \qquad (\mathrm{III}-13)$$

Afin que le calcul de la perte d'électrons sur les parois par le modèle Comsol soit consistent avec celui de l'article de référence, on va prendre r= 11/05.Le second terme du côté droit de l'équation (III-12) représente le gain d'électrons dû aux effets d'émission secondaires, avec $\gamma_p$étant le coefficient d'émission secondaire. Le second terme de l'équation (III-13) représente le flux d'énergie d'émission secondaires, avec $\varepsilon_p$étant l'énergie moyenne des électrons secondaires. Les ions d'hélium sont perdus sur les parois à cause de leurs réactions avec la surface et du fait que le champ électrique est dirigé vers la paroi.

$$-\mathbf{n}\cdot\mathbf{j}_k=M_wR_k+M_wc_kZ\mu_k(\mathbf{E}\cdot\mathbf{n})[Z_{\boldsymbol{k}}\mu_k(\mathbf{E}\cdot\mathbf{n})>0] \qquad (\mathrm{III}-14)$$

- M_w : le poids moléculaire de l'ion (kg/mol).
- c_k: la concentration molaire des espèces k (mol/m^3).
- μ_k : La mobilité des espèces k (m^2/V.s).

La charge électrique accumulée sur la surface du diélectrique est régie par la condition aux limites suivantes.

$$\mathbf{n}\cdot(\mathbf{D_1}-\mathbf{D_2})=\rho_s \qquad (\mathrm{III}-15)$$

- ρ_s : la densité de charge de surface (C/m^2).

Avec $\rho_s$représente la distribution de la densité surfacique de charges, qui se calcule par la résolution de l'équation différentielle ordinaire suivante

$$\frac{d\rho_s}{dt}=\mathbf{n}\cdot\mathbf{J}_i+\mathbf{n}\cdot\mathbf{J}_e \qquad (\mathrm{III}-16)$$

Lorsque :

- $\mathbf{n} \cdot \mathbf{J}_i$: la composante normale de la densité de courant ionique total à la paroi (A/m^2).
- $\mathbf{n} \cdot \mathbf{J}_e$: la composante normale de la densité de courant d'électrons totale à la paroi (A/m^2).

La décharge est entraînée par un potentiel électrique sinusoïdal appliqué à la limite extérieure de l'une des plaques diélectriques:

$$V = V_0 \sin(\omega t) \qquad (\text{III} - 17)$$

Avec V_0est la tension initiale appliquée qui est égale à 750V et w=2πf, ou f est égale à 50kHz, c'est la fréquence RF de la source d'excitation. L'autre électrode est maintenue au potentiel nul.

3.3. La chimie du plasma

La liste de réactions chimiques considérées pour le modèle est la suivante :

Tableau 3.1:*tableau des collisions et réactions modélisé*

Réaction	*Formule*	*Type*	*$\Delta\varepsilon(eV)$*
1	**e+Ar=>e+Ar**	**Elastique**	**0**
2	**e+Ar=>e+Ars**	**Excitation**	**11.5**
3	**e+Ars=>e+Ar**	**Super elastic**	**-11.5**
4	**e+Ar=>2e+Ar+**	**Ionisation**	**15.8**
5	**e+Ars=>2e+Ar+**	**Ionisation**	**4.427**

Initialement un petit nombre de semences d'électrons sont présents. Ceux-ci sont nécessaires pour initier la décharge sur le premier cycle de RF. En plus des réactions volumétriques, les réactions de surface suivantes sont mises en œuvre:

Tableau 3.2: *tableau des réactions de surface*

Réaction	***Formule***	***Coefficient de collage***
1	**Ars=>Ar**	**1**
2	**Ar+=>Ar**	**1**

Les ions d'argon sont supposés perdus sur les parois, ils captent des électrons pour former des atomes d'argon neutre [23].

4. Résultats et discussion

La modélisation d'un plasma froid qui se produit lors de la décharge électrique entre deux électrodes est une approche très importante pour la simulation des expériences et ce pour avoir des informations sur les paramètres physique du milieu telle que les temps moyen de densité de courant, taux d'ionisation, taux d'excitation et densité des électrons car la valeur de ces paramètres est un indicateur permettant de se prononcer sur la stabilité (qualité) du plasma. Dans cette partie nous présentons l'évolution de ces paramètres en fonctions de la distance entre les électrodes pour différentes valeurs de pression et ce en utilisant l'argon comme un gaz plasmagène. On a comparé les résultats trouvés pour l'Argon par les résultats de Surendra [22] pour le cas de l'Hélium.

4.1 Le temps moyen de densité de courant ionique

Dans le processus de génération de plasma froid la densité de courant ionique est un paramètre très important qui caractérise la stabilité du milieu. La figure 3.2 présente le temps moyen de densité de courant ionique en fonction de la distance entre les électrodes (le gap). L'analyse de cette figure montre bien que le maximum de densité de courant ionique se produit sur les électrodes a une valeur d'environ 0,1 A / m^2. A des pressions plus basses le profil de densité de courant d'ions est plus lisse entre les deux électrodes. Au 0.03torr il existe un aplatissement prononcé de la densité de courant ionique dans la gaine de plasma. Ces résultats sont en accord avec ceux présentées par Surendra [22] pour le cas de l'Hélium.

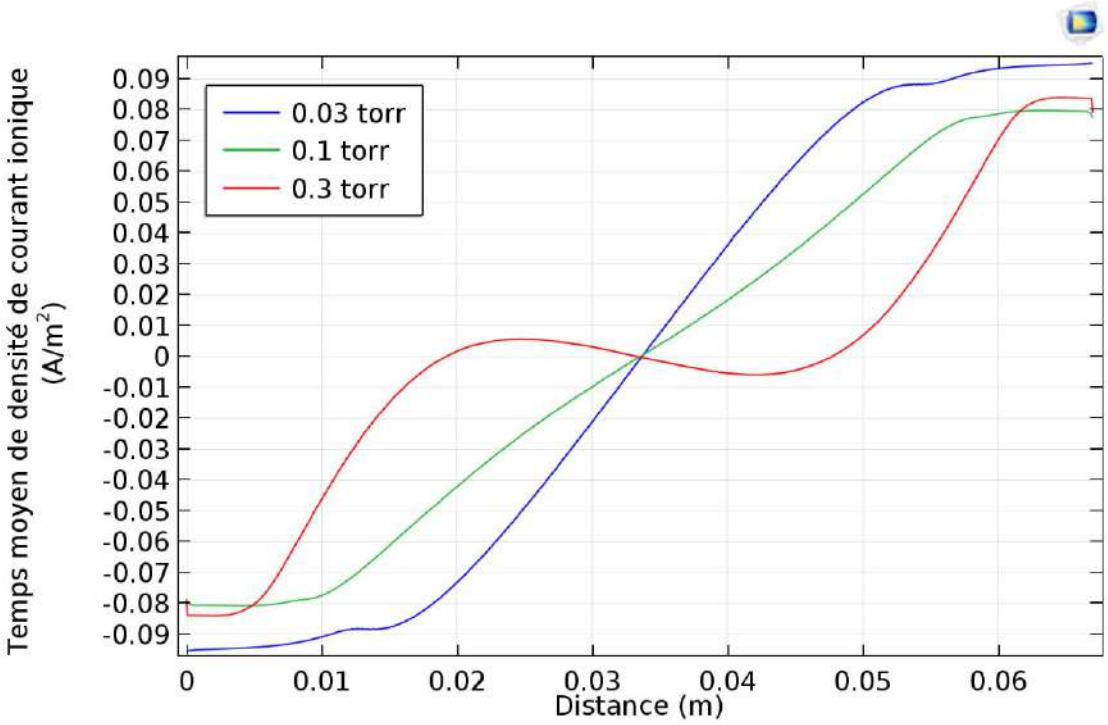


Figure 3.2: *Courbe de temps moyenne de densité de courant ionique en fonction de la distance depuis de l'électrode gauche pour Ar.*

4.2. Le temps moyenne de taux d'ionisation

Le taux d'ionisation est un paramètre spécifique caractérisant la stabilité de plasma froid. Ceci est attribué au fait que l'obtention d'un plasma stable est dû à l'ionisation des espèces chimiques le long du gap. La figure 3.3 représente la variation de taux d'ionisation en fonction de la distance entre les électrodes pour différent valeur de pression. En remarque que dans le centre de la décharge le taux d'ionisation et maximal pour les pressions 0,1torr et 0.03torr. Pour la pression 0,3torr on note l'existence de deux pics de taux d'ionisation dans les distances respectivement 0.015 m et 0.052 et le taux d'ionisation diminue dans le centre de l'écart a la valeur $0{,}98\times10^{15}$ $1/m^3s$. Pour les trois pressions le taux d'ionisation et nul dans les électrodes. La courbe et en symétrie par rapport au centre de la décharge, et on déduit lorsque la pression augmente le taux d'ionisation augment.

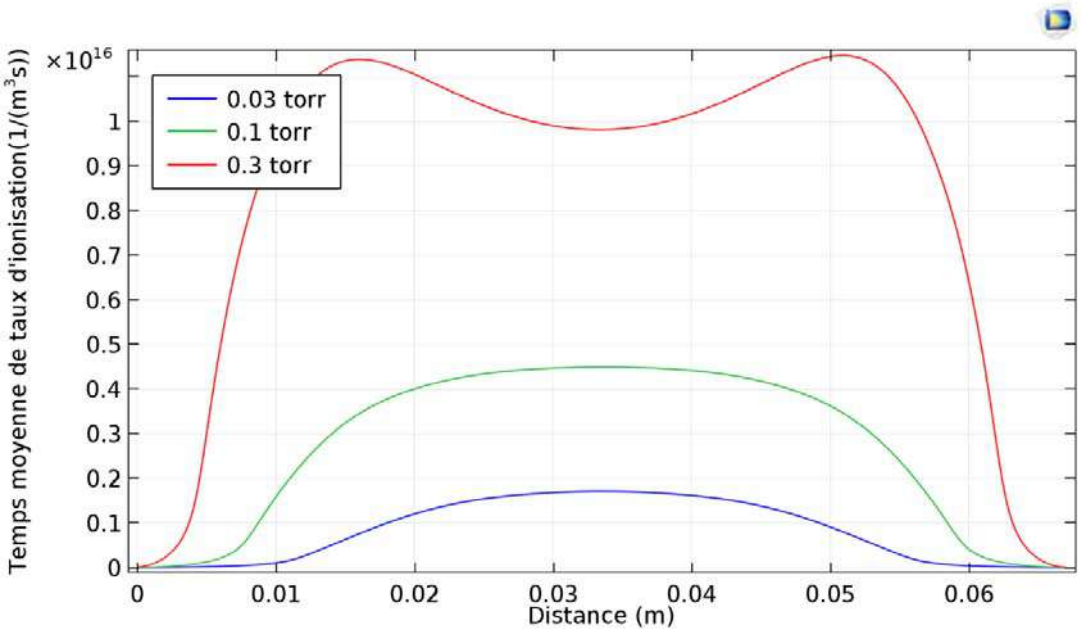


Figure 3.3 : *Courbe de temps moyenne de taux d'ionisation en fonction de la distance de l'électrode gauche pour Ar.*

4.3. Le temps moyen de taux d'excitation

La figure 3.4 illustre la variation de taux d'excitation en fonction de la distance entre les électrodes pour différente valeurs de pression. L'analyse de cette figure montre qu'au centre du gap de la décharge le taux d'excitation est stable caractérisé par un palier et ce pour les pressions 0,1torr et 0.03 torr. En revanche, pour la pression 0,3torr en remarque qu'il a deux pics de taux d'ionisation dans les distances 0,012 m et 0,055 et le taux d'ionisation décroit dans le centre avec un écart de $2{,}44\times10^{20}$ $1/m^3s$. Pour les trois valeurs de pression le taux d'ionisation est nul au voisinage des électrodes. En outre, l'évolution du taux d'ionisation en fonction du gap présente une symétrie par rapport au centre de la décharge. Cette allure est semblable à celle du taux d'ionisation.

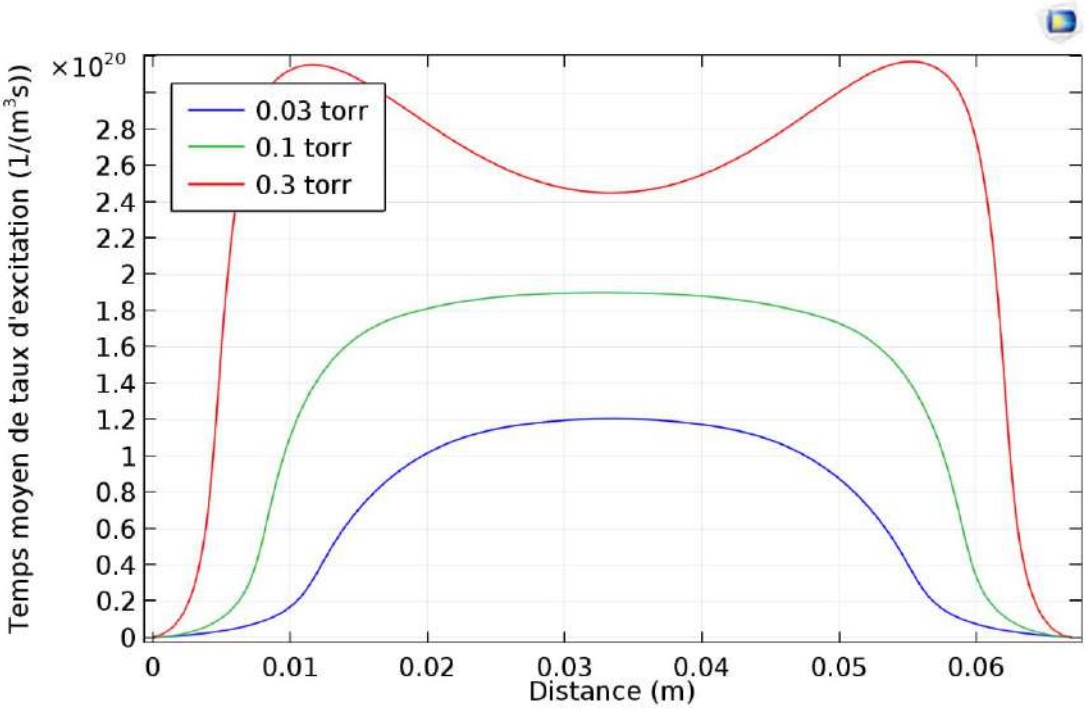


Figure 3.4 : *Courbe de temps moyenne de taux d'excitation en fonction de la distance de l'électrode gauche pour Ar.*

4.4. Le temps moyenne de déposition de puissance électronique

La déposition de puissance électronique en fonction de la distance entre les électrodes est représentée sur la figure 3.5. La déposition de puissance électronique est donnée par l'équation suivante :

$$P_e = m_e v_e n_0 u_{e0}^2 Fd(1 + \frac{S_d}{hFd})$$

A l'examen de la figure 3.5, on peut remarquer qu'il ya une stabilité de déposition de puissance dans la zone de décharge électrique (la zone de génération de plasma). En outre, le palier de stabilité s'élargit et s'accroit avec l'augmentation de la pression. Ceci peut être expliqué par le fait que la pression augmente l'interaction entre les espèces ionisées.

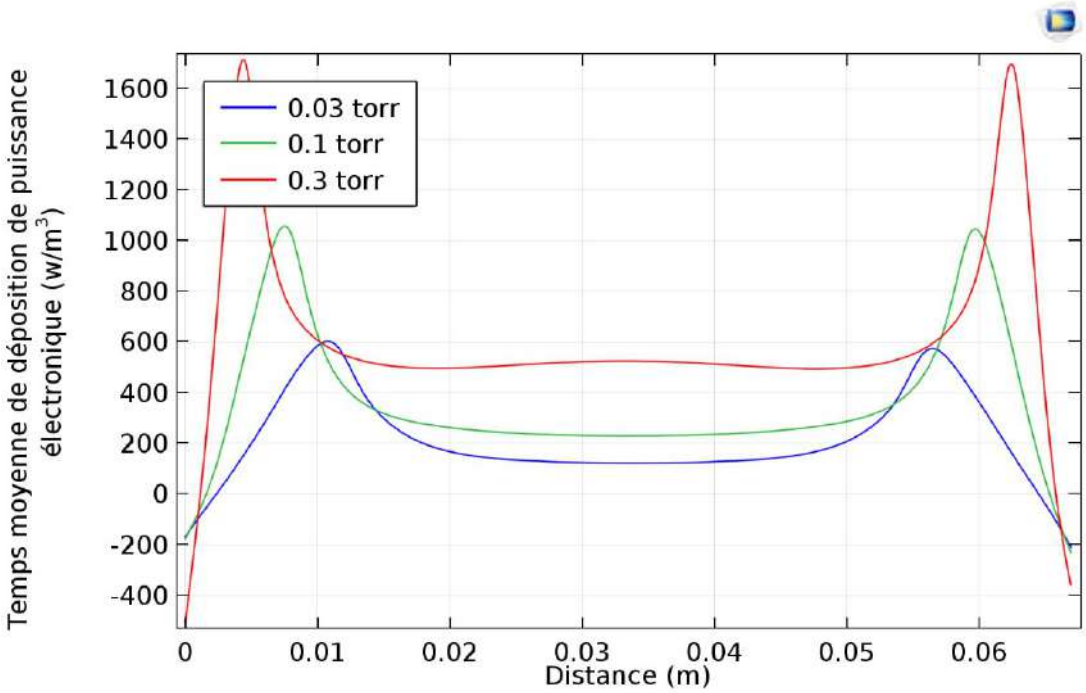


Figure 3.5: *Courbe de temps moyenne de déposition de puissance électronique en fonction de la distance de l'électrode gauche pour Ar.*

4.5. Le temps moyenne de la densité d'électrons

La variation de densité moyenne électronique en fonction de la distance entre les électrodes pour un cycle RF est représentée sur la figure 3.6. L'examen de cette figure montre que la densité électronique pour différentes phases du cycle RF est maximale dans le milieu de la décharge et chute à proximité des électrodes. Ceci peut être expliqué par le fait que les électrons, en raison de leur faible masse, leur forte mobilité et de leur fréquence f_p qui est beaucoup plus élevée que la fréquence d'excitation, sont capables de répondre rapidement à la variation du champ électrique et leur densité varie fortement en fonction du temps dans les deux gaines. Il est à noter aussi que la densité électronique est maximale dans le centre de la décharge pour les différentes valeureuse de pressions. Par ailleurs, on remarque que pour la valeur de pression de 0,3torr l'existence de deux pics de taux d'ionisation dans les distances 0,018 m et 0,049 avec une décroissance du taux d'ionisation dans le centre de l'écart à la valeur $1.65\times10^{15}(1/m^3)$.

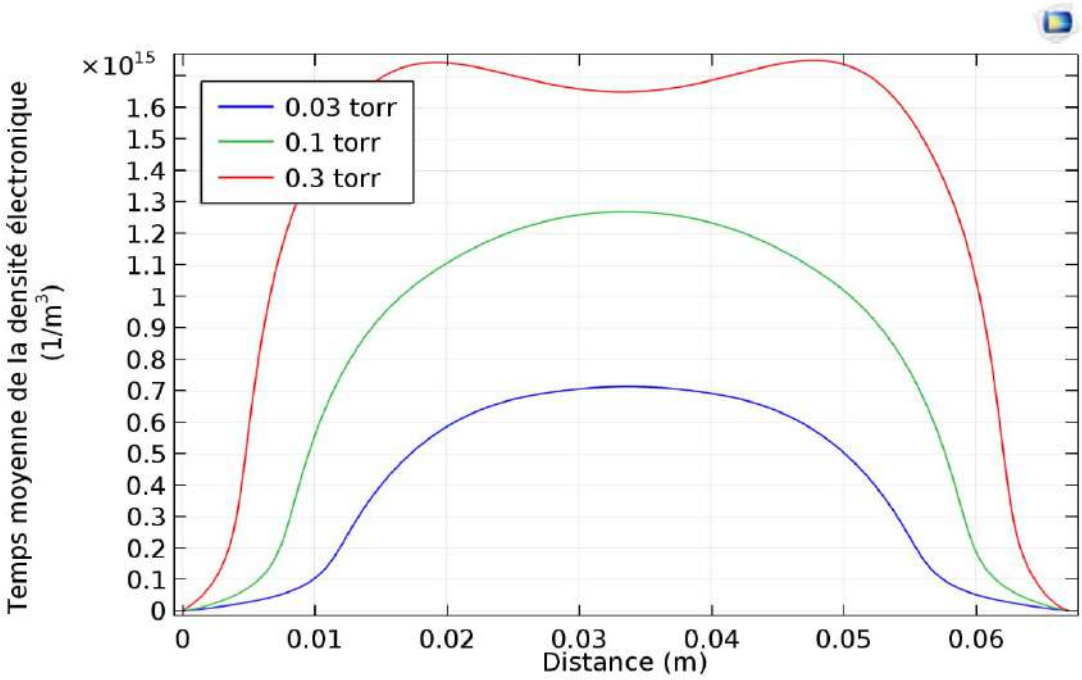


Figure 3.6: *Courbe de temps moyenne de la densité d'électrons à différentes pressions opératoires pour Ar.*

4.6. Le temps moyen de densité ionique

La figure 3.7 représente l'évolution de densité la moyenne temporelle des ions pour différentes pressions de fonctionnement. A partir de cette figure nous pouvons dire que la densité d'ion est beaucoup plus importante dans la gaine de plasma loin des électrodes. Cela crée une densité de charge d'espace positive nette dans la gaine de plasma qui tend à maintenir les électrons dans le plasma et accélérer des ions vers la paroi par l'intermédiaire du potentiel du plasma.

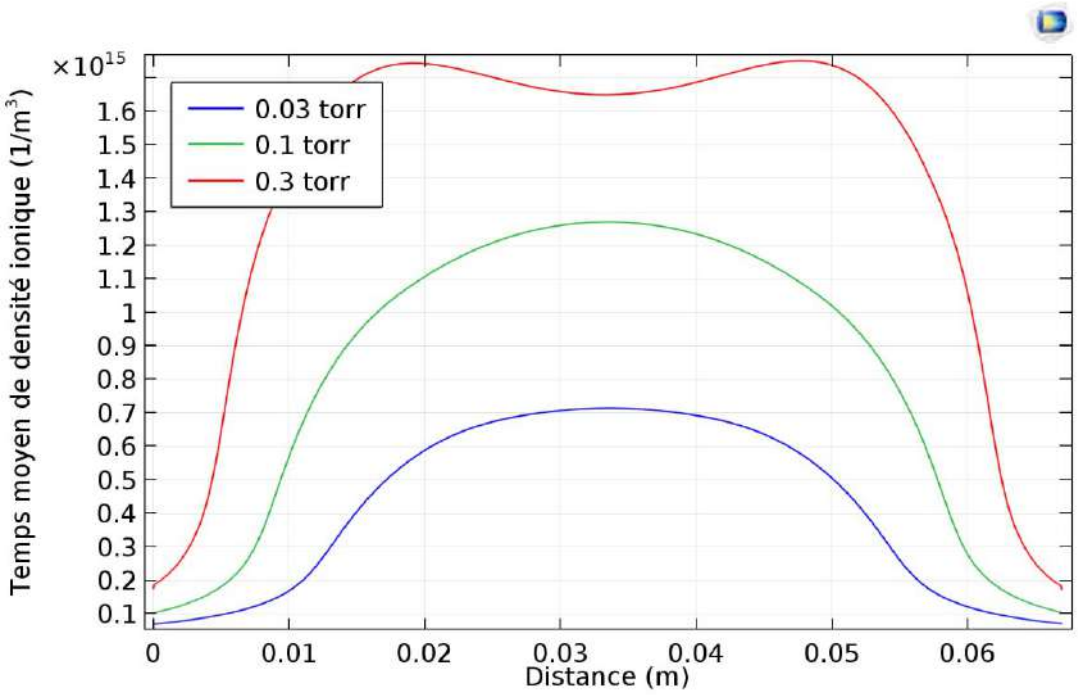


Figure 3.7 : *Courbe de temps moyenne de densité d'ion pour différentes pressions opératoires pour Ar.*

Conclusion Générale

Notre objectif était de simuler les plasmas froids à base d'argon en utilisant le code de calcul COMSOL. L'étude bibliographique nous a permet en premier lieu de d'établir les équations de la physique régissant ce type d'écoulement et d'identifier les espèces chimiques et les réactions dominantes ainsi que les paramètres électriques et géométrique qui influe sur la génération et stabilité de ce plasma.

Par le code de calcul COMSOL nous avons introduits les équations de la physique et les espèces chimiques et les paramètres éclectiques et géométrique pour un plasma d'argon généré par décharge RF. Nous avons examiné l'évolution des paramètres physique du plasma à savoir les temps moyen de densité de courant, taux d'ionisation, taux d'excitation et densité des électrons le long du gap pour différentes valeurs de pression.

Les résultats obtenus montrent qu'à basse pression le plasma est stable. En effet cette stabilité est identifiée par l'évolution du taux d'ionisation et densité des électrons le long de la distance entre les électrodes qui est caractérisée par un palier montrant ainsi l'homogénéité du milieu. En revanche, quand la pression augmente, le plasma devient instable. Ce phénomène, est identifié par l'évolution des paramètres physiques le long du gap qui présentent des pics proches de la région des électrodes et qui ont tendance de diminuer dans la région centrale du gap.

Ce travail est loin d'être achevé et constitue d'une part une initiation pour la compréhension et le contrôle des plasmas froids et d'autre part une plateforme pour les futurs travaux de recherche pour approfondir l'étude concernant la génération des plasmas à pression atmosphérique et enfin étudier leurs interactions avec les molécules organiques.

Références bibliographique

[1] Jean-Marcel Rax, « PHYSIQUE DES PLASMAS », Dunod, 2005.

[2] Jean-Marie Cormier, « Dépollution des effluents gazeux par plasma », Article, CNRS, 15/01/2005.

[3] Yoann-Nicolas JAFFRÉ, « Optimisation de réacteurs à plasmas non-thermiques pour le traitement des oxydes d'azote », THÈSE présentée à L'ÉCOLE CENTRALE DE LYON pour obtenir le grade de DOCTEUR, 07/10/2010.

[4] Jean-Michel TATIBOUËT, « Plasma non thermique et traitement de l'air », Techniques de l'Ingénieur, 10/01/2013.

[5] Christian Sarra-Bournet, « Design et réalisation d'un réacteur plasma à pression atmosphérique pour des traitements de surfaces dans le domaine des biomatériaux», Thèse de Master en génie de la métallurgie, Université LAVAL, 01/2007.

[6] Pierre Tardiveau, « PHYSIQUE DES PLASMAS », Université Paris-Sud 11, 2012-2013.

[7] Anne-Marie POINTU, Jérôme PERRIN, Jacques JOLLY, « Plasmas froids de décharge – Propriétés électriques, Dossier Techniques de l'Ingénieur, 10/02/1998.

[8] Physique des plasmas - Wikipédia.com, consulté 08/10/2015.

[9] Jean-Loup Delcroix, Abraham Bers, « Physique des plasmas », CNRS Edition, 1994.

[10] Longueur d'onde thermique de de Broglie - Wikipédia.com, consulté 26/04/2013.

[11] Pascal Lauque, « la couche sensible au système : dépôt par plasma froid & capteurs de gaz, Mémoire présenté pour l'obtention de l'Habilitation à Diriger les Recherches de l'Université Paul Cézanne, Aix-Marseille III, 23/09/2009.

[12] CNRS, « RAPPORT DE CONJONCTURE du Comité national de la recherche scientifique », 2010.

[13] Delphine DEBRABANDERE, « Dépôt de couches minces par plasma froid à pression atmosphérique. Application aux dépôts de $SiO_xC_yN_zH_w$ et de TiO_x. », Thèse présentée en vue de l'obtention du grade de Docteur en Sciences de l'ingénieur, Université Libre de Bruxelles – Ecole polytechnique, 2011.

[14] Pierre FAUCHAIS, « Plasmas thermiques : aspects fondamentaux », Techniques de l'Ingénieur, 10/08/2005.

[15] Nawal Belhacini, « Étude d'un mélange gazeux pollué à différentes concentrations. Application à la réduction des espèces polluantes », Thèse Magister Physique des Plasmas & gaz ionisés, Université Abou - Bekr Belkaïd - Tlemcen, 11/2010.

[16] Jean-Luc Raimbault, « Introduction à la Physique des Plasmas », Université Paris-Sud 11, 2010-2011.

[17] Pierre Le Cloirec, « Procédés de dépollution des émissions gazeuses industrielles », Techniques de l'Ingénieur, 10/06/2005.

[18] COATING PLASMA INDUSTRIE (www.cpi-plasma.com), « Traitement de surface par plasma froide », 2013.

[19] Nicolas MERICAM-BOURDET, « Recherche d'optimisation énergétique d'un réacteur plasma froid de traitement d'effluents gazeux chargés en composés organiques volatils à pression atmosphérique », Thèse de Doctorat, Ecole Doctorale STITS (Sciences et Technologies de l'Information des Télécommunications et des Systèmes), 19/03/2012.

[20] Ozon - Wikipédia.com, consulté 09/06/2013.

[**21] dioxyde de soufre - Wikipédia.com,** consulté 09/06/2013.

[22] M. Surendra, « Radiofrequency discharge benchmark model comparison », Plasma Sources Sci. Technol, vol. 4, pp 56–73, 1995.

[23] COMSOL, « Application Library Manual », 2015.

[24] Annemie Bogaertsa, Erik Neytsa, Renaat Gijbelsa, Joost van der Mullen, « Gas discharge plasmas and their applications », Spectrochimica Acta Part B, vol. 57, p. 609–658, 2002.

[25] Claycon Plasma Technology for Advanced Devices - clarycon.com, Capacitive and Inductive Coupling, consulté 22/10/2015.

[26] HunSu Lee, EunAe Kim, YunSeong Lee, HongYoung Chang, « The effect of the driving frequency on the optimum hole diameter for efficient multi-hole electrode RF capacitively coupled plasma », Thin solid films, vol 547, p 289-292, 2013.

[27] CAPACITIVELY COUPLED PLASMA - Wikipédia.com, consulté 24/10/2015.

[28] LU Yi-jia, YAN Da-qiang, CHEN Yao-song, « 2-D FLUID SIMULATION OF DUAL-FREQUENCY CAPACITIVELY COUPLED PLASMA », journal de Hydrodynamique, 2009.

[29] Paul M. Bellan, « Fundamentals of plasma physics », Cambridge University Press, 2006.

[30] BAHOUH HANENE, « Modèle fluide d'une décharge plasma radiofréquence », Doctorat en Sciences en Électronique, Université Constantine 1, 2014.