



HAL
open science

Caractérisations d'un jet de plasma froid d'hélium à pression atmosphérique

Julien Cosimi

► **To cite this version:**

Julien Cosimi. Caractérisations d'un jet de plasma froid d'hélium à pression atmosphérique. Plasmas. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2020. Français. NNT : 2020TOU30136 . tel-03160691

HAL Id: tel-03160691

<https://theses.hal.science/tel-03160691>

Submitted on 5 Mar 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier

Présentée et soutenue par

Julien COSIMI

Le 19 octobre 2020

**Caractérisations d'un jet de plasma froid d'hélium à pression
atmosphérique**

Ecole doctorale : **GEET - Génie Electrique Electronique et Télécommunications :
du système au nanosystème**

Spécialité : **Ingénierie des Plasmas**

Unité de recherche :

LAPLACE - Laboratoire PLASma et Conversion d'Énergie - CNRS-UPS-INPT

Thèse dirigée par

Frédéric MARCHAL et Nofel MERBAHI

Jury

Mme Nelly Bonifaci, Rapporteuse

M. Jérôme Pulpytel, Rapporteur

M. Olivier Eichwald, Examineur

M. Nofel Merbahi, Directeur de thèse

Caractérisations d'un jet de plasma froid d'hélium à la pression atmosphérique

Résumé

Les jets de plasma froid à la pression atmosphérique connaissent un réel engouement dans de nombreux domaines du biomédical depuis la dernière décennie. Dans les différentes applications de ces jets, le plasma généré est amené à interagir avec de nombreux types de surfaces. Les jets de plasma ont une influence sur les surfaces traitées, mais il est maintenant connu que les surfaces traitées influencent également le plasma en fonction de leurs caractéristiques. Le travail mené dans cette thèse a donc pour but de caractériser un jet de **plasma froid d'hélium à la pression atmosphérique en contact avec trois types de surfaces** (diélectrique, métallique et eau ultrapure) au moyen de différents diagnostics électriques et **optiques afin de comprendre l'influence de la nature des surfaces sur les propriétés physiques du plasma et les espèces chimiques générées.**

La première partie de cette thèse s'intéresse à l'étude de l'influence des surfaces sur le jet de plasma. Différents paramètres sont étudiés, tels que la nature de la surface exposée, le débit de gaz, la distance entre la sortie du dispositif et la surface exposée ou encore la composition du **gaz plasmagène. Pour ce faire, nous avons utilisé dans un premier temps l'imagerie Schlieren afin de suivre le flux d'hélium en sortie du dispositif en présence ou non de la décharge. La spectroscopie d'émission a été utilisée pour déterminer les espèces émissives générées par le plasma. L'imagerie rapide nous a permis de suivre la génération et la propagation de la décharge et la distribution de certaines espèces excitées dans le jet avec l'aide de filtres interférentiels passe-bandes. Une cible diélectrique entraîne un étalement de l'onde d'ionisation sur sa surface et une cible conductrice entraîne la formation d'un canal de conduction. L'évolution de la densité d'espèces excitées (OH^* , N_2^* , He^* et O^*) augmente avec la permittivité relative de la surface traitée.**

Le rôle joué par les espèces actives générées par les jets de plasma est fondamental dans la cinétique et la chimie des mécanismes liés aux procédés plasma. La seconde étape de la thèse **porte donc sur l'évaluation spatiale et temporelle des densités du radical hydroxyle OH, une espèce jouant un rôle majeur dans de nombreux mécanismes. La cartographie spatiale et l'évolution temporelle des densités absolues et relatives de OH ont été obtenues au moyen de diagnostics lasers LIF et PLIF. La densité de OH générée augmente avec la permittivité relative de la surface traitée. On constate que les radicaux OH restent présents dans le canal d'hélium entre deux décharges consécutives (plusieurs dizaines de microsecondes).**

Enfin, nous nous sommes intéressés à la production d'espèces réactives à longue durée de vie dans l'eau ultrapure traitée par plasma. L'influence de différents paramètres sur la concentration d'espèces dans l'eau traitée a été étudiée dans le but d'optimiser la production de ces espèces. Dans nos conditions expérimentales, la mise à la masse de l'eau ultrapure lors du traitement permet l'augmentation de la concentration de H_2O_2 . Par ailleurs, la mise à la masse induit une diminution la concentration de NO_2^- .

Characterisations of a helium cold plasma at the atmospheric pressure

Abstract

Cold atmospheric pressure plasma jets are a subject of great interest in many biomedical fields for the past decade. In the various applications of these jets, the plasma generated can interact with many types of surfaces. Plasma jets influence the treated surfaces, but it is now well known that the treated surface also influences the plasma according to their characteristics. The work carried out in this thesis therefore aims to characterize a cold helium atmospheric pressure plasma jet in contact with three surfaces (dielectric, metallic and ultrapure water) by means of different electrical and optical diagnostics in order to understand the influence of the nature of the surfaces on the physical properties of the plasma and the chemical species generated.

The first part of this thesis is focused on the study of the influence of surfaces on the plasma jet. Different parameters are studied, such as the nature of treated surfaces, the gas flow, the distance between the outlet of the device and the surface or the composition of the injected gas. For this purpose, helium flow at the outlet of the device is followed by Schlieren imagery with and without the discharge. Emission spectroscopy is used to determine the emissive species generated by the plasma. ICCD imagery is employed to follow the generation and the propagation of the discharge and the distribution of several excited species in the jet by using band-pass interference filters. A dielectric target causes the ionization wave to spread over its surface and a conductive target leads to the formation of a conduction channel. The evolution of excited species densities (OH^* , N_2^* , He^* and O^*) increases with the relative permittivity of the treated surface.

As well known, active species generated by plasma jets play a fundamental role in the kinetics and the chemistry of the mechanisms linked to plasma processes. The second part of the present work therefore relates to the spatial and temporal evaluation of the densities of the hydroxyl radical OH which plays a major role in many cellular mechanisms. The spatial mapping and the temporal evolution of the absolute and relative densities of OH are obtained by LIF and PLIF laser diagnostics. The density of OH generated increases with the electrical conductivity of the treated surface. It can be noted that the OH molecules remain present in the helium channel between two consecutive discharges (several tens of microseconds).

Finally, we focus on the production of chemical species in ultrapure water treated with plasma. The influence of different parameters on the concentration of species in the treated water has been studied to optimize the production of chemical species. In experimental conditions, grounding the ultrapure water during treatment increases the concentration of H_2O_2 . Furthermore, the grounding induces a decrease in the NO_2^- concentration.

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du laboratoire LAPLACE (LABoratoire PLASma et Conversion d'Énergie) de l'université Paul Sabatier de Toulouse.

Je tiens **tout d'abord à remercier vivement mes deux directeurs de thèse, Frédéric Marchal et Nofel Merbahi, pour le temps et l'énergie qu'ils m'ont consacrés.** Vous avez **su être présent quand j'en avais besoin et j'ai énormément appris auprès de vous,** scientifiquement, professionnellement et humainement. Je remercie également **tous les membres de l'équipe PRHE pour m'avoir accueilli chaleureusement.** En particulier **M. Olivier Eichwald et M. Mohammed Yousfi pour les discussions scientifiques que j'ai pu avoir avec eux et l'aide qu'ils ont pu apporter sur ce travail.** Je remercie également vivement **M. Jean-Pierre Gardou pour m'avoir permis d'avoir une expérience d'enseignement qui a eu un impact important pour mon futur et pour avoir su me guider et m'aider dans** cette expérience.

À Madame la chargée de recherche à l'université de Grenoble Nelly Bonifaci et Monsieur le maître de conférences Jérôme Pulpytel, j'exprime toute ma reconnaissance pour avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse. Je remercie également les autres membres du jury, M. Olivier Eichwald et M. Ahmed Khacef, pour avoir examiné mon travail de thèse et pour le **temps que vous m'avez accordé.**

Je remercie **également mes amis de l'équipe PRHE et du LAPLACE que j'ai pu croiser** durant ces trois années : Aurélie, Julie, Maxime, Cyril, Nicolas, Valentin, Marjorie, Philippe, Jérémie, Farah, Abdel, Elena, Simo, Ali, Sidhan, Aurélien, Marvin, John, **Xavier, Gabriel... Les moments que j'ai pu passer avec vous ont été précieux.**

Je tiens ensuite à remercier mes parents, mon petit frère Arnaud et ma famille pour leur soutien permanent durant la thèse et les moments passés ensemble. Enfin, je tiens à remercier mes amis de toujours : Baptiste, Jean-Philippe, Thomas, Paul, Myriam. Je remercie Mathéa, pour sa présence à mes côtés, notamment dans tous les moments de doute mais aussi de bonheur, **et pour la personne qu'elle est** et ce qu'elle représente pour moi.

Table des matières

RESUME	1
ABSTRACT	2
LISTE DES ABREVIATIONS	8
ELEMENTS CHIMIQUES	8
INTRODUCTION	10
CHAPITRE 1 CONTEXTE DE L'ETUDE	15
1.1 GENERALITES SUR LES PLASMAS	16
1.1.1 <i>Définition du plasma</i>	16
1.1.2 <i>Caractéristiques des plasmas</i>	17
1.2 PLASMA FROID A LA PRESSION ATMOSPHERIQUE	19
1.2.1 <i>Génération d'un plasma froid à la pression atmosphérique</i>	19
1.2.1.1 Claquage du gaz et courbes de Paschen	19
1.2.1.2 Processus d'ionisation	20
1.2.1.3 Les collisions entre particules dans un plasma	21
1.2.1.4 Production d'espèces excitées	23
1.2.1.5 Processus de recombinaison électronique et d'échange de charges	24
1.2.1.6 Processus impliquant des ions négatifs	25
1.2.1.7 Production de radicaux dans les plasmas froids	27
1.2.1.8 Génération et propagation d'un streamer	28
1.2.1.9 Les décharges à barrière diélectrique	30
1.2.2 <i>Les jets de plasma froid à la pression atmosphérique</i>	32
1.2.2.1 Généralités des jets de plasma froid DBD	32
1.2.2.2 Génération et propagation de l'ondes d'ionisation	34
1.2.2.3 Analyse des espèces générées dans un jet plasma	37
1.3 APPLICATIONS DES JETS DE PLASMA	38
1.3.1 <i>Généralités sur les applications des plasmas</i>	39
1.3.2 <i>Applications du jet de plasma d'hélium</i>	40
1.3.3 <i>Interaction du jet plasma avec une surface</i>	44
1.4 OBJECTIFS DE LA THESE	47
CHAPITRE 2 MATERIEL ET METHODE	50
2.1 CARACTERISTIQUES DU JET PLASMA D'HELIUM	51
2.1.1 <i>Configuration du jet plasma</i>	51
2.1.2 <i>Alimentation électrique du jet plasma</i>	53
2.1.3 <i>Surfaces en interaction avec le jet plasma</i>	54
2.2 DIAGNOSTICS ELECTRIQUES	56
2.2.1 <i>Mesure de tension</i>	57
2.2.2 <i>Mesure de courant</i>	57
2.2.3 <i>Puissance et énergie</i>	59
2.3 DIAGNOSTICS OPTIQUES	60
2.3.1 <i>Spectroscopie d'émission optique</i>	61
2.3.1.1 Détermination de la température du gaz	61
2.3.2 <i>Imagerie rapide</i>	63
2.3.2.1 Caméra ICCD	63
2.3.2.2 Imagerie filtrée	64
2.3.2.3 Inversion d'Abel	66
2.3.3 <i>Imagerie Schlieren</i>	68

2.3.4	<i>Dispositif expérimental pour LIF et PLIF</i>	70
2.4	ANALYSE DE L'EAU TRAITEE PAR JET PLASMA	74
2.4.1	<i>Mesure de pH et de conductivité</i>	75
2.4.2	<i>Mesure des concentrations d'espèces à longue durée de vie dans les liquides</i>	75
CHAPITRE 3	CARACTERISATION ELECTRIQUE ET OPTIQUE DU JET DE PLASMA D'HELIUM	78
3.1	DIAGNOSTICS ELECTRIQUES DU JET PLASMA	80
3.1.1	<i>Courant de décharge en jet libre</i>	80
3.1.2	<i>Influence de la surface sur le courant mesuré</i>	82
3.1.3	<i>Influence du débit d'hélium et de la distance entre la surface et le tube</i>	83
3.1.4	<i>Mesure de courant au niveau des surfaces traitées</i>	86
3.2	DISTRIBUTION ET MODIFICATION DU FLUX D'HELIUM	90
3.2.1	<i>Influence de la décharge sur le flux d'hélium</i>	90
3.2.2	<i>Influence du débit et de la surface</i>	92
3.2.3	<i>Influence de la distance entre la surface et le tube diélectrique</i>	93
3.2.4	<i>Discussion de l'impact des différents paramètres sur la distribution du flux d'hélium</i>	95
3.3	PROPAGATION DU JET DE PLASMA D'HELIUM	98
3.3.1	<i>Génération de la décharge et propagation de la décharge en jet libre</i>	98
3.3.2	<i>Interaction de l'onde d'ionisation avec des surfaces</i>	101
3.3.3	<i>Influence de la distance d'exposition des surfaces et du débit d'hélium</i>	106
3.3.4	<i>Discussion sur le comportement de l'onde d'ionisation après impact sur les différentes surfaces</i> 109	
3.4	DISTRIBUTION DES ESPECES EXCITEES LE LONG DU JET DE PLASMA	114
3.4.1	<i>Emissions du jet de plasma</i>	114
3.4.2	<i>Distribution spatiotemporelle des espèces excitées</i>	116
3.4.3	<i>Distribution des espèces émissives du jet de plasma intégrée dans le temps</i>	123
3.4.4	<i>Mécanismes de formation des espèces excitées</i>	126
3.5	CONCLUSION DU CHAPITRE	128
CHAPITRE 4	DENSITES ABSOLUES DE OH MESUREES PAR FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER DANS LE JET DE PLASMA 132	
4.1	MODELE LIF OH	134
4.1.1	<i>Structure du radical OH</i>	134
4.1.2	<i>Principe de la mesure LIF OH</i>	138
4.1.2.1	Schéma d'excitation	138
4.1.2.2	Modèle LIF OH	140
4.1.3	<i>Acquisition et calibration du signal LIF</i>	146
4.1.3.1	Spectres d'émission de fluorescence	146
4.1.3.2	Spectres d'absorption	149
4.1.3.3	Intensité du signal LIF et effet de saturation	150
4.1.3.4	Calibration Rayleigh dans l'air ambiant	151
4.1.3.5	Mesure de la composition du gaz dans le volume de détection	153
4.2	MESURE DES DENSITES DE OH DANS LE JET DE PLASMA	154
4.2.1	<i>Cartographie de la densité de radicaux OH dans le jet plasma par LIF</i>	154
4.2.1.1	Acquisition des points de mesure	154
4.2.1.2	Jet de plasma en configuration jet libre	155
4.2.1.3	Influence de la présence de surfaces sur la densité absolue de OH	156
4.2.1.4	Evolution de la densité de OH en fonction du temps	159
4.2.2	<i>Cartographie de la densité de radicaux OH dans le jet plasma en fonction de différents paramètres</i>	161
4.2.2.1	Influence de la mise à la masse des surfaces	161
4.2.2.2	Influence de la tension appliquée	163
4.2.2.3	Influence du débit d'hélium	165
4.2.2.4	Influence du délai entre la décharge et l'impulsion laser	166

4.2.2.5	Discussion sur les mécanismes de génération du OH dans le jet de plasma	167
4.3	CONCLUSION DU CHAPITRE	170
CHAPITRE 5 ANALYSE DES CONCENTRATIONS D'ESPECES REACTIVES A LONGUE DUREE DE VIE DANS L'EAU ACTIVEE PAR PLASMA		173
5.1	EVOLUTION DES CARACTERISTIQUES DE L'EAU ULTRAPURE TRAITEE PAR JET DE PLASMA	175
5.1.1	<i>Evolution de la conductivité électrique</i>	175
5.1.2	<i>Evolution du pH</i>	176
5.2	CONCENTRATIONS D'ESPECES REACTIVES A LONGUE DUREE DE VIE	178
5.2.1	<i>Concentration de H₂O₂, NO₂⁻ et NO₃⁻</i>	178
5.2.2	<i>Influence du débit d'hélium et de la distance de traitement sur les concentrations de H₂O₂, NO₂⁻ et NO₃⁻</i>	181
5.2.3	<i>Influence du pourcentage d'oxygène ajouté au flux d'hélium</i>	184
5.2.3.1	Densités d'espèces à longue durée de vie en fonction du pourcentage d'oxygène	184
5.2.3.2	Influence du pourcentage d'oxygène sur les caractéristiques du jet de plasma	188
5.3	MECANISMES DE PRODUCTION DES ESPECES REACTIVES A LONGUE DUREE DE VIE DANS L'EAU ULTRAPURE TRAITEE	192
5.3.1	<i>Peroxyde d'hydrogène (H₂O₂)</i>	193
5.3.2	<i>Nitrites (NO₂⁻) et nitrates (NO₃⁻)</i>	195
5.4	CONCLUSION DU CHAPITRE	197
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES		199
ANNEXE A		205
A.1	DIAGNOSTICS ELECTRIQUES DU JET DE PLASMA	206
A.2	DISTRIBUTION ET MODIFICATION DU FLUX D'HELIUM	207
A.3	PROPAGATION DU JET DE PLASMA D'HELIUM	214
A.4	DISTRIBUTION DES ESPECES EXCITEES	221
ANNEXE B		224
B.1	SPECTRES D'EMISSION DE FLUORESCENCE.....	225
B.2	MESURE DE LA COMPOSITION DU GAZ DANS LE VOLUME DE DETECTION	226
BIBLIOGRAPHIE		229

Liste des abréviations

DBD : Décharge à Barrière Diélectrique

pH : Potentiel hydrogène

RNS : Reactive Nitrogen Species ; espèces réactives de l'azote

ROS : Reactive Oxygen Species ; espèces réactives de l'oxygène

RONS : Reactive Oxygen and Nitrogen Species ; espèces réactives de l'oxygène et de l'azote

PAM : Plasma activated medium ; milieu activé par plasma

PAW : Plasma activated water ; eau activée par plasma

ICCD : Intensified charge couple device

UV : Rayonnement ultra-violet

LIF : Laser-induced fluorescence

PLIF : Planar laser induced fluorescence

TALIF : Two-photons absorption laser-induced fluorescence

Eléments chimiques

X* : Etat excité de l'espèce X

•X : Radical de l'espèce X

He : Hélium

N₂ : Azote

OH : Radical hydroxyle

NO : Monoxyde d'azote

¹O₂ : Oxygène singulet

H₂O₂ : Peroxyde d'hydrogène

HNO₂ : Acide nitreux

HNO₃ : Acide nitrique

HO₂NO : Acide peroxy nitreux

NO₂⁻ : Anion nitrite

NO₃⁻ : Anion nitrate

O₂ : Oxygène

ONOO⁻ : Anion peroxy nitrite

Introduction

Les jets de plasma froids à la pression atmosphérique permettent de générer un **plasma dans l'air ambiant, à la pression atmosphérique, et à une température proche** de la température ambiante. Ainsi, les jets de plasma sont utilisés pour interagir **directement avec tout type de surfaces thermosensibles sans nécessiter d'installations complexes**. Ainsi, **de nouveaux champs d'applications en ce qui concerne les interactions avec tous types de milieux vivants (biologie animale et végétale, médecine) ont pu être exploités**. L'intérêt des sciences du vivant envers les jets de plasma vient du fait **que ces derniers sont capables de générer d'importantes quantités d'espèces réactives d'oxygène et d'azote (RONS)**, éventuellement couplées à la production de rayonnement dans la gamme UV-visible. La formation de ces espèces étant due aux collisions entre les constituants du gaz plasmagène et les électrons circulant dans la décharge, on peut ainsi obtenir non seulement des espèces radicalaires ($\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{O}$, $\bullet\text{NO}$), mais aussi ioniques (H_3O^+ , O^+ , O^- , OH^- , N_2^+) ou moléculaires (O_3 et H_2O_2), **et l'émission de rayonnements UV**. Ces RONS sont connues pour leur haute réactivité, notamment lors de leur interaction avec des cellules. De ce fait, les applications des jets plasmas ont concerné de nombreux domaines, tel que la décontamination et les traitements de surfaces, le traitement de la peau, le traitement de plaies chroniques, le traitement des dents et de la muqueuse buccale ainsi que le traitement de tumeurs cancéreuses.

Depuis 2009, le groupe de recherche Plasma Réactif Hors Equilibre (PRHE) du laboratoire Laplace de Toulouse a mis au point un jet de plasma froid d'hélium DBD dédié aux applications **biomédicales**. L'impact de ce jet sur divers milieux biologiques a permis de mettre en évidence plusieurs effets notables tels que :

- **L'effet cytotoxique de milieux de culture activés par plasma sur des tumeurs *in vitro* et *in vivo*.**
- **L'amélioration de la prolifération et de la migration cellulaire pour l'aide à la cicatrisation de plaies chroniques.**
- **L'augmentation du taux de germination de graines après traitement plasma ainsi que l'amélioration de la croissance des plantes.**

Cependant, il a été mis en évidence dans la littérature que les caractéristiques du jet de plasma sont considérablement modifiées lors de son interaction avec différentes **surfaces**. Dans le cadre d'applications biomédicales, la surface est amenée à évoluer au fur et à mesure des traitements successifs par jet de plasma. Dans ce cas, le jet de

plasma utilisé en début de traitement ne possédera pas les mêmes caractéristiques en fin de traitement en tenant compte des modifications de la surface.

Afin d'optimiser les traitements par jet de plasma menés dans l'équipe, il est essentiel de caractériser le jet de plasma d'hélium au plus proche des conditions réelles d'utilisation en étudiant l'influence de différents paramètres, tels que la nature de la surface traitée, sur les caractéristiques du jet de plasma. Un des enjeux majeurs est de connaître l'évolution des densités d'espèces réactives produites par le jet, qui jouent un rôle prépondérant dans les applications biomédicales des jets de plasma froid, en fonction de la nature de la surface traitée.

Les travaux menés dans cette thèse portent donc sur la caractérisation d'un jet de plasma froid d'hélium en interaction avec différentes surfaces et pour différents paramètres d'utilisation. L'objectif est d'étudier les modifications induites par ces différents paramètres sur le comportement du jet de plasma et sur la production d'espèces réactives. Pour cela, différentes techniques de caractérisations ont été employées afin de réaliser la caractérisation du jet de plasma en condition d'utilisation réelle en tenant compte de la complexité des phénomènes physico-chimiques ayant lieu dans les jets de plasma. Cette thèse se décline en cinq chapitres.

Le chapitre 1 est consacré à une étude bibliographique sur les jets de plasma et leurs différentes applications. Nous commencerons par rappeler quelques généralités sur les plasmas et leur physique. Nous détaillerons le fonctionnement des jets de plasma ainsi que les différents mécanismes et réactions ayant lieu dans les plasmas hors-équilibre à la pression atmosphérique. Nous présenterons ensuite différentes applications qui **utilisent des plasmas et nous présenterons les effets du jet de plasma d'hélium à travers certains résultats obtenus dans l'équipe PRHE.**

Dans le chapitre 2, nous présenterons en détail le matériel et les techniques utilisés **pour la caractérisation du jet de plasma. Nous présenterons le jet de plasma d'hélium** caractérisé dans ce travail puis les différentes techniques de caractérisations électriques et optiques employées. Ce chapitre comporte entre autres la présentation **des dispositifs expérimentaux utilisés pour l'imagerie Schlieren, l'imagerie rapide filtrée et non filtrée en longueur d'onde ainsi que** pour la fluorescence induite par laser.

Le chapitre 3 sera consacré à la présentation des résultats obtenus par diagnostics électriques et optiques du jet de plasma pour différentes surfaces traitées et différents

paramètres opératoires. Nous mettrons en évidence les phénomènes ayant lieu dans le jet de plasma en fonction de la nature de la surface traitée et leur influence sur le **plasma et sur le flux d'hélium à la sortie du dispositif. Nous présenterons également** les différentes espèces excitées générées par le jet de plasma ainsi que leur distribution **spatiotemporelle au moyen de la spectroscopie d'émission optique et de techniques d'imageries rapides filtrées en longueur d'onde.**

Dans le chapitre 4 seront présentées les résultats des mesures de densités absolues de molécules hydroxyles OH et leurs répartitions dans le jet de plasma obtenues par fluorescence induite par laser (LIF). **Nous détaillerons d'abord** la technique LIF ainsi que le modèle utilisé pour calculer les densités absolues de OH à partir des signaux LIF **acquis expérimentalement. Nous montrerons ensuite l'influence de la nature des surfaces traitées et de différents paramètres d'utilisation du jet sur les densités de OH** mesurées et leurs répartitions dans le jet de plasma.

Enfin, nous **clôterons cette étude par l'analyse de l'eau ultrapure traitée par le jet de plasma d'hélium. L'évolution du pH et de la conductivité de l'eau activée par plasma** en fonction du temps de traitement sera présentée. Nous montrerons ensuite **l'influence de** différents paramètres opératoires du jet de plasma sur les concentrations **de peroxydes d'hydrogène H₂O₂, de nitrites NO₂⁻ et de nitrates NO₃⁻** mesurées dans l'eau ultrapure traitée. **L'influence de l'ajout d'oxygène dans le flux d'hélium sur la production d'espèces à longue durée de vie dans l'eau ultrapure sera étudiée. Nous utiliserons l'imagerie rapide et la fluorescence induite par laser afin de comprendre l'influence de l'oxygène sur les caractéristiques du jet de plasma et faire le lien avec les concentrations d'espèces mesurées dans l'eau ultrapure.**

Chapitre 1
Contexte de l'étude

Dans ce chapitre seront détaillées la **définition d'un plasma** ainsi que des notions de base sur la physique de ce milieu. Nous présenterons les mécanismes de formation des plasmas hors-équilibre à la pression atmosphérique. Nous nous intéresserons ensuite à une source plasma en particulier ; le jet plasma, qui est la source plasma étudiée dans ce travail. Enfin, nous présenterons quelques applications où les plasmas sont présents à travers la **littérature avant d'exposer des résultats obtenus dans l'équipe PRHE en utilisant le jet de plasma d'hélium**. Nous terminerons cette partie par les objectifs de la thèse.

1.1 Généralités sur les plasmas

1.1.1 Définition du plasma

Le terme plasma désigne au sens large la famille des gaz ionisés. Il est considéré comme le quatrième état de la matière. Un plasma est donc un gaz ionisé contenant des ions et des électrons, hautement réactif et sensible aux champs électromagnétiques. Plus précisément, un gaz ionisé **est désigné comme un plasma s'il est électriquement neutre, c'est-à-dire s'il possède des** électrons et des ions positifs en quantité égale dans son volume et en quantité suffisante pour affecter ses propriétés électriques [1]. La séparation de charges entre les ions et les électrons donne naissance à un champ électrique, et le flux de particules chargées donne naissance à un courant électrique et un champ magnétique [2].

Le terme « plasma » a été utilisé pour la première fois par le scientifique Irving Langmuir en 1922 par analogie avec le plasma sanguin où différents éléments sont également maintenus dans un milieu fluide [3]. Bien que les plasmas existent naturellement sur Terre, comme la foudre ou les aurores boréales, il est possible de les générer dans les laboratoires et les industries pour les étudier et utiliser leurs propriétés pour diverses applications. Dans ce cas, les plasmas sont le plus souvent initiés **à partir de l'application d'un champ électrique, d'un champ magnétique ou d'ondes hautes fréquences** à un gaz. Les électrons libres présents dans le gaz vont alors

recevoir **de l'énergie** et entraîner des collisions avec les atomes du gaz, produisant de **nouveaux électrons par processus d'ionisation**. Par effet d'avalanche, un plasma est alors généré avec une quantité de particules chargées définie par différents paramètres opératoires tels que le gaz utilisé ou la puissance appliquée [4].

1.1.2 Caractéristiques des plasmas

Un plasma contient un certain nombre d'électrons, d'ions et de particules neutres par unité de volume, que l'on peut respectivement noter n_e , n_i et n_0 . Un plasma est macroscopiquement neutre ; la charge électrique totale est nulle dans un volume du plasma suffisamment grand pour contenir un grand nombre de particules :

$$n_e = n_i \quad (1-1)$$

Le volume du plasma est suffisamment petit par rapport aux longueurs caractéristiques pour les variations des paramètres macroscopiques, tel que la densité ou la température. Notons que dans des gaz dits « électronégatifs », tels que le dioxygène, la forte affinité électronique des particules du gaz mène à la génération d'ions négatifs.

Un des paramètres clé permettant la classification des plasmas en différentes familles est le **degré d'ionisation** qui donne une information sur le nombre de particules ionisées par rapport au nombre de particules neutres **et que l'on exprime** :

$$\alpha = \frac{n_e}{n_0 + n_e} \quad (1-2)$$

A partir de cette valeur, on distingue alors :

- Les plasmas fortement ionisés ($\alpha > 10^{-4}$) où la densité d'espèces chargées est importante. Dans ce cas, le plasma est dit « chaud » quand il est à l'équilibre thermodynamique complet. Les différentes particules composant le plasma sont toutes à la même température et on note $T_e = T_i = T_0$. Les températures

atteintes dans ces types de plasma sont souvent de l'ordre du million de kelvin.

Ces plasmas se retrouvent dans le milieu spatial (étoile) ou dans des conditions très particulières (tokamaks). On distingue également les plasmas fortement ionisés « froids » à l'**équilibre thermodynamique locale** où $T_e \approx T_i = T_0$. Ce sont **typiquement les plasmas de torches et d'arcs où les températures sont de l'ordre de la dizaine de milliers de kelvin.**

- Les plasmas faiblement ionisés ($\alpha < 10^{-4}$) dans lesquels les ions et les électrons sont largement minoritaires par rapport aux particules neutres. Ces plasmas, en **dehors de l'équilibre thermodynamique**, font partie de la famille des plasmas « froids ». Les électrons ont une masse bien inférieure à celles des autres **particules du gaz, ce qui rend le transfert d'énergie par application d'un champ électrique très efficace pour les électrons.** De ce fait, la température électronique des électrons est très supérieure à la température des particules lourdes du gaz. En effet, **le transfert d'énergie thermique des électrons vers les particules lourdes du gaz est peu efficace** compte tenu de la différence de masse des particules [5]. Dans la suite de ce travail, nous nous intéresserons en particulier à ce dernier type de plasma.

Il faut finalement distinguer les plasmas hors-équilibre à basse pression de ceux à la pression atmosphérique. La pression du gaz est un paramètre important ayant une grande influence sur **le comportement et la nature d'un plasma.** À basse pression, le **libre parcours moyen des particules du plasma, c'est-à-dire la distance que parcourt une particule sans interagir avec une autre particule, est grand** et le nombre de collisions entre particules est donc relativement faible. Dans ce cas le transfert de quantité de mouvement entre électrons et particules neutres est très faible et le gaz est en fort déséquilibre thermodynamique. La température des électrons est nettement supérieure à la température des particules lourdes du plasma. Au contraire, quand la pression augmente, le libre parcours moyen des particules diminue et le nombre de collisions augmente. La température des lourds tend vers la température électronique ce qui fait tendre le **plasma vers l'équilibre thermodynamique.** Cependant, pour certaines applications, notamment dans le domaine biomédical, la température du plasma doit être proche de la température ambiante afin de ne pas endommager les biomatériaux traités par le plasma. Le fait de travailler à basse pression étant une contrainte lourde pour de nombreuses applications, notamment pour le traitement du vivant, différentes sources plasmas alliant basse température, fonctionnement à la

pression atmosphérique et haute réactivité ont été développées. Les électrons hautement énergétiques contenus dans ces plasmas permettent une chimie riche et complexe. Les plasmas permettent entre autres de générer une grande variété **d'espèces chargées, excitées, et réactives, ainsi que des émissions UVs - Visible** et des champs électriques.

Ces dernières années, un type de sources plasma en particulier a beaucoup été étudié par la communauté des plasmas en collaboration avec des biologistes, les jets de **plasma. Pour leur facilité de fabrication et leur simplicité d'utilisation, les jets plasmas** sont devenus des sources plasmas très répandues et étudiées dans de nombreux laboratoires. Nous détaillerons leur fonctionnement et les processus liés à la physique de telles sources plus en détail dans ce chapitre.

1.2 Plasma froid à la pression atmosphérique

1.2.1 **Génération d'un plasma froid à la pression atmosphérique**

1.2.1.1 Claquage du gaz et courbes de Paschen

La tension de claquage d'un gaz compris entre deux électrodes planes et parallèles dépend fortement de la pression du gaz et de la distance inter-**électrode, comme l'a** démontré Sir J. Paschen en 1901. La Figure 1.1 représente les courbes de Paschen pour différents gaz. Les courbes de Paschen **présentent toutes une tension d'amorçage** minimale pour un certain produit *pression × distance*, qui est donc la condition optimale pour générer une décharge. En effet, à haute pression, le libre parcours moyen des électrons du plasma est fortement réduit. Le nombre de collisions est **important, mais les électrons ne peuvent emmagasiner suffisamment d'énergie pour causer l'ionisation des particules. Seule une augmentation du champ électrique, et donc de la tension inter-électrode, peut permettre aux électrons d'acquérir suffisamment d'énergie pour permettre les mécanismes d'ionisation et initier la**

décharge. Au contraire, à basse pression, le libre parcours moyen des électrons est **important, mais leur probabilité d'entrer en collision avec d'autres particules est plus faible**. Une augmentation de la tension permet alors une augmentation de la probabilité de collision entre les électrons et les particules du gaz.

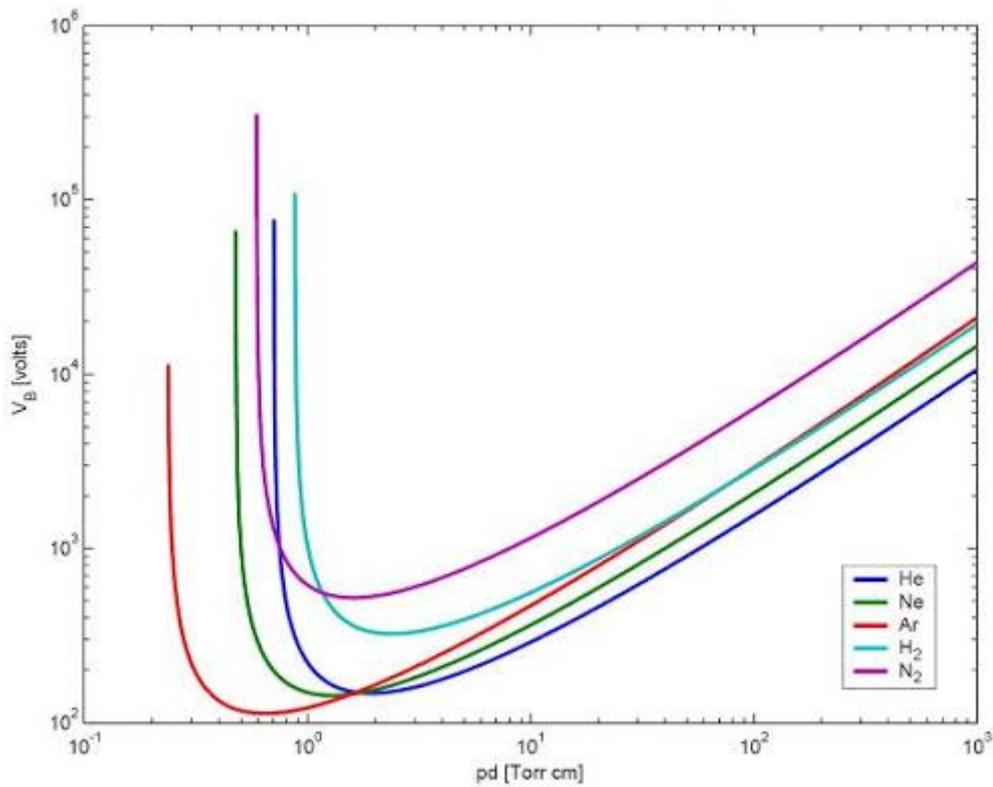


Figure 1.1 : Courbes de Paschen pour différents gaz (D'après Lieberman et Lichtenberg [6]).

Cette tension d'amorçage dépend également du gaz choisi pour générer le plasma. Ainsi, les gaz rares atomiques possèdent une tension d'amorçage plus faible par rapport à des gaz moléculaires tel que le O₂ ou le N₂. **Il est donc plus simple d'amorcer et d'entretenir un plasma dans l'hélium que dans l'air.**

1.2.1.2 Processus d'ionisation

L'ionisation est le processus clé de la génération et de l'entretien d'un plasma. Il est majoritairement responsable de la production de particules chargées nécessaires à

l'existence même d'un plasma. Plusieurs processus peuvent être source de d'espèces chargées [1]:

- Ionisation par impact électronique
Un électron possédant une énergie supérieure à l'énergie d'ionisation d'une particule permet son ionisation après une collision.
- Ionisation par collision de particules lourdes
De même, une collision entre des ions, des atomes, des molécules ou des espèces excitées sur des niveaux électroniques ou vibrationnels élevés peut produire un **ion si l'énergie totale des deux particules impliquées est supérieure à l'énergie d'ionisation.**
- Photoionisation
Un photon suffisamment énergétique rencontre une particule neutre peut générer une paire électron-ion. **C'est un processus clé de la propagation d'un streamer.**
- Ionisation Penning
Un métastable (une particule excitée possédant une durée de vie relativement longue) **avec une énergie d'excitation supérieure au potentiel d'ionisation de la particule cible peut générer un ion. C'est par ce mécanisme que les métastables jouent un rôle prépondérant dans les plasmas en tant que réservoir d'énergie pour la production d'espèces chargées [7]–[10].**

1.2.1.3 Les collisions entre particules dans un plasma

Les collisions entre particules sont à la base de la nature réactive des plasmas. Parmi les différents paramètres permettant de décrire ces processus, le plus important est sans doute la probabilité de collision entre deux particules pour une réaction donnée **que l'on appelle aussi section efficace** (notée σ). Physiquement, une collision entre deux particules est due à la déformation de leurs nuages électroniques quand deux **particules approchent l'une de l'autre. Deux particules A et B** peuvent être modélisées par des sphères de rayon r_A et r_B . Ces deux sphères peuvent alors entrer en collision si elles se trouvent dans une zone ayant une aire égale à $\pi(r_A+r_B)^2$ quand elles sont **proches l'une de l'autre, d'où le fait de parler de section efficace** pour désigner une

probabilité de collision. Chaque réaction impliquant au moins deux particules est caractérisée par sa section efficace ; plus la section efficace est importante, plus la réaction a de chances de se produire [1]. Les principaux processus collisionnels ayant lieu dans les plasmas entre deux particules sont schématisés sur la Figure 1.2. Nous nous intéresserons dans cette partie à quelques-uns de ces processus. On peut distinguer deux types de processus dans les plasmas [1] :

- Les collisions élastiques : **L'énergie interne des particules impliquées dans la collision n'est pas impactée et l'énergie cinétique totale est conservée.** Une redistribution de l'énergie cinétique se fait alors entre les deux particules.
- Les collisions inélastiques : **Une partie de l'énergie cinétique des particules est transformée en énergie d'interne lors de la collision. Ce type de collision permet la génération d'espèce excitées, chargées et/ou réactives dans le plasma et est donc fondamental.**

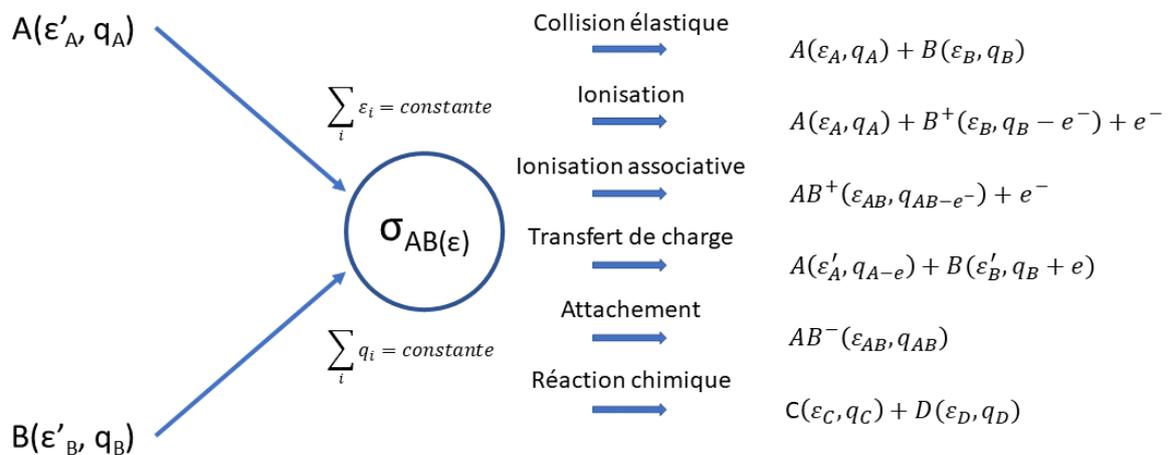


Figure 1.2 : Principaux processus collisionnels entre deux particules A et B dans un plasma ($\sigma_{AB}(\epsilon)$: section efficace, ϵ : énergie totale de la particule, q : charge de la particule, e^- : charge élémentaire) (D'après Meichsner et al. 2012 [11]).

1.2.1.4 Production d'espèces excitées

Les collisions inélastiques entre particules dans le plasma peuvent générer des espèces excitées. En effet, une particule transmet une partie de son énergie à une autre particule **induisant un changement d'état**. Une particule peut atteindre un niveau état électronique supérieur, et sur des états vibrationnels et rotationnels supérieurs dans le **cas de molécules**. **En particulier, il est facile d'exciter les états de vibration et de rotation des molécules dans un plasma.**

Le Tableau 1.1 **permet de comparer l'énergie de dissociation, d'ionisation, de vibration et de rotation pour quelques molécules diatomiques parmi les plus courantes [12]**. Ces particules excitées sont présentes en grand nombre dans la plupart des plasmas, mais possèdent des durées de vie très courtes **de l'ordre de la nanoseconde et se dés excitent** par émission de photon. Pour certains états excités cependant, les règles de sélection empêchent la dés excitation de la particule par émission de photon comme pour la plupart des états excités. **Cette particule peut retourner sur un niveau d'énergie inférieur uniquement par collision avec d'autres particules. Ces états sont appelés états métastables et constituent des réservoirs d'énergie important pour d'autres réactions ayant lieu dans un plasma. De plus, ces états peuvent avoir une durée de vie de l'ordre de la seconde et persister après l'extinction d'un plasma [4].**

Molécule	H ₂	N ₂	O ₂
Energie de dissociation (eV)	4,588	9,756	5,118
Energie d'ionisation (eV)	15,426	15,58	24,2
Energie de vibration (eV)	0,5459	0,293	0,192
Energie de rotation (eV)	1,5 10 ⁻²	4,98 10 ⁻⁴	3,55 10 ⁻⁴

Tableau 1.1 : Energie de dissociation, d'ionisation, de vibration et de rotation pour quelques gaz diatomiques rencontrés en laboratoire (D'après P.Fauchaix. 2000 [12]).

Notons également que de nouveaux processus peuvent avoir lieu dans un plasma froid hors-équilibre lors de l'interaction avec une surface et doivent être pris en compte. Des

électrons secondaires sont émis par bombardement ionique de la surface par les particules chargées du plasma. Des processus de recombinaison ainsi que des réactions chimiques peuvent également avoir lieu aux environs de la surface, pouvant modifier la chimie du plasma et permettre la génération de nouvelles espèces (Figure 1.3).

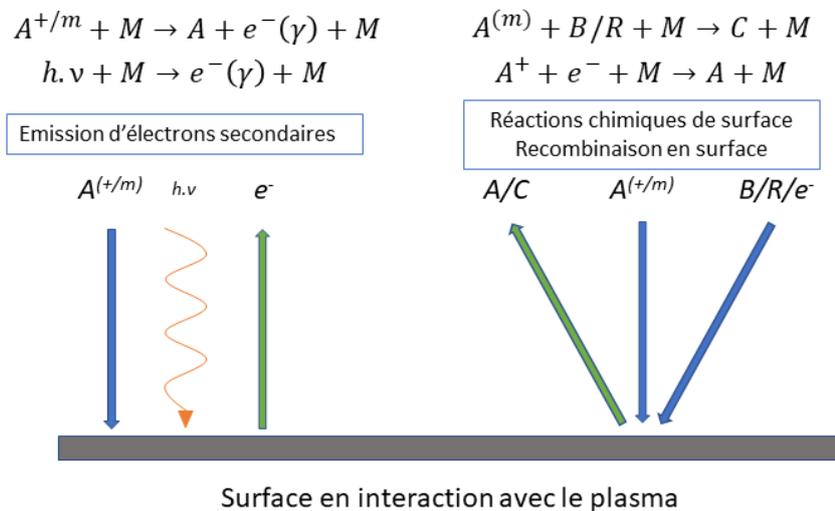


Figure 1.3 : Processus collisionnels élémentaires lors de l'interaction d'une surface avec un plasma froid hors-équilibre ($A^{+/m}$: ion/métastable, R : radical, $h\nu$: photon, e^{-} : électron, $A/B/C$: atome ou molécule, M : surface) (D'après Meichsner et al. 2012 [11]).

1.2.1.5 Processus de recombinaison électronique et d'échange de charges

Les processus d'ionisation permettant la génération d'espèces chargées sont contrebalancés par des processus de perte assurant un équilibre des populations d'espèces chargées dans le plasma :

- Recombinaison dissociative électron-ion
Une molécule excitée peut se recombiner avec un électron énergétique et se dissocier pour former une nouvelle molécule. Ces mécanismes possèdent des taux de réactions élevés dans les plasmas et contribuent à leur réactivité chimique.

- Transfert de charges ion-atome

Un transfert d'électron peut avoir lieu lors de la collision entre une particule neutre et un ion positif ou négatif. Si la réaction n'a pas de défaut d'énergie électronique, c'est un transfert de charge résonnant. Dans ce cas, cette réaction possède une grande section efficace. Les transferts de charges non-résonnants sont en grande partie responsables du comportement acide des plasmas d'air par la production d'ion H_3O^+ et de radicaux OH.

1.2.1.6 Processus impliquant des ions négatifs

Dans des gaz électronégatifs tel que l'oxygène, les densités d'ions négatifs peuvent être non négligeable et impliqués dans la génération de différentes espèces réactives.

- Attachement électronique dissociatif

Un électron qui entre en collision avec une molécule peut former un ion négatif de cette molécule sur un état excité et instable. L'ion se dissocie alors pour former un atome et un ion négatif dans une réaction endothermique (voir tableau).

- Attachement électronique à trois corps

Un électron et deux particules lourdes différentes peuvent former un ion négatif à travers ce processus. C'est un processus majeur de la perte d'électron dans un plasma quand l'énergie des électrons n'est pas assez importante pour permettre l'attachement dissociatif. Dans les plasmas froids d'air à la pression atmosphérique, ce processus exothermique joue un rôle très important dans la génération d'ion négatif O_2^- .

- Détachement associatif

Un ion négatif et une particule neutre peuvent former une molécule ainsi qu'un électron énergétique. C'est le processus inverse de l'attachement dissociatif. C'est un processus non-adiabatique avec un haut taux de réaction notamment dans les plasmas froids hors-équilibres.

Le Tableau 1.2 résume les processus présentés dans cette partie ainsi que d'autres processus importants ayant lieu dans les plasmas froids hors-équilibres.

Processus	Type	Effet macroscopique
$e^- + A \rightarrow e^- + A$	Collision élastique électron-atome	Mobilité électronique
$e^- + A \rightarrow e^- + A^*$	Excitation par collision électronique	Production de métastables
$e^- + A \rightarrow 2e^- + A^+$	Ionisation directe par collision électronique	Production d'espèces chargées
$A^* + B \rightarrow e^- + A + B^+$	Ionisation Penning	Production d'espèces chargées
$A^* + A \rightarrow e^- + A_2^+$	Ionisation associative	Formation d'ions moléculaires
$e^- + A^2 \rightarrow 2e^- + A^+ + A$	Ionisation dissociative	Production d'ions atomiques
$e^- + A^* \rightarrow 2e^- + A^+$	Ionisation en deux étapes	Production d'espèces chargées
$2e^- + A^* \rightarrow A^+ + 2e^-$	Ionisation pas à pas	Production d'espèces chargées
$h\nu + A \rightarrow e^- + A^+$	Photoionisation	Production d'espèces chargées
$e^- + A \rightarrow A^-$	Attachement électronique	Production d'ions négatifs
$e^- + A^- \rightarrow A + 2e^-$	Détachement électronique	Pertes d'ions négatifs
$e^- + A^* \rightarrow e^- + A$	Désexcitation (quenching)	Pertes de métastables
$e^- + A_2^+ \rightarrow A^* + A$	Recombinaison dissociative	Pertes d'espèces chargées
$A^+ + A \rightarrow A + A^+$	Echange de charge résonnant	Mobilité ionique
$e^- + A^2 \rightarrow e^- + A^* + A$	Dissociation par choc électronique	Production d'atome
$e^- + A^2 \rightarrow A^- + A$	Attachement dissociatif	Production d'ions négatifs
$e^- + A^- \rightarrow 2e^- + A$	Détachement par choc électronique	Pertes d'ions négatifs

Tableau 1.2 : Vue d'ensemble des principaux processus collisionnels dans les plasmas (D'après Fauchais 2000 [12]).

1.2.1.7 Production de radicaux dans les plasmas froids

Les espèces réactives produites dans le plasma sont un élément clé de leurs effets dans diverses applications. Dans ces applications, les électrons hautement énergétiques contribuent à la haute activité chimique des plasmas et permettent la production d'espèce hautement réactives pouvant générer différent processus au niveau des surfaces traitées. Les plasmas employés dans ces applications sont souvent générés dans l'air ambiant. Ainsi, les espèces réactives formées sont des espèces réactives de l'oxygène (ROS) et de l'azote (RNS). La dissociation des molécules de l'air par différents processus collisionnels permet la génération d'atomes réactifs tel que O et N, la formation de molécules et d'atomes excités ou d'ions positifs et négatifs [91]. Entre autres, l'attachement dissociatif de la molécule O_2 est source d'ions négatifs et d'atomes d'oxygène qui sont des espèces particulièrement réactives [13]. La Figure 1.4 présente les réactions chimiques primaires et les différentes espèces réactives produites dans un plasma d'air.

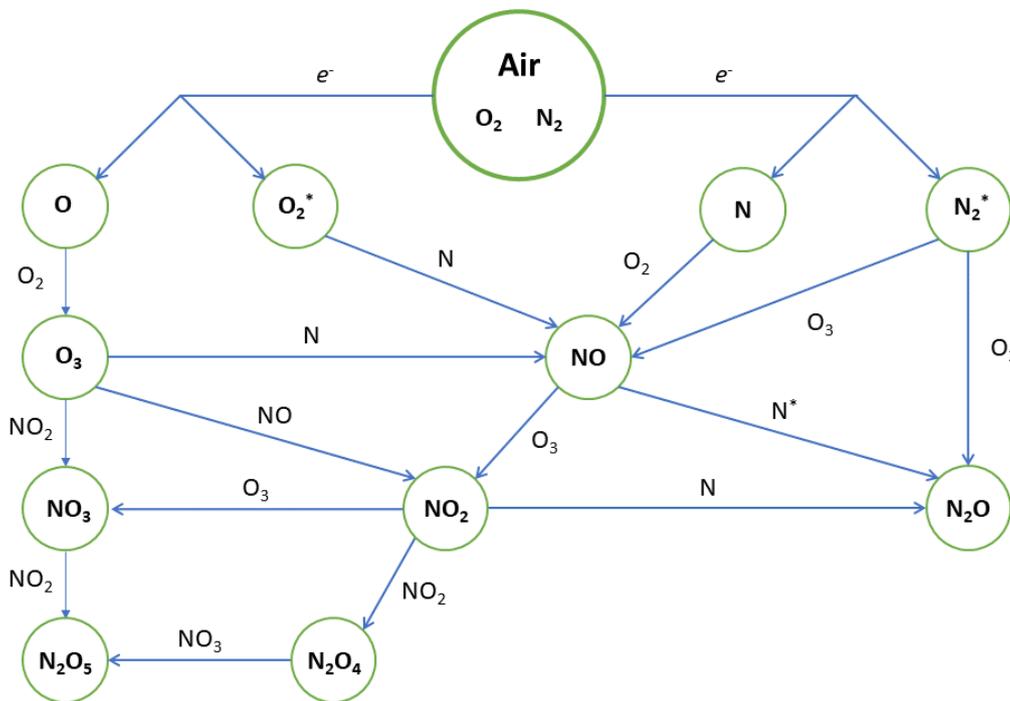


Figure 1.4 : Diagramme des réactions chimiques primaires dans l'air sec induites par impact électronique (D'après Becker et al. 2005 [14]).

1.2.1.8 Génération et propagation d'un streamer

Il existe différents types de mécanismes pouvant entraîner le **claquage d'un gaz**. Ces mécanismes et le type de plasma généré dépendent de nombreux paramètres, tel que la pression, la température, la distance inter-électrode ou encore la géométrie des électrodes. **Dans tous les cas, l'origine d'un claquage provient d'une avalanche électronique générée par l'accélération d'électrons germes** présents dans le gaz par un champ électrique, provoquant **des processus d'ionisation par collisions avec** les autres **particules du gaz**. **A la pression atmosphérique, le faible libre parcours moyen d'une particule fait qu'il est difficile de générer un plasma froid sans transiter vers un régime d'arc, entraînant généralement la génération d'un plasma thermique**. Dans ce cas le **nombre de collisions est alors très important et l'ionisation se produit par effet thermique, induisant l'échauffement du gaz par les collisions élastiques** et la température des particules tendant vers celles des électrons [12].

En évitant le passage à l'arc, le plasma peut rester à température ambiante : le type de décharge ayant lieu à cette pression est alors appelé streamer [15]. Considérons deux électrodes portées à un potentiel suffisamment élevé pour entraîner le **claquage d'un gaz** comme montré sur la Figure 1.5. **À la pression atmosphérique, l'avalanche électronique se produit sur un temps très court de l'ordre de la nanoseconde**. La différence de masse entre les ions et les électrons fait **qu'ils n'ont pas la même mobilité sous l'effet d'un champ électrique extérieur**. **A l'échelle de temps de l'avalanche électronique, pour une décharge de type streamer, les ions sont quasi statiques alors que les électrons dérivent à grande vitesse dans le champ électrique**. Il se crée alors un **champ électrique de charge d'espace dû à cette disparité spatiale de charges pendant la propagation de l'avalanche électronique, avec les électrons en tête et les ions en queue de l'avalanche** (Figure 1.5 (a)). Lorsque le **nombre d'électron en tête de l'avalanche atteint le critère de Meek (10^8)**, le **champ de charge d'espace devient alors du même ordre de grandeur que le champ électrique appliqué entre les électrodes**. Le **champ électrique au niveau de la tête de l'avalanche est alors déformé, ce qui va accentuer sa vitesse de propagation** [16].

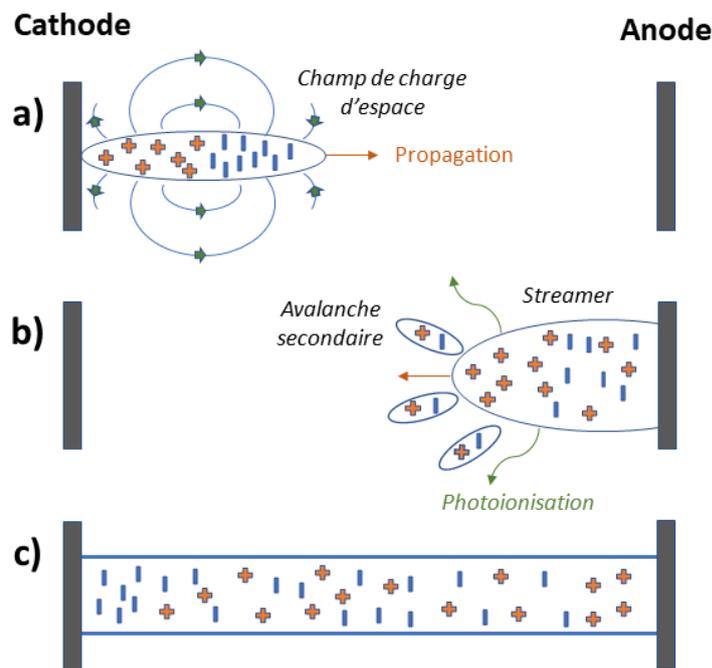


Figure 1.5 : Schéma de la propagation d'un streamer entre deux électrodes : a) Propagation de l'avalanche électronique vers l'anode. b) Formation du streamer et propagation de l'anode vers la cathode. c) Formation d'un canal de conduction entre les deux électrodes.

L'avalanche électronique atteint alors l'anode, laissant derrière elle une nappe d'ions et initiant la propagation du streamer à partir de l'anode. Suivant certains paramètres, le streamer peut se propager vers la cathode (streamer positif) ou vers l'anode (streamer négatif).

Nous nous intéresserons ici uniquement au cas des streamers positifs. Dans ce cas, les particules excitées par impact électronique libèrent des photons suffisamment énergétiques pour ioniser des particules du gaz au voisinage de la tête du streamer et émettre des électrons secondaires (Figure 1.5 (b)). C'est le processus de photoionisation qui entraîne la propagation du streamer de l'anode vers la cathode par avalanche électronique secondaire au voisinage de la tête du streamer [17]–[20]. Les électrons secondaires sont attirés par la tête du streamer, composée d'ions positifs, et se neutralisent, laissant la place à de nouveaux ions issus de l'ionisation par avalanche secondaire pour former la nouvelle tête du streamer. De nouveaux photons vont alors être émis, permettant au streamer de continuer sa propagation en direction de la

cathode. Une fois que la tête du streamer atteint la cathode, un filament continu de plasma se forme entre les deux électrodes (Figure 1.5 (c)). **Ainsi, la tête d'un streamer possède une forte capacité à ioniser le gaz sur son passage en laissant derrière elle une importante densité d'ions, d'électrons et de particules neutres excitées. Après l'extinction du streamer, les ions et les électrons se recombinent mais les espèces excitées à longue durée de vie peuvent subsister dans le canal formé par le passage du streamer**

Dans ce cas cependant, le plasma établi a alors de fortes chances de transiter **vers l'arc électrique si rien n'est fait pour limiter le courant circulant dans le canal de conduction. Plusieurs techniques ont été développées afin d'éviter le passage à l'arc et permettre de maintenir un plasma froid à la pression atmosphérique. Une des techniques parmi les plus utilisées est de recourir à des matériaux diélectriques pour couvrir au moins une des électrodes conductrices et empêcher le passage à l'arc. C'est le principe de la décharge à barrière diélectrique (DBD).**

1.2.1.9 Les décharges à barrière diélectrique

Une décharge à barrière diélectrique est générée entre deux électrodes dont au moins **une est recouverte d'un matériau diélectrique. Différentes configurations d'électrodes** sont ensuite possibles : planes, cylindriques, point-plan, etc. Ce type de décharge a été découvert en 1857 par W. Siemens et est utilisé dans de très nombreuses applications nécessitant de générer des plasmas froids à la pression atmosphérique [21]. **La présence d'un diélectrique permet de limiter l'énergie** déposée dans la décharge et **d'éviter le passage à l'arc.** Il faut cependant utiliser une tension alternative pour entretenir la décharge, sinusoidale ou impulsionnelle, en raison de la présence du diélectrique. Dans cette configuration, lorsque la tension appliquée devient suffisamment forte pour entraîner le claquage du gaz, un canal conducteur se forme entre les deux électrodes (Figure 1.6 (a)). **A la pression atmosphérique dans le cas d'une décharge à barrière diélectrique, ce canal conducteur est appelé micro-décharge et son rayon est de l'ordre de la centaine de micromètres** [89]. Un courant va alors pouvoir **circuler dans l'espace inter électrode à partir de ce canal, entraînant l'accumulation de**

charges négatives à la surface du diélectrique. Cette accumulation de charges sur le diélectrique entraîne une chute locale de la tension inter-électrode conduisant alors **l'extinction de la micro-décharge et prévenant l'apparition d'un arc. De nouvelles** micro-décharges peuvent alors se former à de nouvelles positions ne présentant pas de charges résiduelles sur le diélectrique (Figure 1.6 (b)). La génération de **micro-décharges persiste jusqu'à l'inversion de polarité des électrodes** (Figure 1.6 (c)). Enfin, les charges accumulées sur le diélectrique facilitent la formation de nouvelles décharges, permettant le claquage du gaz sous un champs électrique réduit.

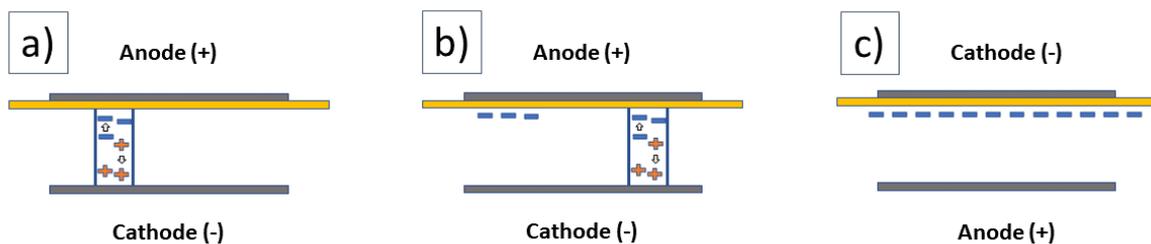


Figure 1.6 : Etapes de fonctionnement d'une DBD : a) établissement d'une première micro-décharge, b) extinction de la première micro-décharge et amorçage d'une nouvelle, c) changement de la polarité des électrodes.

Des espèces excitées à longue durée de vie peuvent subsister dans le canal résiduel où a eu lieu la micro-décharge. En effet, une micro-décharges débutent toujours par une **avalanche électronique et la propagation d'un streamer. On retrouve donc la présence d'ions et des électrons générés dans la tête du streamer et persistant dans sa queue,** ainsi que des espèces excitées demeurant dans le passage de la tête du streamer même après extinction de celui-ci.

1.2.2 Les jets de plasma froid à la pression atmosphérique

Une autre façon de générer un plasma froid à la pression atmosphérique est d'utiliser des dispositifs permettant la formation d'un « jet de plasma » dans l'air ambiant. Nous verrons notamment que la génération d'un jet de plasma partage plusieurs mécanismes communs avec les décharges de type streamer et les DBD.

1.2.2.1 Généralités des jets de plasma froid DBD

Les jets de plasma constituent une des sources parmi les plus utilisées dans de nombreuses applications nécessitant des plasmas. Un des avantages de ce type de source est de permettre la génération d'un plasma directement **dans l'air ambiant** ; le **plasma n'est pas confiné entre** des électrodes et **s'étend sur** plusieurs centimètres dans **l'air ambiant, permettant le traitement de n'importe quel** type de surface dans différentes configurations. La plume plasma générée est stable, homogène et à la température ambiante, ce qui permet de traiter directement la matière vivante. Ce sont **des dispositifs relativement récents et différentes configurations existent à l'heure** actuelle, comme le montre la Figure 1.7 [22]–[24]. Dans ces configurations, plusieurs électrodes peuvent être présentes et avoir soit une forme **annulaire autour d'un tube diélectrique** soit une **forme de pointe à l'intérieur du tube**.

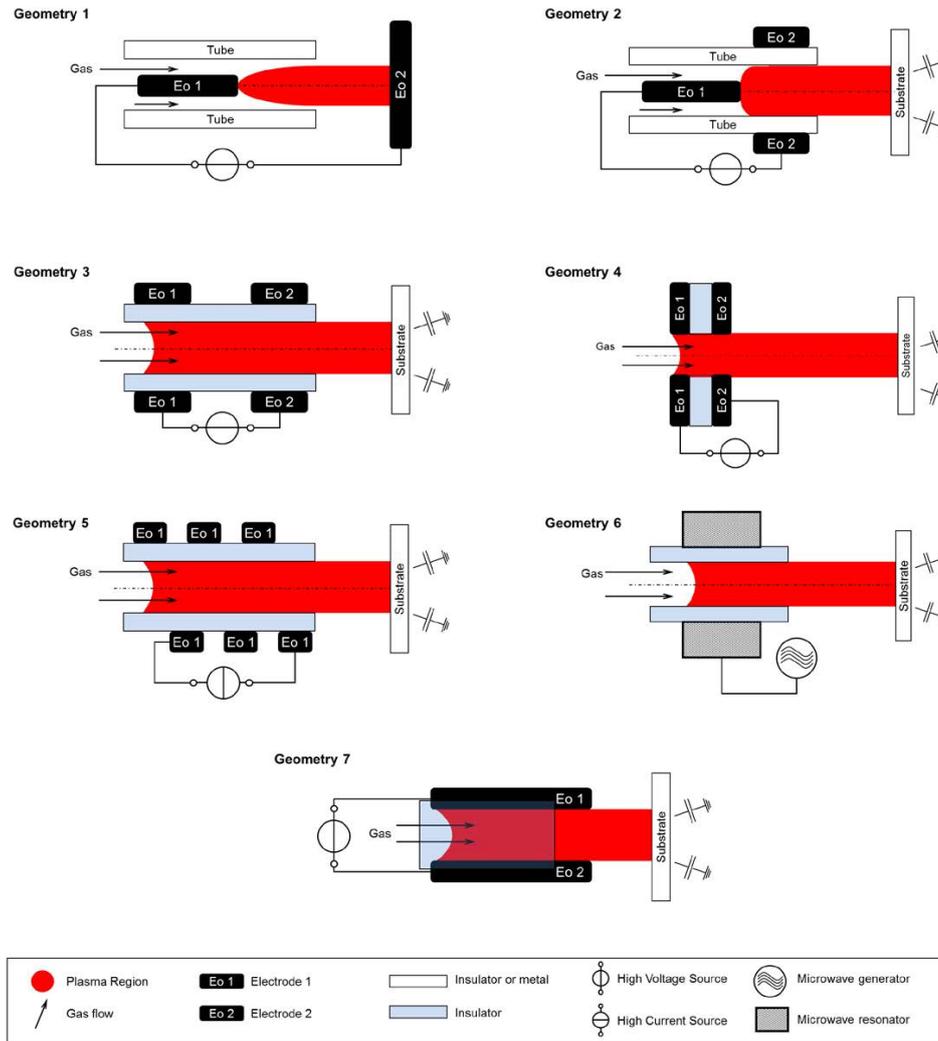


Figure 1.7 : Vu en coupe de différentes configurations de jet plasma rencontrés dans la littérature (D'après Winter et al. 2015 [25]).

Une des configurations parmi les plus répandues et étudiées est la configuration DBD à deux électrodes. Un gaz rare, généralement de l'hélium ou de l'argon, est introduit dans un tube diélectrique autour duquel sont placées deux électrodes reliées à une alimentation pulsée ou sinusoïdale fonctionnant à des fréquences de l'ordre du kHz (Figure 1.8). En plus du gaz rare, des mélanges gazeux ou de la vapeur d'eau peuvent être injectés dans le tube pour favoriser la production d'espèces réactives [13], [26]–[28].

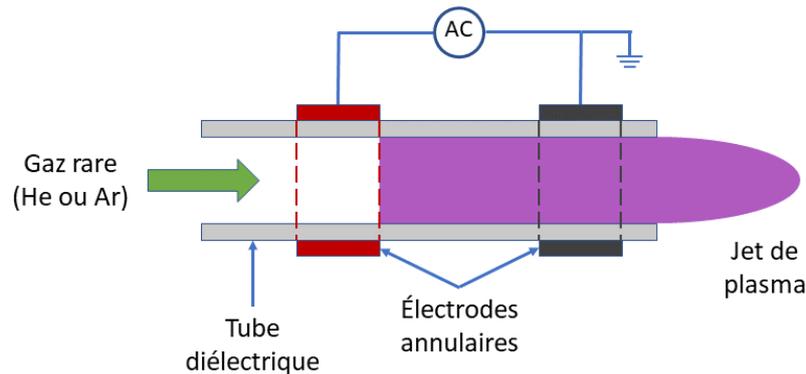


Figure 1.8 : Schéma d'un jet plasma en configuration DBD avec deux électrodes.

La décharge générée dans le tube diélectrique est de type DBD, le plasma n'est jamais en contact direct avec les électrodes. Ainsi, la décharge ne peut pas passer sur un **régime d'arc** et endommager la surface traitée. La plume plasma en sortie du tube est générée dans un mélange hélium/air permettant la production de nombreuses espèces réactives par les mécanismes présentés dans la partie précédente.

Ces sources présentent donc de nombreux intérêts pour les applications biomédicales ayant recours à des plasmas froids à la pression atmosphérique [29]–[31]. La température de la plume plasma est proche de la température ambiante ce qui évite tout dommage thermique à la partie traitée.

1.2.2.2 Génération et propagation de l'ondes d'ionisation

Le jet de plasma issu du tube diélectrique semble être un phénomène continu et stable quand il est observé à l'œil nu. Pourtant, de nombreuses études ont mis en évidence que le jet plasma est formé par la **propagation rapide d'ondes d'ionisation successives dans le flux d'hélium** [32]–[35]. Ces travaux ont montré que la formation et la **propagation d'une onde d'ionisation possèdent** de nombreuses similitudes avec les **streamers**. **L'onde d'ionisation** se forme dans le tube diélectrique au niveau des électrodes et se propage dans le flux d'hélium à une vitesse comprise entre 10^6 et 10^8 cm.s⁻¹. Plusieurs équipes ont étudié les mécanismes physiques gouvernant la

génération et la **propagation des ondes d'ionisation** dans les jets plasmas, par l'expérimentation et la modélisation.

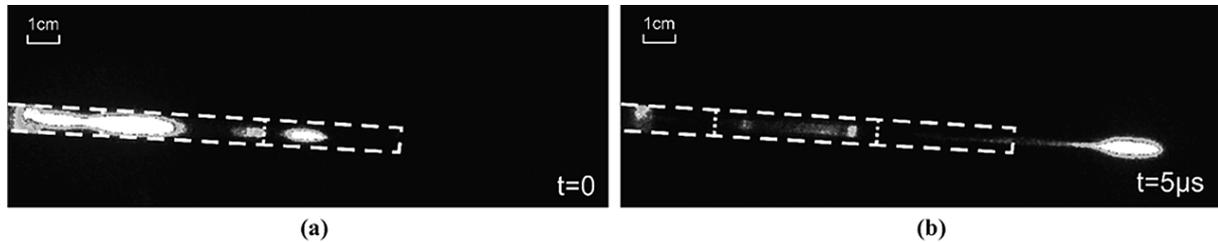


Figure 1.9 : Images obtenues avec une caméra rapide montrant la propagation d'une boule de plasma (l'onde d'ionisation) dans un jet plasma d'hélium à $t_0=0 \mu\text{s}$ et $t_1=t_0+5 \mu\text{s}$ (D'après Teschke et al. 2005 [32]).

Yousfi *et al.* ont confronté des mesures expérimentales avec un modèle fluide du jet de plasma. D'après leur simulation, la formation de l'onde d'ionisation n'est possible qu'en considérant les processus d'ionisation pas à pas des métastables de l'hélium [34]. L'onde d'ionisation se propage dans le tube en présentant un fort champ électrique en tête de l'onde, de la même manière qu'un streamer. Une pré-ionisation du gaz en tête de l'onde d'ionisation permet la propagation de l'onde dans le gaz, notamment grâce à l'ionisation Penning impliquant les métastables de l'hélium. Ici, les processus de photoionisation, qui jouent un rôle majeur dans la propagation des streamers positifs, ne sont pas essentiels à la propagation d'une onde d'ionisation générée par un jet plasma DBD. Breden *et al.* ont également réussi à modéliser la propagation d'une onde d'ionisation sans prendre en compte les processus de photoionisation en tête de l'onde d'ionisation [36]. Cependant, la vitesse de propagation de l'onde d'ionisation est plus importante en prenant en compte ce phénomène. La tête de l'onde d'ionisation possède un fort champ électrique et un haut taux d'ionisation distribués de manière annulaire en suivant les parois du tube diélectrique [35]. Cette forme annulaire est observée expérimentalement par imagerie et par simulation dans de nombreux travaux [37]–[41]. Ces observations montrent toutes que l'onde d'ionisation se propage avec une forme annulaire à l'intérieur du tube, puis tend à se refermer sur son centre pour former une boule au fur et à mesure de sa propagation dans le flux d'hélium à l'extérieur du tube, comme montré Figure 1.10 issu des simulations de Bœuf *et al.* [35].

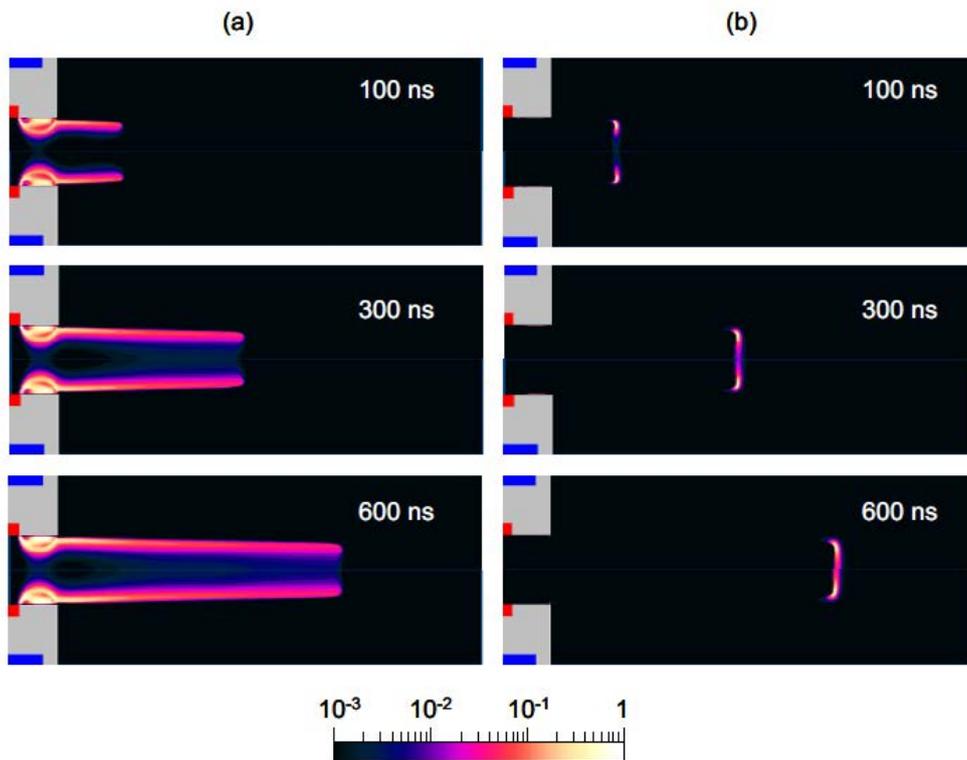


Figure 1.10 : Modélisation de la distribution de la densité électronique (a) et du taux d'ionisation (b) à trois différents moments pendant la propagation de l'onde d'ionisation dans un jet plasma (D'après Boeuf et al. 2013 [35]).

Ainsi, le champ électrique, la densité électronique et les densités d'espèces excités et réactives sont plus importantes sur les extrémités qu'au centre de l'axe de propagation de l'onde d'ionisation [42], [43].

A l'intérieur du tube, cette forme annulaire est due à la propagation de l'onde d'ionisation sur la surface du tube diélectrique. En sortie du tube, les travaux de simulation de G. V. Naidis ont montré que la densité électronique et la densité de molécules excitées de $N_2(C^3\Pi_u)$ sont maximales aux positions où la fraction molaire d'air dans le flux d'hélium est de 1% à une certaine distance du centre de l'axe de propagation de l'onde d'ionisation [43]. Le même auteur a également étudié l'impact de différents paramètres sur cette forme annulaire de l'onde d'ionisation [44]. Ainsi, plus le flux d'hélium est important, plus la distance sur laquelle l'onde d'ionisation conserve sa forme annulaire est importante. Plus le rayon du tube diélectrique et la tension appliquée sont importants, plus le rayon de l'onde d'ionisation est important. D'autres travaux ont montré que l'injection de faible quantité d'air ou de N_2 dans le flux d'hélium mène à une structuration de l'onde d'ionisation en disque et non plus en

anneau [28], [40], [45]. Ainsi, la diffusion de l'air ambiant dans le flux d'hélium et la création d'une interface entre le flux d'hélium et l'air ambiant est responsable de la forme annulaire de l'onde d'ionisation en sortie du tube.

L'onde d'ionisation peut également être influencée par les caractéristiques géométriques de la source. Sobota *et al.* ont montré que la distance entre les deux électrodes autour du tube diélectrique a une influence sur la puissance dissipée dans le plasma ainsi que sur l'efficacité du transfert de puissance [46]. Plus les électrodes sont éloignées l'une de l'autre, plus la puissance dissipée dans le plasma est importante. Le diamètre du tube diélectrique a également un impact sur la génération de l'onde d'ionisation. D'après Jogi *et al.* plus le diamètre du tube est faible, plus la tension nécessaire à l'allumage et au maintien du plasma doit être élevée [47]. De plus, la présence d'une électrode de masse autour du tube diélectrique n'est pas nécessaire à la génération des ondes d'ionisation, mais la décharge générée est fortement affaiblie en son absence [48], [49].

1.2.2.3 Analyse des espèces générées dans un jet plasma

Comme dans le cas d'un streamer, le passage de l'onde d'ionisation va générer différentes espèces excitées, chargées et radicalaires par une grande variété de processus déjà vu dans la partie 1.2.1.2. La désexcitation des états excités par voies radiatives permet d'accéder à de nombreuses informations sur les caractéristiques du plasma et sur les espèces générées. Des mesures de spectroscopie d'émission optique ont été réalisées par de nombreuses équipes durant ces dernières années. Gazeli *et al.* ont observé par spectroscopie la formation d'une importante densité d'espèces réactives émissives et étudié l'intensité de leur émission le long de l'axe du jet plasma étudié [50]. L'intensité des émissions observées est ainsi maximale à la sortie du tube et décroît le long de l'axe de propagation de la décharge. L'impact de l'ajout d'humidité dans le flux d'argon d'un jet plasma sur les intensités de raies d'espèces réactives émissives a été étudié par Sarani *et al.* [27]. Ainsi, l'ajout de 0,05% d'eau dans le flux d'argon permet d'accroître l'intensité de l'émission du radical OH excités par rapport à son émission obtenue dans de l'argon pure.

Pour observer les espèces non émissives, et notamment les espèces radicalaires dans leur état fondamental, la fluorescence induite par laser (LIF) est utilisée. Cette technique utilise un laser pour exciter une espèce moléculaire et étudier sa fluorescence afin de remonter à la densité absolue de l'espèce. Dilecce *et al.* ont utilisé cette technique pour mesurer des densités absolues de OH dans des plasmas froids à la pression atmosphérique de type DBD [51]. Yonemori *et al.* ont mesuré des densités **absolues de OH générées dans un jet plasma d'hélium par LIF afin d'obtenir une cartographie de la distribution du OH dans la plume plasma** [52]. Ils ont observé que la densité de OH était maximale à la sortie du jet, au centre de **l'axe de propagation de l'onde d'ionisation, et ont donc supposé que le radical OH est produit principalement grâce à la vapeur d'eau contenue dans le flux d'hélium en tant qu'impureté**. C. Zou et X. Pei ont au contraire observé un signal LIF plus intense **aux extrémités de l'onde d'ionisation qu'en son centre pour les premières décharges pulsées** [53]. Cependant, dans leurs résultats, au fur et à mesure que les décharges pulsées se succèdent, cette distribution annulaire tend à disparaître pour former un disque uniforme.

1.3 Applications des jets de plasma

Les plasmas sont utilisés dans de nombreux **domaines d'applications variés**. Nous avons vu que les électrons énergétiques présents dans les plasmas permettent la **génération de radicaux, d'espèces excités et chargées ainsi que de photons**. Ces espèces jouent un rôle prépondérant dans les nombreuses applications des plasmas. Dans cette **partie, nous présenterons d'abord les principales applications des plasmas froids hors-équilibre, à basse pression et à la pression atmosphérique**. Nous nous focaliserons ensuite sur les applications du jet de plasma d'hélium caractérisé dans ce travail à travers quelques travaux de l'équipe PRHE. Enfin, nous présenterons quelques résultats de la littérature sur l'interaction entre les jets de plasmas et des surfaces.

1.3.1 Généralités sur les applications des plasmas

Le domaine des plasmas hors-équilibres est fortement interdisciplinaire impliquant différents domaines de recherche. Les plasmas sont également de plus en plus utilisés dans différents secteurs industriels. La Figure 1.11 **permet d'avoir une vue d'ensemble des principaux domaines d'applications des plasmas à l'heure actuelle** [54].

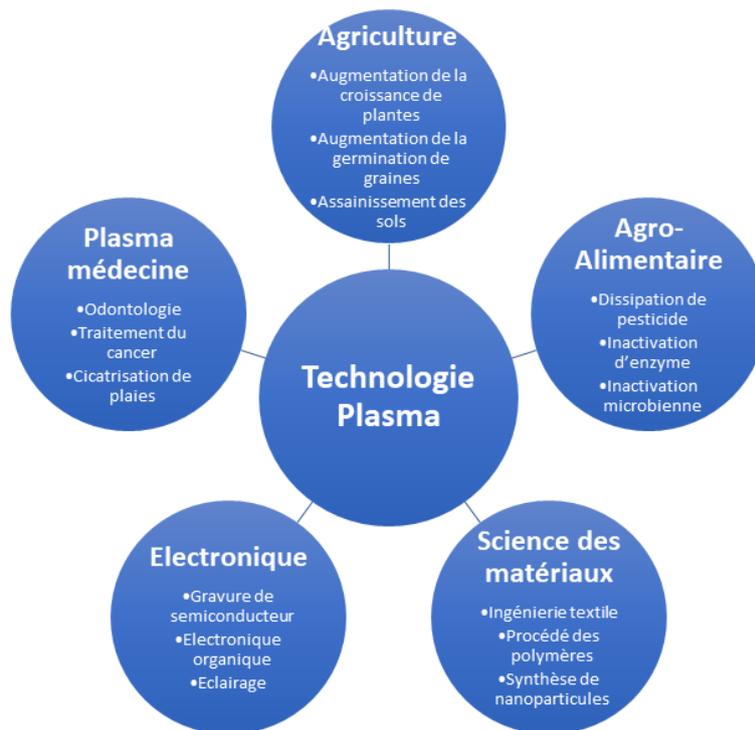


Figure 1.11 : Vue d'ensemble des principaux domaines d'applications des plasmas hors-équilibre dans la recherche et l'industrie.

Le traitement de surfaces est une des applications les plus anciennes des plasmas et parmi les plus utilisés dans de nombreux domaines industriels tel que la déposition de couches minces [55]–[67]. Le traitement de polymères par plasma est un domaine très **étudié encore aujourd'hui et constitue un enjeu industriel majeur** [68]–[77]. **Récemment, l'utilisation de plasmas pour le traitement et la fabrication de biomatériaux connaît un essor important** [78], [79]. Les plasmas sont également

employés pour la décontamination et la stérilisation de surfaces thermosensibles [80]–[85].

L'utilisation des plasmas dans l'agriculture est un domaine d'activité relativement jeune et extrêmement prometteur. Les plasmas sont utilisés pour traiter des aliments ou des graines susceptibles d'être contaminés par des champignons ou des bactéries responsables de pertes importantes pendant la culture et le stockage des graines [86], [87]. Ils sont également étudiés pour l'amélioration du taux de germination de graines et de la croissance des plantes [88]–[95].

Enfin, l'utilisation de plasmas froids hors-équilibres dans le milieu biomédical est sans doute le domaine d'application ayant connu l'essor le plus important durant ces dix dernières années. On retrouve les plasmas dans des domaines tel que le soin dentaire pour le traitement de la parodontite [96], [97], en dermatologie dans le traitement de maladies de la peau comme l'acné ou l'eczéma [98], dans le traitement de maladies fongiques [99] ou encore en cosmétique pour le rajeunissement de la peau [100] et le blanchiment des dents [101]. Trois domaines d'études se démarquent particulièrement et suscitent de nombreux efforts dans les différentes communautés en plasma médecine [22] :

- Inactivation de bactéries [83], [102]–[105].
- Cicatrisation de plaies chroniques [106]–[115].
- Traitement de cellules cancéreuses [103], [116]–[124].

Le rôle des espèces réactives générées par le plasma dans ces applications a été démontré dans plusieurs études [112], [125]–[127].

1.3.2 Applications du jet de plasma d'hélium

Les jets de plasma sont de plus en plus utilisés dans les applications des plasmas froids hors-équilibre pour leur facilité d'utilisation. L'équipe PRHE du laboratoire Laplace s'est intéressé à l'étude des effets du jet de plasma d'hélium faisant l'objet de cette thèse pour différentes applications liées aux domaines biomédicale et agricole.

En 2018, Bafail *et al.* ont étudié l'impact du jet de plasma froid d'hélium à la pression atmosphérique sur la germination de graines de *Arabidopsis thaliana* [128]. Dans

leurs travaux, le plasma permet de modifier la surface des graines et la perméabilité de leurs enveloppes. Le plasma entraîne une augmentation du taux de rupture du testa et de l'endosperme, qui sont des constituants de l'enveloppe extérieure de la graine, ce qui a pour effet de faciliter leur germination. En parallèle du traitement de graines, *Bafoil et al.* se sont également intéressés à l'effet de l'eau traitée par plasma sur la croissance des plantes. Les plantes arrosées avec de l'eau traitée présentent une taille et un nombre de feuilles plus importants qu'avec de l'eau non traitée. Un effet dopant peut donc être obtenu par traitement indirect des plantes avec de l'eau traitée par plasma.



Figure 1.12 : Effets de l'eau activée par plasma sur la croissance de *A. thaliana*. Photos prises après 28 jours de développement, arrosage avec de l'eau non traitée (A) et de l'eau traitée par plasma (B) (D'après Bafoil et al. 2018 [128])

L'effet antiprolifératif du jet de plasma d'hélium sur les cellules cancéreuses a été démontré par traitement indirect de sphéroïdes (modèle de tumeur 3D) de cellules cancéreuses du colon par Judée *et al.* [119].

Dans leurs travaux, le PAM (milieu activé par plasma) est généré par exposition d'un milieu de culture cellulaire au jet de plasma d'hélium. Les sphéroïdes sont ensuite transférés dans le PAM à différents temps après l'exposition du liquide de culture et leurs volumes sont ensuite mesurés. Une réduction du volume des sphéroïdes mis en contact avec le PAM est observée par rapport au volume des sphéroïdes contrôles se développant dans le milieu de culture non activé. Cet effet est présent même après avoir transféré les sphéroïdes dans le PAM quarante-huit heures après traitement.

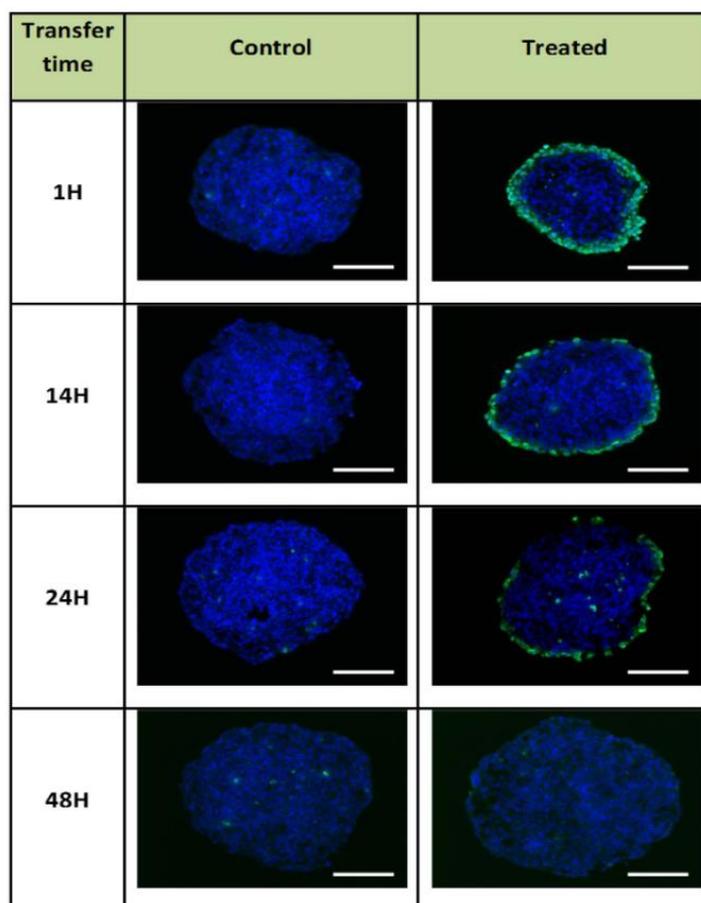


Figure 1.13 : Effet génotoxique du PAM détecté après 4 h de mise en contact avec les sphéroïdes pour 1 à 48 h après activation du liquide. Un marqueur permet de détecter les dommages à l'ADN présents dans les cellules (phospho-H2AX en vert) (D'après Judée *et al.* 2016 [119]).

Ainsi l'activation du liquide de culture par plasma génère des espèces réactives à longue durée de vie responsables de l'inhibition de la croissance des sphéroïdes, ce qui permet d'entrevoir la possibilité de stocker le PAM pour des traitements ultérieurs. De plus, il a été prouvé que le PAM induit des dommages à l'ADN, principalement aux cellules de la couche périphérique de la tumeur qui sont directement en contact avec le PAM (Figure 1.13).

Dans la continuité de cette étude, Chauvin *et al.* ont étudié la capacité d'inhibition du PAM généré avec le jet de plasma d'hélium sur des sphéroïdes de cellules cancéreuses de la tête et du coup (FaDu) [118]. Il a été montré que le PAM induit le détachement des cellules périphériques des sphéroïdes et une diminution de leurs volumes sur les premiers jours après le transfert des sphéroïdes dans le PAM pour 1 traitement (Figure 1.14). Cependant, une recrudescence de la croissance des sphéroïdes traités est observée les jours suivants, dépassant ainsi le volume des sphéroïdes contrôles. Jusqu'à un temps d'exposition du PAM de 120 s, plus le temps d'exposition est élevé plus la diminution de volume des sphéroïdes traités est importante le premier jour, et plus la prolifération cellulaire augmente les jours suivant.

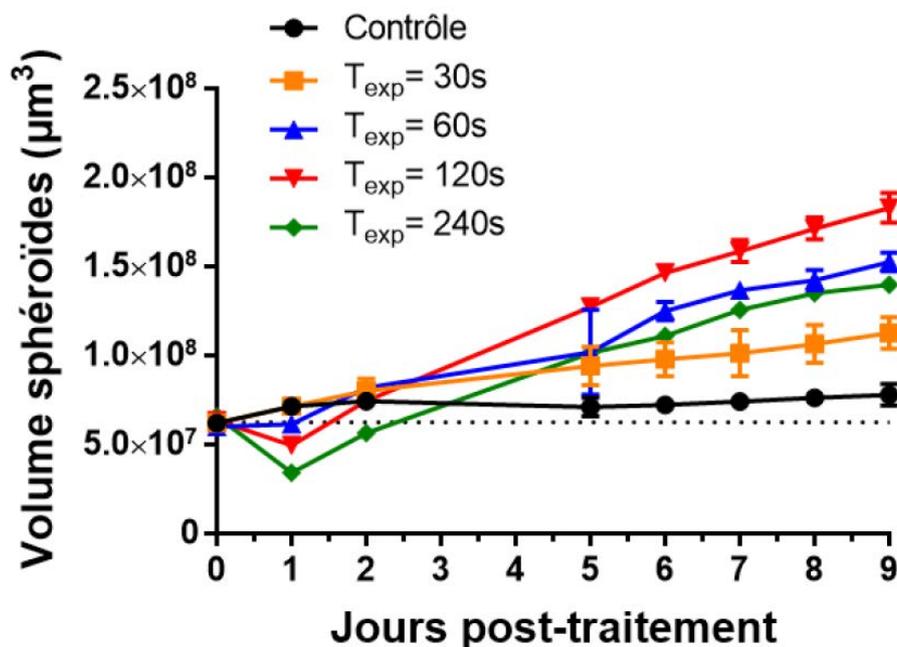


Figure 1.14 : Effets du PAM activé avec différents temps d'exposition au plasma sur la croissance relative des sphéroïdes FaDu (D'après Chauvin *et al.* 2018[118]).

Le rôle du H₂O₂ **général par l'activation du milieu par plasma** sur le détachement cellulaire le premier jour est mis en évidence. Cependant, l'exposition des sphéroïdes au PAM va également induire une résistance des cellules au H₂O₂ et une auto-organisation des sphéroïdes moins compacte. Les cellules du sphéroïde semblent développer des mécanismes de défense en réponse au stress induit par le PAM. Néanmoins, au bout de quatre traitements successifs **avec le jet de plasma d'hélium**, les sphéroïdes sont détruits entièrement. Ainsi, le traitement des sphéroïdes par PAM est efficace mais des mécanismes complexes peuvent avoir lieu pendant le traitement, amenant à une inefficacité du PAM ou même un effet négatif sur les cellules traitées si une mauvaise « dose » **d'espèces réactives est administrée. De plus, en fonction des lignées cellulaires traitées les résultats obtenus peuvent être très différents.**

1.3.3 Interaction du jet plasma avec une surface

Dans les différentes applications employant des jets plasmas, la plume plasma est emmenée à interagir avec différents types de surface, **qu'elle soit conductrice ou diélectrique, solide ou liquide.** La surface traitée va être modifiée par le plasma ; des espèces réactives vont être transportées vers la surface qui sera également soumise à des émissions UV-visible et un champ électrique. Mais le plasma va également être modifié par la présence de la surface et la dynamique de la décharge peut être considérablement modifiée par rapport à ce qui peut être observé en jet libre. De nombreux travaux de modélisation ont été réalisés afin de comprendre les mécanismes **impliqués dans la dynamique de l'onde d'ionisation lors de l'impact sur une surface.** Sakiyama *et al.* **ont modélisé l'interaction d'un jet plasma RF sur différentes surfaces** [40]. Leurs travaux ont montré que la dynamique et la structure du plasma sont fortement influencées par les propriétés électriques de la surface en interaction avec le **plasma. Le plasma est plus intense lorsqu'il interagit avec une cible conductrice par rapport à une surface diélectrique.** Norberg *et al.* **ont montré qu'une surface avec une faible permittivité diélectrique entraîne la propagation de l'onde d'ionisation sur sa surface, tandis qu'une surface avec une forte permittivité diélectrique entraîne un réamorçage de la décharge lors de l'impact de l'onde d'ionisation sur la surface et la formation d'un canal de conduction** [129]. D. Breden et L. L. Raja ont modélisé un jet

plasma en interaction avec une surface diélectrique (Figure 1.15) et ont montré que la propagation de l'onde d'ionisation dans l'air ambiant et sur une surface diélectrique est fortement influencée par le ratio He/air. Pour un certain pourcentage, la quantité d'air devient trop importante et atténue la présence des électrons en tête de l'onde d'ionisation, stoppant ainsi sa propagation.

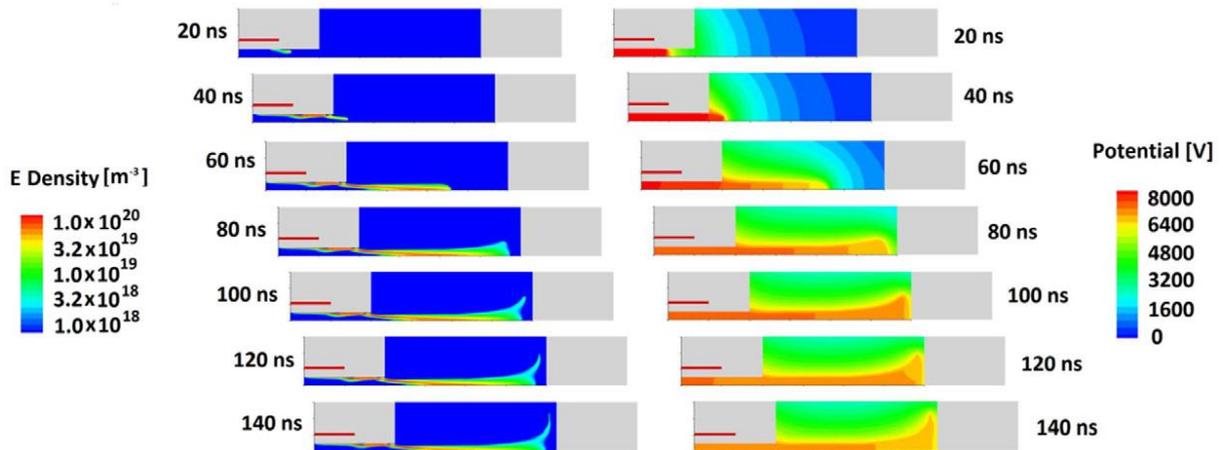


Figure 1.15 : Densité électronique (a) et potentiel électrique (b) dans le jet plasma en interaction avec une surface diélectrique pour différents instants après application de la tension (D'après D. Breden et L.L.Raja 2014 [130]).

Expérimentalement, Hofmann *et al.* ont étudié l'influence de différentes surfaces sur un jet de plasma d'argon RF [131]. Ils ont observé que la puissance dissipée dans le plasma et la température du gaz augmente significativement lorsque le plasma est en contact direct avec une surface conductrice. Ainsi, la présence d'une surface semble modifier le circuit électrique équivalent de la décharge, entraînant une modification de sa dynamique. L'impact de la présence d'une surface sur la concentration de métastables d'hélium (2^3S_1) et le champ électrique d'un jet plasma a été étudié par Darny *et al.* [132]. Une augmentation de la densité de métastables d'hélium dans la plume plasma et une modification du champ électrique longitudinal et radial ont été observées. La distribution et la densité des espèces générées dans le plasma peuvent également être influencées par la présence d'une surface. La Figure 1.16 issue des travaux de W.Yan et D.J.Economou montre la distribution de certaines espèces générées par un jet plasma lors de l'interaction avec une surface conductrice [133]. Pour une cible conductrice, la densité des espèces est importante et maximale au centre

de l'axe de propagation de l'onde d'ionisation. Les auteurs ont montré que pour une surface diélectrique, la distribution des espèces sur la surface présente au contraire une forme annulaire avec des densités moins importantes.

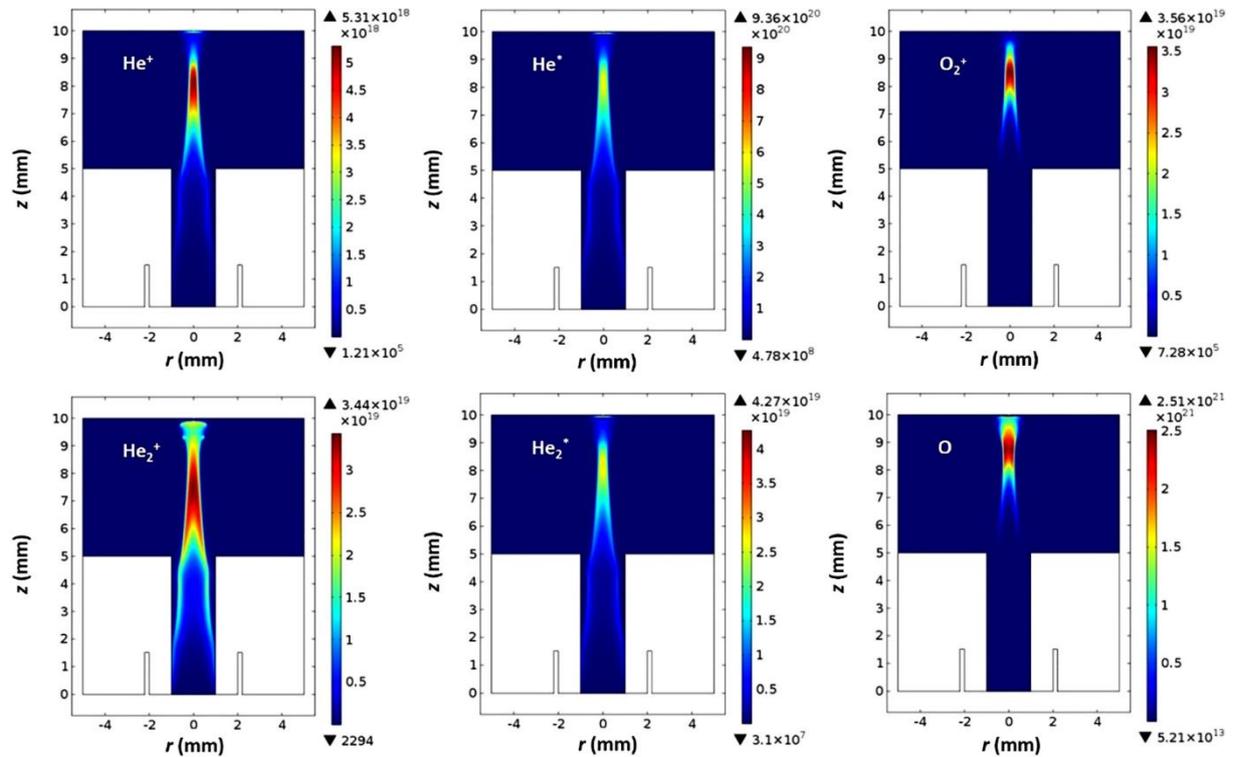


Figure 1.16 : Modélisation de la distribution spatiale des densités de certaines d'espèces dans un jet plasma d'hélium en interaction avec une surface conductrice pour un temps donné (110 ns après application de la tension) (D'après W.Yan et D.J.Economou 2016 [133]) .

De nouveaux mécanismes apparaissent lorsque l'onde d'ionisation impacte une surface. D'autres paramètres s'ajoutent alors lors de l'étude d'un jet plasma, tel que la distance entre la surface et la sortie du tube de la source. La compréhension et la prise en compte de ces mécanismes est d'une importance majeure afin d'optimiser les jets plasmas utilisés dans différentes applications où le jet est amené à interagir avec une grande variété de surfaces. Ainsi il est important de se rapprocher au plus près des conditions réelles d'utilisation du jet en utilisant différentes surfaces lors de la caractérisation d'un jet plasma.

1.4 Objectifs de la thèse

Dans ce chapitre, nous avons pu voir que les plasmas froids hors-équilibre à la pression **atmosphérique sont utilisés dans un large panel d'applications allant de la polymérisation de surface au traitement de cellules cancéreuses**. De nombreux mécanismes mènent **à la génération d'une grande variété d'espèces qui joue un rôle majeur** dans les applications des plasmas. Ainsi les plasmas froids sont un excellent moyen de générer et transporter des espèces chimiques vers une surface sans entraîner de dommages thermiques. En particulier, les jets plasmas sont notamment employés **dans les applications biomédicales pour leur capacité à traiter facilement n'importe quel type de surface à l'air libre**.

Cependant, afin d'optimiser les traitements par jet plasma, il est important de caractériser au mieux ce type de source et de trouver les paramètres opératoires optimaux pour améliorer leur utilisation et concevoir de nouvelles sources répondant aux besoins des chercheurs et des industriels en fonction des applications. Nous avons vu **qu'il existait une grande variété de jet plasma, possédant des configurations d'électrodes différentes, des géométries différentes, alimenté par divers types de tension et utilisant différents gaz en fonction des équipes de recherches**. Ainsi, il est souvent délicat de comparer directement des résultats issus de la littérature sans tenir **compte du type de jet employé. Les résultats peuvent même être très différents d'une géométrie à une autre**. Il est donc important de caractériser un jet plasma en fonction **des besoins d'une équipe de recherche pour obtenir les résultats** les plus fiables possibles. De plus, de nombreux résultats de la littérature sont obtenus en jet libre alors que nous avons vu que la surface traitée par le jet influence grandement la dynamique du plasma, modifiant sa structure et ses paramètres. En fonction de la surface traitée, ces modifications peuvent être de natures différentes. Ainsi, même en utilisant un jet plasma identique pour de la cicatrisation de plaies ou du traitement **de l'eau, le plasma généré dans ces deux applications sera radicalement différent, en particulier les densités d'espèces réactives ne seront pas comparables. Il est donc important de caractériser un jet plasma au plus proche des conditions réelles d'utilisation**.

Cette thèse est donc consacrée à l'étude d'un jet plasma d'hélium DBD utilisé dans le groupe PRHE du laboratoire LAPLACE pour différentes applications biomédicales. Ce jet plasma a été utilisé dans les thèses de J. Chauvin [134], F. Judée [135] et E. Grisetti

[136] pour la génération de milieu activé par plasma (PAM) et le traitement de tumeurs cancéreuses. Dans ces travaux, le rôle majeur des espèces réactives, en particulier le radical hydroxyle OH, sur les effets cytotoxiques du plasma a été observé.

Afin d'améliorer et de contrôler la production de ces espèces, nous avons caractérisé le **jet plasma d'hélium en étudiant l'impact de différents paramètres sur les** caractéristiques du jet plasma et la production des espèces réactives et excitées dans le **but d'optimiser les traitements** par jet plasma. Pour cela, différentes techniques de caractérisation électriques et optiques ont été utilisées et seront présentées dans ce **manuscrit. L'impact de différentes surfaces sur les caractéristiques** du jet plasma et les espèces générés sera étudié. Dans un premier temps, les résultats des caractérisations **électriques et optiques et l'influence de la distance de traitement, du débit d'hélium et** de la mise à la masse des surfaces sur le jet plasma seront présentés. Ensuite, nous présenterons les mesures de densités absolues de OH dans le jet plasma obtenues par **LIF et PLIF pour différents paramètres. Enfin, l'analyse de liquides traités par jet** plasma sera mise en lien avec ces résultats.

Le prochain chapitre est consacré à la présentation des différentes techniques et dispositifs utilisés pour la réalisation de ces travaux.

Chapitre 2

Matériel et méthode

Dans ce travail de recherche, nous avons utilisé un jet de plasma d'hélium à la pression atmosphérique. Ce jet est utilisé par l'équipe PRHE pour le traitement des microtumeurs et la cicatrisation des plaies [118], [137], [138]. Une partie de ces travaux a déjà été présenté dans le chapitre précédent et portes sur la compréhension des mécanismes impliqués lors du traitement direct et indirect de cellules cancéreuses. Les expérimentations qui ont mené à ces résultats ont été effectuées pour des paramètres opératoires fixes du jet plasma et qui seront repris dans cette étude.

Dans ce chapitre seront présentés le jet plasma utilisé pour ce travail ainsi que les différents outils de diagnostic utilisés pour sa caractérisation. Les outils de diagnostic sont répartis en deux catégories : électrique et optique (**spectroscopie d'émission**, imagerie rapide, imagerie Schlieren et Fluorescence Induite par Laser (LIF)). Une troisième partie présentera les appareils utilisés pour la caractérisation de liquides traités par jet plasma.

2.1 Caractéristiques du jet plasma d'hélium

2.1.1 Configuration du jet plasma

La configuration du jet de plasma, basée sur le principe des décharges à barrières diélectriques, est présentée dans cette partie et sera conservée pour le reste de cette étude. Un schéma descriptif du dispositif est présenté sur la Figure 2.1. Le jet de plasma est **constitué d'un tube diélectrique en quartz** de diamètre interne 4 mm, de diamètre externe 6 mm et long de 22 cm. Deux électrodes en aluminium de largeur 20 mm et espacées de 10 mm sont entourées autour du tube. Ces électrodes peuvent également être remplacées par des électrodes dites « transparentes » **constituées d'un fin grillage métallique** dans une matrice conductrice, permettant ainsi le suivi **de l'évolution spatiotemporelle de la décharge à l'intérieur du tube diélectrique**. **L'électrode supérieure est reliée à la haute tension, l'électrode inférieure, située au voisinage de la sortie du tube, est reliée à la masse.** Le dispositif est ensuite confiné dans une matrice **isolante afin d'assurer une manipulation sans danger.**

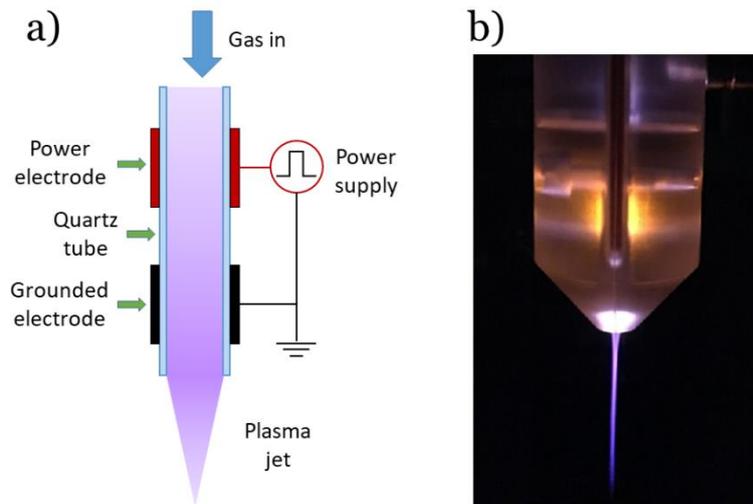


Figure 2.1 : Schéma du jet plasma d'hélium DBD basse température fonctionnant à la pression atmosphérique (a) et photographie du jet plasma d'hélium entouré d'une matrice protectrice isolante en fonctionnement (b).

Le gaz utilisé durant mes travaux de thèse est de **l'hélium** pur à 99.995% et fourni par la société Linde. L'hélium est injecté dans le tube de quartz. Le flux d'hélium est contrôlé par un débitmètre massique (Brooks model SLA5850S1AAB1C2A1) permettant une variation de débit d'hélium de 0 à 15 L.min⁻¹. Un faible pourcentage de dioxygène peut être injecté dans le flux d'hélium au moyen du même modèle de débitmètre massique, adapté pour le dioxygène, permettant de délivrer jusqu'à 30 mL.min⁻¹ de dioxygène. Les deux flux de gaz se mélangent en amont du dispositif avant d'entrer dans le tube de quartz au moyen d'un raccord en té. Les débitmètres sont pilotés par un boîtier de contrôle Brook Instrument O254.

Ce dispositif permet de générer un jet de plasma d'hélium qui se propage hors du tube en quartz, se mélangeant ensuite dans l'air ambiant en sortie du tube, avec une configuration de décharge à barrière diélectrique (DBD).

2.1.2 Alimentation électrique du jet plasma

Le jet plasma est généré par application d'un champ électrique aux bornes des électrodes entourant le tube de quartz, permettant l'ionisation de l'hélium. Ce champ électrique est généré en appliquant une tension impulsionnelle positive à l'électrode supérieure (anode en rouge Figure 2.1) et en connectant l'**électrode inférieure** à la masse (cathode en noire Figure 2.1). La tension impulsionnelle est fournie par un générateur de tension continue Technix HV SR10-R-300 associé à un hacheur haute tension série DEI PVX-4150. Le hacheur est commandable soit par un générateur de signal Armexel PDG-2520 soit par un générateur de délai DG 645, qui sera également utilisé pour la synchronisation des mesures avec le laser pour les expérimentations LIF. Cette commande permet ainsi de contrôler les paramètres (fréquence et durée) des impulsions de tension **délivrées par l'alimentation. Les impulsions de tension générées présentent un temps de montée et de descente d'environ 60 ns, une amplitude maximale de 10 kV, une fréquence de répétition variable allant jusqu'à 10 kHz et une largeur d'impulsion variable de 250 ns à 1,75 s. La largeur de l'impulsion de tension est fixée à 1 μ s et restera inchangée tout au long de ce travail.** Les paramètres électriques utilisés pour le jet plasma dans les expérimentations des différents membres de **l'équipe PRHE pour le traitement de cellules cancéreuses** et la cicatrisation des plaies sont :

- Seuil des impulsions : 10 kV.
- Fréquence de répétition des impulsions : 10 kHz.
- Largeur des impulsions : 1 μ s.

Ces valeurs ont été fixées à cause des contraintes techniques de l'alimentation haute tension utilisée dans les expérimentations du groupe PRHE. Ces paramètres seront repris comme paramètres de base dans la plupart des expérimentations qui seront présentées dans ce travail.

Le profil d'une impulsion de tension générée par l'alimentation est représenté Figure 2.2. Le signal électrique a été mesuré au niveau de **l'électrode haute tension du dispositif au moyen d'outils de diagnostics** électriques qui seront décrits en détail ultérieurement dans ce chapitre.

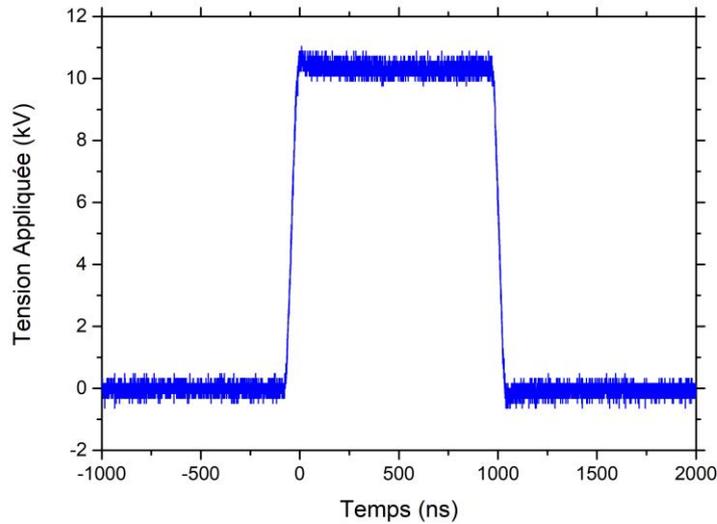


Figure 2.2 : Impulsion de tension délivrée par l'alimentation haute tension pulsée. Tension seuil : 10 kV, fréquence de répétition : 10 kHz, largeur d'impulsion : 1 μ s.

2.1.3 Surfaces en interaction avec le jet plasma

L'objectif de ce travail est entre autres **d'étudier le comportement du jet de plasma** en présence de différentes surfaces. Dans les différentes applications présentées dans le chapitre 1, les jets plasmas sont amenés à interagir avec une grande variété de surfaces : de la peau ou du sang dans le cas de la **cicatrisation des plaies et l'aide à la coagulation** du sang, différents liquides et des cellules dans le cas du traitement de cellules cancéreuses, ou encore des dents et différents tissus vivants en odontologie. Nous **avons vu que les caractéristiques d'un jet de plasma sont grandement modifiées** par la présence et les propriétés d'une surface. Ainsi, il est important de **caractériser un jet plasma lors de son interaction avec différentes surfaces afin d'étudier les modifications** qui peuvent apparaître lors de son utilisation dans différentes applications. Pour cela, nous avons choisi trois surfaces différentes, montrées sur la Figure 2.3, pour interagir **avec le jet de plasma afin d'étudier ces mécanismes** :

- Diélectrique : Lame en verre (75 mm de longueur, 30 mm de largeur, 1 mm d'épaisseur) utilisée comme surface diélectrique.

- Conductrice : **Disque d'acier inoxydable (35 mm de rayon, 6 mm d'épaisseur)** utilisé comme surface conductrice.
- Eau ultrapure contenue dans une boîte de pétri en plastique (29 mm de rayon, 9 mm de hauteur).

Les surfaces peuvent être mises à la masse ou être à un potentiel flottant durant les expérimentations. Dans le cas de la surface diélectrique, la cible est dite à la masse quand le support métallique au-dessous de la plaque est mis à la masse. La cible métallique est reliée directement **à la masse de l'alimentation**. Pour l'eau ultrapure, une électrode en aluminium **reliée à la masse de l'alimentation est directement mise en contact** avec le liquide comme montré sur la Figure 2.3 (c).

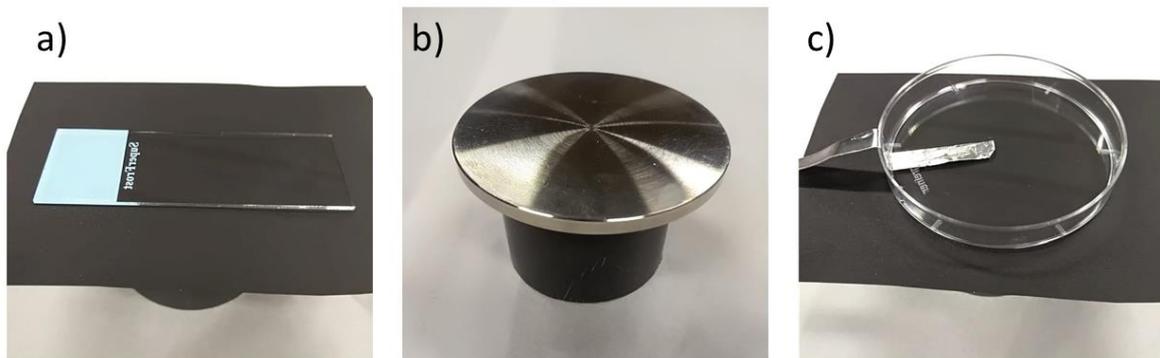


Figure 2.3 : Photographie des surfaces utilisées comme cibles pour la caractérisation du jet plasma : (a) une lame en verre, (b) une plaque d'acier inoxydable et (c) une boîte de pétri pouvant être remplie d'eau ultrapure.

Les caractéristiques électriques des trois surfaces sont résumées dans le Tableau 2-1.

Surfaces	Permittivité relative	Conductivité électrique (S.m ⁻¹)
Verre	$\epsilon_r = 5$	$1 \times 10^{-13} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$
Acier inoxydable	$\epsilon_r = \infty$	$1 \times 10^6 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$
Eau ultrapure	$\epsilon_r = 80$	$5,5 \times 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$

Tableau 2-1 : Permittivité relative et conductivité électrique des surfaces mises en contact avec le jet plasma.

2.2 Diagnostiques électriques

Le plasma est un milieu conducteur dans lequel circule des espèces chargées soumises à un champ électrique. La mesure des courants alimentant le dispositif permet **d'obtenir des informations sur la génération et la dynamique de la décharge**. Couplée à la mesure de la tension appliquée aux bornes des électrodes, nous pouvons obtenir la **puissance dissipée par le jet plasma ainsi que l'énergie injectée qui sont des paramètres** qui influencent considérablement le développement de la décharge [139]. Ainsi, la mesure du courant de décharge et de la puissance dissipée sont des informations **importantes pour comprendre l'influence de** différents paramètres opératoires, tels que le flux d'hélium injecté ou la surface traitée, sur la dynamique de la décharge.

2.2.1 Mesure de tension

La tension appliquée au dispositif est relevée avec une sonde haute tension Tektronix P6015A (bande passante : 75 MHz, coefficient d'atténuation : 1000) pouvant mesurer des tensions pulsées d'une amplitude maximale de 40 kV. La sonde possède une impédance de 100 M Ω en parallèle avec une capacité de 3.0 pF. La tension appliquée est mesurée entre l'électrode haute tension (anode) et l'électrode reliée à la masse entourant le tube diélectrique. Le signal de tension est visualisé sur un oscilloscope 4 voies LeCroy WaveRunner 6050 ayant une bande passante de 500 MHz et une fréquence d'échantillonnage maximum de 5 GS/s.

2.2.2 Mesure de courant

Le courant est obtenu à travers la tension mesurée aux bornes d'une résistance 50 Ω reliée à la masse. La Figure 2.4 schématise les différentes mesures électriques effectuées sur le dispositif, en indiquant les deux courants mesurés durant ce travail. En effet, la mesure de courant peut se faire soit au niveau de l'électrode de masse du dispositif, soit au niveau des surfaces traitées qui sont alors mises à la masse à travers la résistance de 50 Ω .

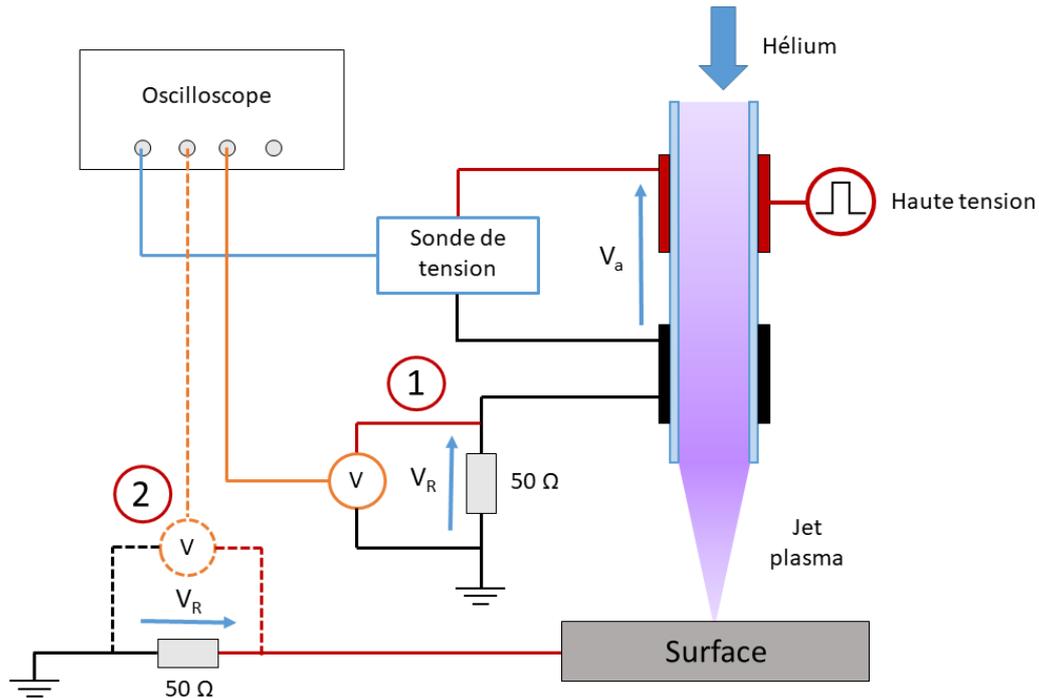


Figure 2.4 : Schéma des mesures électriques effectuées sur le jet plasma. La tension appliquée aux bornes des électrodes (V_a) est mesurée avec une sonde de tension. La mesure de courant peut se faire au niveau de l'électrode de masse du dispositif (1) ou au niveau de la surface (2) à travers une résistance de 50Ω .

Comme le montre la Figure 2.4, le circuit de mesure du courant (1) **permet d'obtenir le** courant généré par la décharge au niveau de la cathode du dispositif. Le circuit de mesure du courant (2) **permet d'obtenir le courant traduisant l'évacuation des charges accumulées ou s'écoulant par la surface** en contact avec le jet plasma. Les courants sont **visualisés en mêmes temps que la tension appliquée sur l'oscilloscope 4 voies LeCroy WaveRunner 6050.**

Le courant mesuré lors de la propagation de la décharge est la somme du courant **généré par la décharge et d'un courant de déplacement (aussi appelé courant capacitif)** lié à la nature capacitive du dispositif permettant la génération du plasma qui possède une configuration DBD. Le courant capacitif est mesuré en absence de la décharge lorsqu'**une tension est appliquée aux bornes des électrodes sans hélium pour générer** le plasma. Ce courant capacitif varie peu en fonction des différents paramètres pouvant influencer la décharge et est essentiellement lié à la configuration et à la géométrie de notre dispositif. La Figure 2.5 représente un exemple de mesure du courant total et du

courant capacitif pour une tension appliquée de 10 kV en configuration jet libre. Afin d'obtenir le courant de décharge, il suffit de soustraire le courant capacitif au courant total mesuré lorsque le jet plasma est allumé.

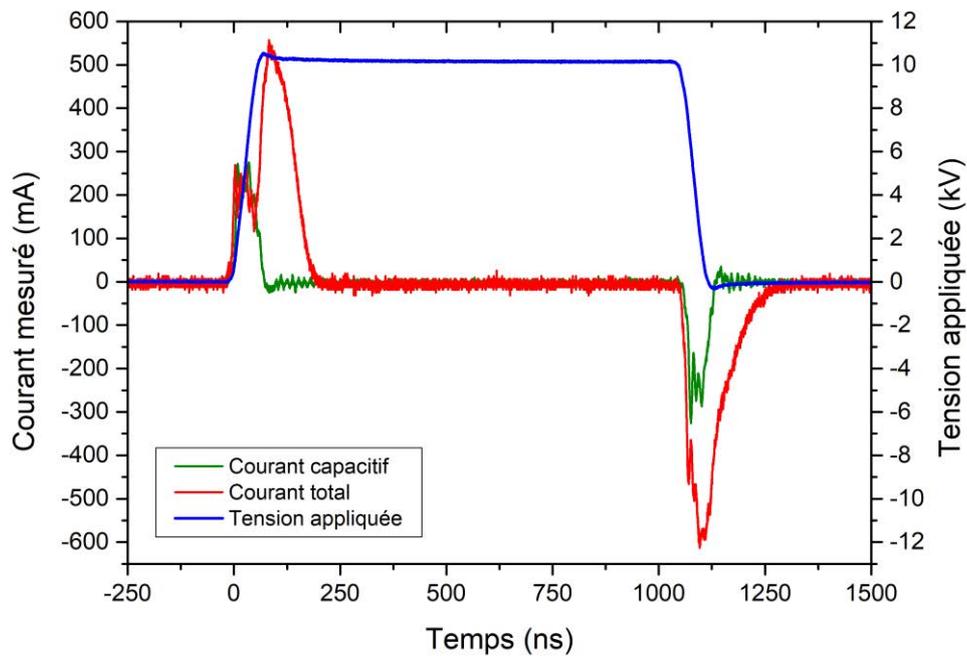


Figure 2.5 : Courant total et capacitif mesuré au niveau de l'électrode de masse du dispositif en configuration jet libre. Débit d'hélium : 3 L.min⁻¹. Tension seuil : 10 kV, fréquence de répétition : 10 kHz, largeur d'impulsion : 1 μs.

2.2.3 Puissance et énergie

La puissance moyenne consommée par le plasma ainsi que l'énergie dissipée par impulsion sont calculées au moyen des équations suivantes :

$$E = \int_0^{t_{fin}} U(t)I_{dis}(t)dt \quad (2-1)$$

$$P=E \times f \quad (2-2)$$

E représente l'énergie dissipée dans une impulsion de tension débutant au temps $t = 0$ ns et finissant à $t = t_{fin}$. P est la puissance moyenne dissipée dans le plasma avec f la fréquence de répétition des impulsions de tension et I_{dis} représente le courant de décharge après soustraction du courant capacitif au courant total. La synchronisation **des courbes de courant et de tension a été vérifiée au moyen de l'énergie injectée** par impulsion, calculée à partir du courant capacitif. **L'ordre de grandeur des puissances et énergies calculés est de quelques W et de quelques centaines de μ J respectivement.**

2.3 Diagnosics optiques

Les diagnostics optiques sont utilisés pour la caractérisation des plasmas depuis de nombreuses années. **Ils présentent l'avantage d'être non intrusif et de pas influencer le plasma lors de l'acquisition de la mesure. Le plasma est un milieu hautement collisionnel et réactif dans lequel sont générées de nombreuses espèces excitées. La plupart de ces espèces se désexcitent par émission de photons et sont dites émissives. Ainsi, l'étude des photons émis par le plasma permet d'obtenir des informations sur la distribution de ces espèces ainsi que leur température. L'utilisation d'une caméra rapide intensifiée permet de suivre le développement et la propagation des ondes d'ionisation générées dans le jet plasma. Ces caméras permettent d'accumuler des images sur des temps très courts de l'ordre de la nanoseconde, ce qui en font des outils adaptés à l'étude de phénomènes rapides comme la génération d'un plasma. L'utilisation de filtres passe-bandes couplés à une caméra rapide permet de suivre l'émission de certaines espèces émissives et ainsi d'obtenir des cartographies d'espèces excitées résolues temporellement. Enfin, la fluorescence induite par laser (LIF) permet d'obtenir des densités absolues d'espèces non émissives à leur état fondamental avec une bonne résolution spatiale et temporelle afin de comparer la densité et la distribution de ces espèces en fonction de différents paramètres opératoires. En particulier, nous nous intéresserons à la mesure de densités absolues de OH, une espèce radicalaire jouant un rôle clé dans les applications biomédicales des jets de plasma.**

2.3.1 Spectroscopie d'émission optique

Afin d'observer l'émission des espèces excitées générées dans le plasma, un spectromètre Princeton Instruments Acton SP 2750 ayant une longueur focale de 0,75 m a été utilisé. Ce spectromètre est équipé de trois réseaux de diffraction :

- 2400 tr/mm blazé à 250 nm pour les émissions dans l'ultraviolet (UV).
- 1800 tr/mm blazé à 500 nm pour les émissions dans le visible.
- 600 tr/mm blazé à 500 nm pour les émissions dans le visible et le proche infrarouge.

Le spectromètre possède ainsi un domaine spectral allant de 200 nm jusqu'à 920 nm. Une caméra intensifiée ICCD Princeton Instruments PIMAX 512×512 pixels est couplé au spectromètre afin de collecter la lumière résolue spectralement en sortie du monochromateur. La largeur de la fente d'entrée du spectromètre est fixée à 200 µm. Les photons émis par le plasma sont collectés au moyen d'une lentille convergente de 75 mm de focal associé à une fibre optique LG-UV-silicium 455-020-3 de diamètre 600 µm connectée au spectromètre. Un diaphragme de 1 mm peut être placé devant la lentille de focalisation afin d'avoir une meilleure résolution spatiale lors de l'acquisition de spectres du jet plasma. Un filtre coupant les rayonnements UV est utilisé lors de l'étude dans le domaine visible à partir de 500 nm afin d'éviter le recouvrement des spectres UV du second ordre avec les spectres visibles.

2.3.1.1 Détermination de la température du gaz

La température rotationnelle du radical OH est en général proche de la température des particules lourdes contenues dans le gaz ; elle est donc usuellement utilisée pour estimer la température du gaz [140]–[142]. La bande moléculaire $\text{OH}(A^2\Sigma^+, v' = 0) \rightarrow \text{OH}(X^2\Pi, v'' = 0)$ aux alentours de 307 nm est un système couramment utilisé pour déterminer la température d'un gaz. Ce système a l'avantage d'être bien isolé des raies d'émission des autres espèces pouvant perturber le spectre de OH et d'être

particulièrement intense dans la plupart des conditions expérimentales rencontrées dans ce travail. **L'intensité d'une raie d'émission étant dépendante de la température**, il est possible de comparer un spectre expérimental avec un spectre théorique pour en tirer une valeur approchée de la température du gaz dans le plasma étudié. La Figure 2.6 montre la comparaison d'un spectre expérimental de OH acuit dans le jet plasma avec un spectre simulé sur le logiciel LIFBASE pour une température connue (ici 400 K). **En considérant que l'état excité $OH(A^2\Sigma^+)$ est en équilibre thermodynamique avec les particules lourdes du gaz** (ce qui est généralement le cas à la pression atmosphérique, où les durées de vie des espèces excitées sont courtes et où les populations des états rotationnels des états excités sont dites thermalisées), nous pouvons considérer la température du gaz comme proche de celle utilisée pour simuler le spectre théorique.

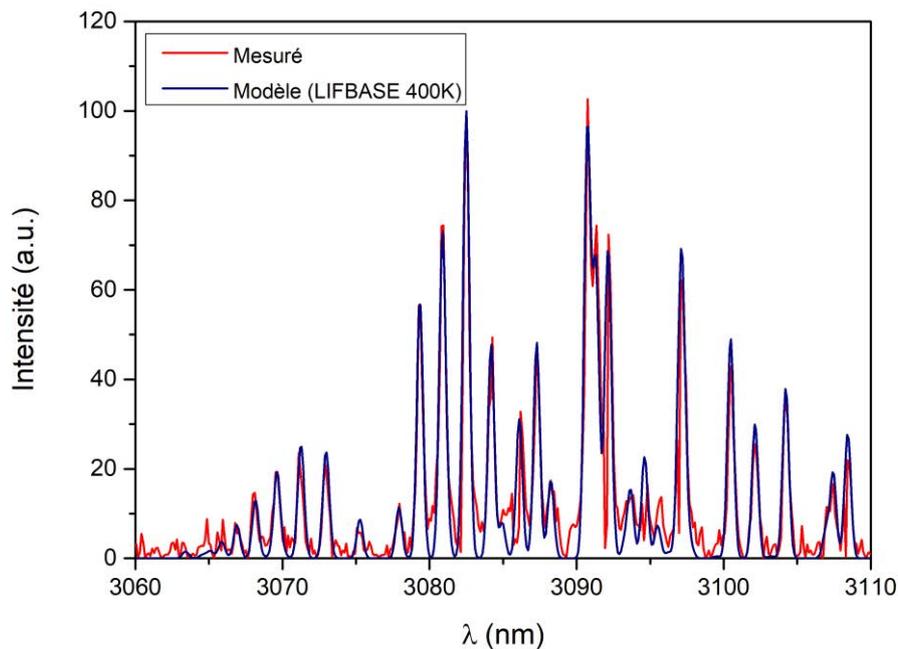


Figure 2.6 : Superposition d'un spectre théorique et expérimental pour la transition $OH(A^2\Sigma^+, v' = 0) \rightarrow OH(X^2\Pi, v'' = 0)$.

2.3.2 Imagerie rapide

2.3.2.1 Caméra ICCD

Une caméra ICCD (Intensified Coupled Charge Device) est un outil de diagnostic permettant de collecter les photons émis par le plasma et ainsi obtenir des données sur la distribution spatiotemporelle des espèces excitées dans le jet plasma. La caméra utilisée dans ce travail (Princeton Instrument PIMAX 512×512 pixels) permet **d'accumuler des émissions sur différentes périodes en synchronisant le déclenchement de la caméra avec la génération de la décharge. Ainsi il est possible d'observer des phénomènes peu lumineux, mais répétitifs, sur une plage de plusieurs microsecondes avec une résolution de l'ordre de la nanoseconde. Le déclenchement de la caméra est synchronisé avec l'allumage du jet plasma au moyen d'un générateur de signaux Armexel PDG-2520 qui envoie le même signal de déclenchement (trigger) à l'alimentation électrique et au boîtier de contrôle de la caméra rapide. Le mode *répétitif* de la caméra permet d'accumuler des émissions sur la même fenêtre temporelle. Ainsi le délai entre le trigger et la porte d'acquisition de la caméra est le même pour plusieurs périodes. Le mode *séquentiel* permet d'accumuler des émissions en suivant l'évolution temporelle d'un phénomène. La porte d'acquisition de la caméra se décale avec un pas prédéfini de mesure en mesure et le délai entre le trigger et la porte d'acquisition de la caméra varie en fonction de la mesure. L'information sur le jet plasma est ainsi spatiotemporelle dans ce mode.**

La caméra permet de collecter des photons émis dans l'UV et le visible, préférentiellement selon l'objectif monté sur la caméra. Deux objectifs ont été utilisés dans cette étude :

- Un objectif Nikkor AF Micro 60mm f/2.8 **pour l'étude de la décharge dans le domaine visible dans le tube (en utilisant les électrodes transparentes sur le tube diélectrique) et dans l'air ambiant.**
- Un objectif UV Sodern Cerco 100mm f/2.8 possédant une transmission dans l'UV entre 250 et 410 nm supérieur à 90%. **Cet objectif a été utilisé pour l'étude de la décharge dans l'UV et le visible, principalement en association avec des filtres interférentiels qui seront présentés dans la partie suivante.**

2.3.2.2 Imagerie filtrée

La distribution de certaines espèces excitées émissives du jet plasma a été suivie en **associant des filtres interférentiels au système d'acquisition de l'imagerie**. La Figure 2.7 montre le montage expérimental employé pour les diagnostics d'imagerie rapide filtrée réalisés sur le jet plasma en interaction avec des surfaces pouvant être mises à la masse.

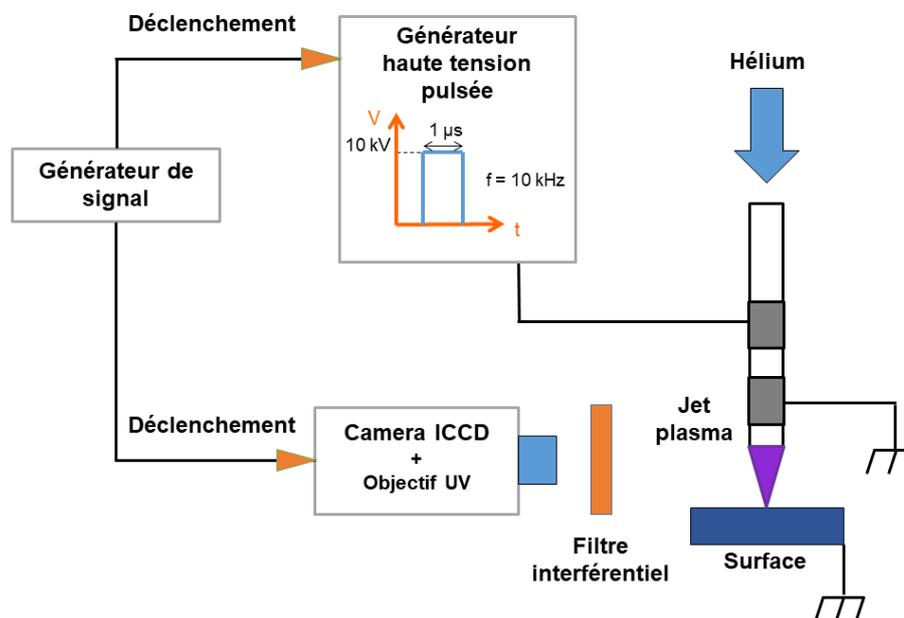


Figure 2.7 : Dispositif expérimental utilisé pour les diagnostics d'imagerie rapide filtrée.

L'emploi d'un filtre interférentiel passe-bande devant l'objectif de la caméra permet de suivre la génération et la distribution des espèces excitées émissives en fonction de la **longueur d'onde centrale du filtre utilisé**. Les filtres interférentiels (Edmund Optics) utilisés possèdent tous une courbe de transmission sensiblement gaussienne centrée à **une longueur d'onde et possédant** une largeur à mi-hauteur de 10 nm. Un exemple de **courbe de transmission en fonction de la longueur d'onde pour le filtre interférentiel** centré à 313nm, mesurée expérimentalement avec une lampe au deutérium, est montrée Figure 2.8. Les filtres utilisés dans ce travail et les espèces et transitions associées sont récapitulés dans le Tableau 2-2 :

Longueur d'onde centrale du filtre (nm)	Espèce excitée ciblée	Transition observée
313	OH	$A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$
337	N ₂	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
706	He	$3s^3S_1 \rightarrow 2p^3P_{0,1,0}$
778	O	$3p^5P_{1,2,3} \rightarrow 3p^5S_0$

Tableau 2-2 : Longueur d'onde centrale des filtres interférentiels utilisés avec les espèces et transitions associées.

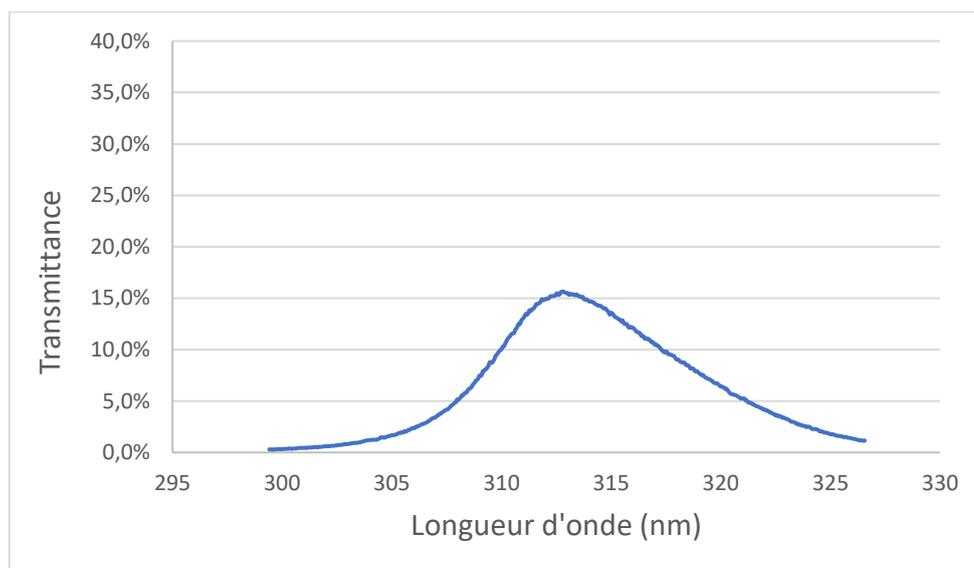


Figure 2.8 : Courbe de transmission du filtre interférentiel centré sur 313 nm en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente.

2.3.2.3 Inversion d'Abel

Le plasma froid hors-équilibre généré par le dispositif est un plasma optiquement **mince, c'est-à-dire** que les photons émis ne sont pas réabsorbés par le plasma et sont donc entièrement émis de manière isotrope autour du jet plasma [143]. Le jet plasma possédant une symétrie cylindrique, une image du jet plasma à travers la caméra rapide nous donne une **indication sur l'intensité des émissions distribué spatialement selon un axe X et Z. Un observateur placé au point A, comme l'indique la** Figure 2.9, observant le jet plasma dans une direction parallèle à X à une distance b du centre du **jet voit en réalité l'intégrale de la fonction de symétrie cylindrique $f(r)$, définie sur le rayon r du cylindre, le long de la ligne de visée. Sur la caméra, l'intensité observée sur un pixel de la caméra est donc une intégrale de l'intensité des émissions du jet plasma sur l'axe Y. L'inversion d'Abel est une fonction mathématique permettant de remonter à l'information radiale de l'intensité à l'intérieur du jet plasma.** La méthode employée est basée sur l'utilisation de transformés de Fourier [144]. Cette technique permet de calculer rapidement une grande quantité de données, dans notre cas des intensités lumineuses, avec une grande précision.

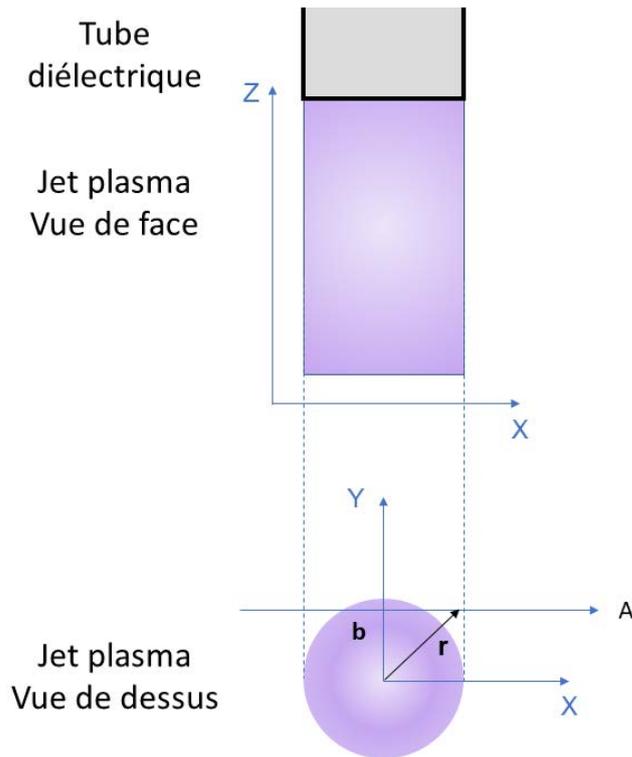


Figure 2.9 : Représentation géométrique de l'inversion d'Abel en deux dimensions.

L'intensité observée sur Y peut s'écrire :

$$S(y) = 2 \int_y^R f(r)(r^2 - y^2)^{-\frac{1}{2}} r dr \quad (2-3)$$

Où $f(r)$ est la fonction donnant l'intensité radiale à déterminer, et R le rayon de l'objet cylindrique étudié (ici le jet plasma). La formule inverse peut s'exprimer comme :

$$f(r) = -\frac{1}{\pi} \int_r^R \frac{dS(y)}{dy} (y^2 - r^2)^{-1/2} dy \quad (2-4)$$

La méthode consiste à effectuer une décomposition de Fourier de l'intensité $S(y)$ et de calculer l'inversion d'Abel de chaque composante de fréquence spatiale. $S(y)$ peut s'écrire :

$$S(y) = a_0 + \sum_{k=1}^{+\infty} a_k \cos \frac{k\pi y}{R} \quad (2-5)$$

Où a_k désigne le coefficient de Fourier approprié. Un lien direct entre $S(y)$ et son inversion d'Abel à travers les coefficients de Fourier est alors obtenu. En remplaçant $S(y)$ par sa nouvelle expression dans l'équation (2-4), il vient :

$$f(r) = \sum_{k=1}^{+\infty} \frac{ka_k}{R} \int_r^R (y^2 - r^2)^{-1/2} \sin \frac{k\pi y}{R} dy \quad (2.6)$$

2.3.3 Imagerie Schlieren

L'imagerie Schlieren est une technique de strioscopie permettant de visualiser les gradients d'indice de réfraction d'un gaz et donc les gradients de densité. Il est ainsi possible d'observer distinctement l'écoulement d'un gaz dans un milieu possédant un indice de réfraction différent. Dans notre cas, cette technique est utilisée pour observer l'écoulement du flux d'hélium dans l'air ambiant à la sortie du tube de quartz.

Le dispositif Schlieren utilisé (présenté Figure 2.10) est un montage de type Z. Il est constitué d'une LED de 15 W générant une lumière collimatée avec un diaphragme de 1 mm, de deux miroirs sphériques ayant une distance focale de 1 m, d'une lame de rasoir positionnée verticalement et placée dans le plan focal image du second miroir (plan de Fourier), et de la caméra rapide PIMAX équipée d'un objectif AF Nikkor 80-200mm. Les gradients d'indice de réfraction sont à l'origine des variations de phase

des ondes lumineuses qui sont visualisées par filtrage optique à l'aide de la lame de rasoir.

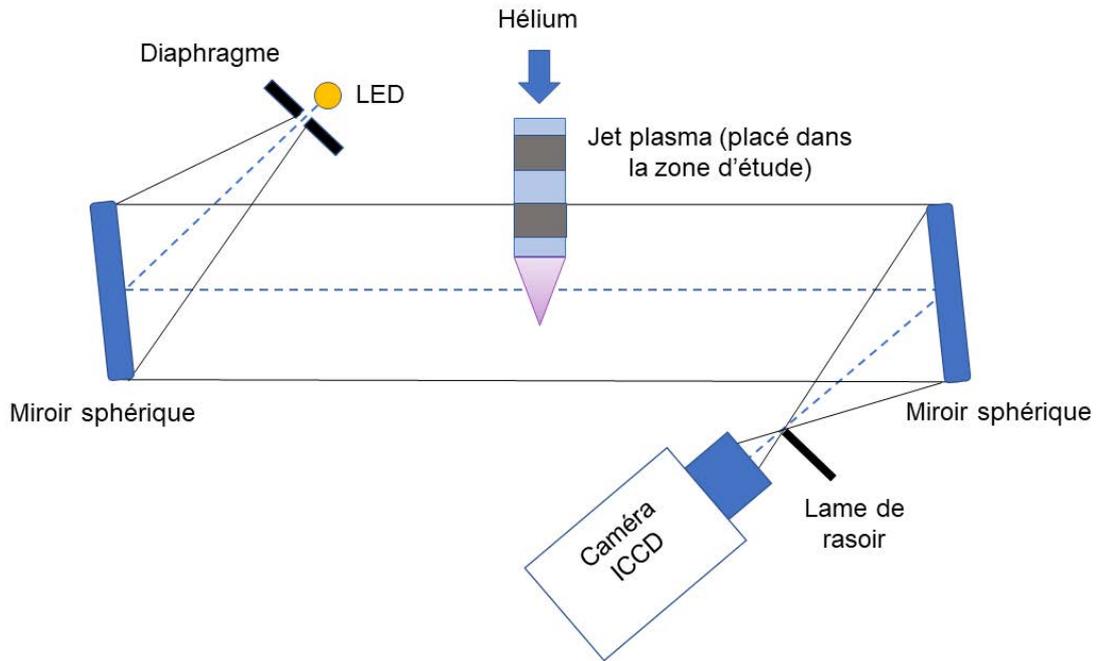


Figure 2.10 : Schéma du dispositif Schlieren en montage de type Z.

Un exemple de résultat obtenu par cette technique est montré Figure 2.11, où le dispositif jet plasma est dirigé vers le bas. Le flux d'hélium se distingue de l'air ambiant par sa forte intensité lumineuse. On l'observe alors sortir du tube et remonter à l'extrémité du flux, l'hélium étant plus léger que l'air. Cette image a été obtenue sans plasma, il est également possible d'obtenir des images Schlieren quand le plasma est allumé et ainsi de voir l'impact de la décharge sur le flux d'hélium.

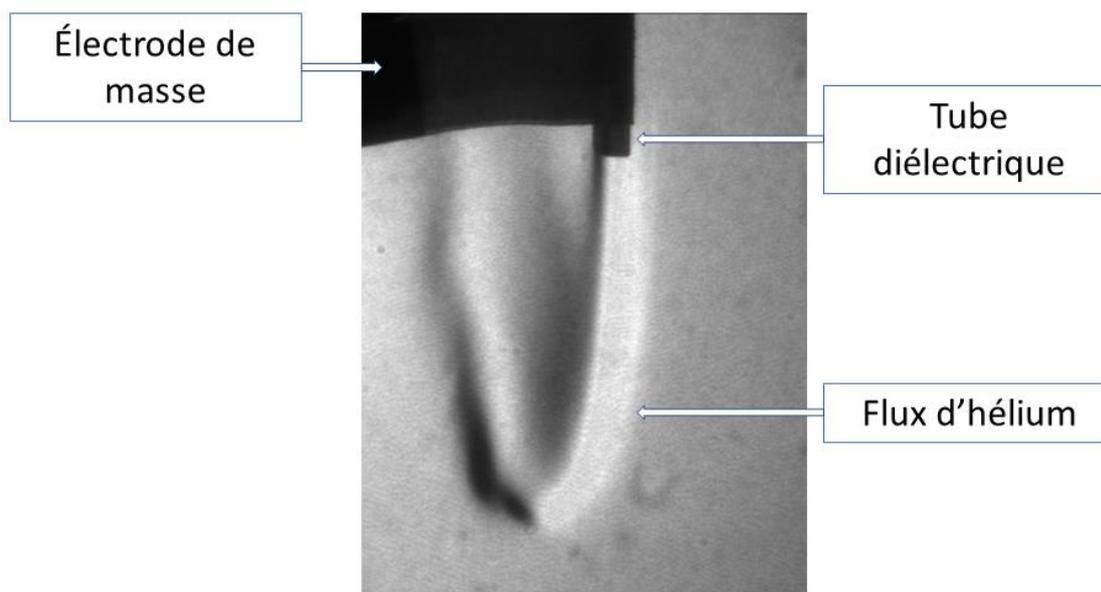


Figure 2.11 : Image Schlieren du flux d'hélium sortant du tube et se propageant dans l'air ambiant sans plasma. Flux d'hélium : 3 L.min⁻¹.

2.3.4 Dispositif expérimental pour LIF et PLIF

La fluorescence induite par laser (LIF) est une technique de diagnostic optique utilisant un **laser accordable en longueur d'onde pour exciter des molécules dans leur état fondamental vers un état électronique supérieur spécifique**. Les molécules excitées **de l'espèce étudiée vont ensuite se désexciter en émettant des photons de fluorescence**. La quantité de photons ainsi collectée est alors proportionnelle à la densité de molécule **à l'état fondamental**. La **difficulté de ce type de mesures réside dans la prise en compte de la désexcitation de l'état excité par collisions (quenching) avec des particules lourdes du gaz et non par émission de photons**. Dans ce travail, la LIF sera utilisée pour mesurer des densités absolues de radicaux OH générées dans le jet plasma. Cette méthode sera détaillée dans le chapitre 4 qui lui est consacré. Le schéma du dispositif expérimental utilisé pour les mesures LIF est montré Figure 2.12. Le faisceau laser utilisé pour exciter les radicaux OH est obtenu avec un laser à colorant Sirah Cobra Stretch CSTR-DA-18 pompé par un laser Nd :YAG Spectra-Physics LAB150. La **longueur d'onde du laser en sortie du Nd :YAG est de 532 nm, la durée d'une impulsion laser est de 7 ns et la fréquence de répétition des impulsions est de 30 Hz**. Le colorant

utilisé est de la Rhodamine 6G. Le faisceau laser est doublé en fréquence par un cristal BBO (bêta-borate de barium). En sortie du laser à colorant, le faisceau laser est **accordable en longueur d'onde dans une plage spectrale allant de 279,5 à 288 nm**. L'énergie des impulsions laser en sortie du laser à colorant est mesurée par un énergie mètre PE9-C Ophir et contrôlée par un atténuateur laser motorisé Standard 10 MVA. Le faisceau laser est gaussien, de largeur à mi-hauteur 0,2 pm et est polarisé verticalement. Il est orienté vers le jet plasma monté sur triple axe motorisé afin de déplacer la zone mesurée par le laser dans le jet avec une résolution de 0,1 mm. Le laser passe à travers un **diaphragme de 1 mm avant d'être focalisé dans le jet plasma au moyen d'une lentille convergente de focale 250 mm**. Le beam waist du faisceau laser mesuré par une lame de rasoir est de 17 µm dans la zone de focalisation située dans le jet plasma.

L'allumage des lampes et le Q-switch du laser YAG sont synchronisés avec la tension d'alimentation de la décharge au moyen d'un générateur de délai Stanford Research Systems DG645. La mesure d'un signal LIF s'effectue toujours après la fin de la décharge afin d'éviter la collecte de photons issus de l'émission propre de la décharge en même temps que les photons de fluorescence induits par le laser. Pour ce faire, le générateur de délai nous permet de retarder la **décharge d'un certain délai** afin d'effectuer la mesure au temps désiré après la décharge.

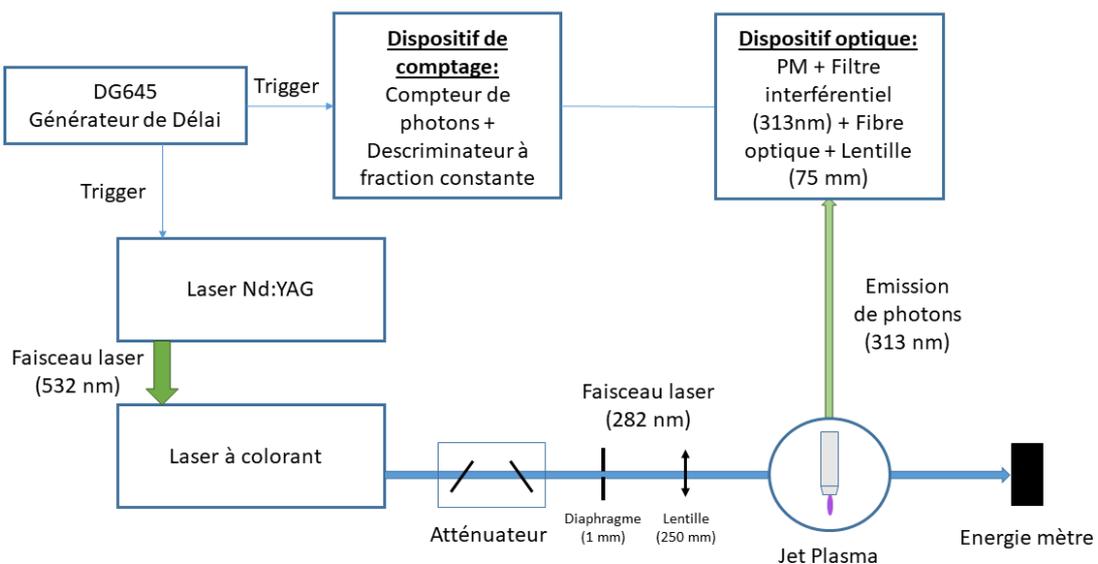


Figure 2.12 : Vue schématique du dispositif expérimental LIF.

Après excitation du OH par le laser, les photons de fluorescence, ayant une longueur **d'onde aux alentours de 313 ± 5 nm, sont collectés perpendiculairement à l'axe du laser** avec une lentille convergente de 75 mm de focale et une fibre optique Ocean Optics P600-10-UV-VIS. La fibre optique possède un diamètre de 600 μm et est reliée à un photomultiplicateur Hamamatsu R2949. Le signal collecté par le photomultiplicateur est envoyé sur un discriminateur à fraction constante connecté à un compteur de photons multicanaux Standford Research SR430 nous permettant **de suivre l'évolution temporelle du signal LIF avec une résolution de 5 ns. Le signal LIF est acquis en fonction du temps pour plusieurs longueurs d'onde du laser. Durant les expérimentations, afin d'exciter les bandes d'absorption Q1(1) et Q21(1) du radical OH aux alentours de 281,92 nm, un balayage en longueur d'onde du laser de 281,91 à 281,94 nm est opéré avec un pas de 1 pm. Ainsi, on définit l'intensité LIF mesurée comme l'intégrale du spectre d'excitation obtenu. Le schéma décrivant le dispositif expérimental permettant la collecte des photons après excitation du OH par le laser est montré Figure 2.13. Le système de collecte définit alors un volume étudié correspondant à l'intersection entre le laser et l'image de l'entrée de la fibre optique dans le jet plasma, définissant un cylindre de 17 μm de rayon (rayon du faisceau laser au point de focalisation de la lentille), de hauteur 600 μm (image du diamètre d'entrée de la fibre optique dans le jet) et d'un volume de $0,544 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^{-3}$. Un filtre interférentiel centré sur 313 nm, déjà présenté précédemment dans le paragraphe 2.3, est placé devant l'entrée de la fibre optique afin de séparer spectralement les photons de fluorescence générés par la désexcitation du OH des photons diffusés par le laser sur les particules du gaz.**

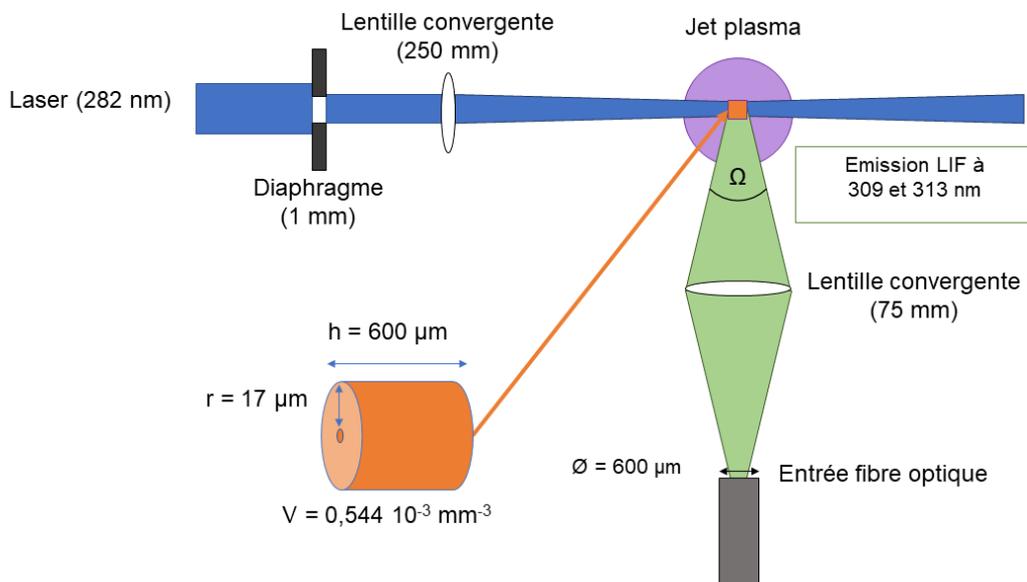


Figure 2.13 : Vue schématique du dispositif d'acquisition des photons de fluorescence après excitation laser.

La LIF permet de déterminer la densité absolue d'espèces moléculaires avec une bonne résolution spatiale. Cependant, il peut être difficile de réaliser des cartographies **complètes de densités d'espèces** dans des volumes importants tel que pour le jet plasma avec une telle technique compte tenu du nombre de mesures nécessaires pour sonder **la totalité du jet**. Une solution consiste à disperser le faisceau laser afin d'obtenir une nappe laser traversant la totalité du jet plasma et ainsi collecter les photons de fluorescence d'une feuille verticale de plasma pour un temps donné. Le volume sondé correspond à l'intersection de la nappe laser avec le jet plasma formant un plan contenant l'axe verticale de la plume plasma (Figure 2.14). Cette technique, appelée fluorescence planaire induite par laser (PLIF), permet ainsi d'obtenir pour de faibles temps d'acquisition des cartographies complètes de densités relatives de OH pour différents délais après l'allumage de la décharge. Pour ce faire, une lentille cylindrique est ajoutée devant la lentille convergente afin d'obtenir une feuille laser haute de 20 mm et ayant une épaisseur de moins de 1 mm. La feuille laser traverse le jet plasma par son centre et les photons de fluorescence aux alentours de 313 nm sont collectés perpendiculairement par la caméra ICCD PIMAX équipée de l'objectif UV Soderl Cerco et du filtre interférentiel centré sur 313 nm. Pour chaque image, le signal de

fluorescence est séparé de l'émission spontanée du OH résiduel dans le jet plasma par soustraction avec une image acquise sans laser.

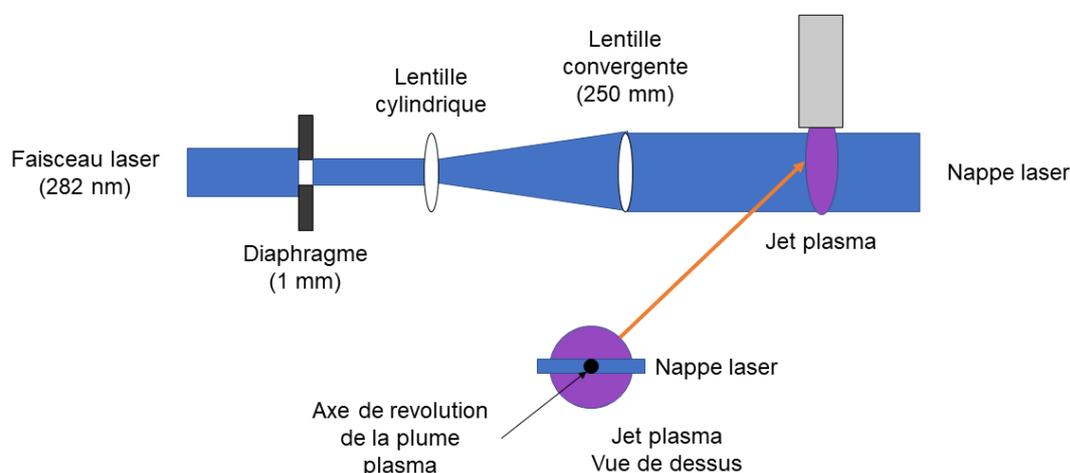


Figure 2.14 : Vue schématique du dispositif expérimental de la PLIF.

2.4 Analyse de l'eau traitée par jet plasma

Dans les applications plasma agriculture et plasma médecine, de nombreux types de liquides peuvent être traités par jet de plasma. Nous pouvons citer le traitement de **l'eau** pour arroser des plantes (PAW) et favoriser leur croissance ou encore le traitement de liquides de culture cellulaire (PAM) pour détruire des cellules **cancéreuses par traitement indirect**. **Le traitement d'un liquide par jet plasma permet** la génération de différentes espèces radicalaires dans le liquide, ce qui lui donne certaines propriétés **chimiques tel qu'un effet cytotoxique dans le cas du PAM** [137]. **Cependant, les propriétés d'un liquide, tel que la conductivité électrique, peuvent** influencer le plasma lors du traitement. Ainsi, un temps de traitement fixe pour **différents liquides donnera des résultats différents**. **Afin de comprendre l'influence de** des paramètres de traitement sur la modification des propriétés physiques des liquides **et la production d'espèces radicalaires, de l'eau ultrapure est traitée par jet plasma pour**

différents paramètres opératoires. Le pH et la conductivité **de l'eau** sont mesurés, de même que les concentrations **d'espèces radicalaires** telles que OH , NO_2^- et NO_3^- **présentes dans le l'eau après traitement.**

2.4.1 Mesure de pH et de conductivité

Dans ce travail, des mesures de pH et de conductivité ont été effectuées pour de l'eau ultrapure traitée par le jet plasma dans différentes configurations. Pour ce faire, nous avons utilisé un pH-mètre/conductimètre SevenGo Duo de Mettler Toledo. Cet appareil permet de mesurer des valeurs de pH avec une précision de $\pm 0,01$ et des conductivités avec une précision relative de $\pm 0,01$ % sur une plage allant de $0,01 \mu\text{S}/\text{cm}$ à $500 \text{ mS}/\text{cm}$. Pour les mesures de pH, l'appareil est équipé d'une électrode pH InLab Micro Pro-ISM du même fabricant. Cette électrode est conçue pour des mesures dans de faibles quantités de liquide et est adaptée aux mesures de pH dans des tubes à essai, des flacons ou des boîtes de Petri. L'étalonnage de la cellule de l'électrode pH mètre est effectué avec des solutions étalons de pH 4 et 7. Pour la mesure de la conductivité, l'appareil est équipé d'une sonde conductimètre InLab 751-4mm. Dans ce cas, l'étalonnage du conductimètre est effectué avec une solution étalon de conductivité $84 \mu\text{S}/\text{cm}$.

2.4.2 Mesure des concentrations d'espèces à longue durée de vie dans les liquides

Le traitement de liquides par jet plasma permet la génération de plusieurs espèces actives dans les liquides. **Afin de déterminer les concentrations d'espèces générées dans de l'eau ultrapure pour différentes conditions de traitement, un spectrophotomètre Uviline 9100 a été utilisé pour obtenir la concentration en peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), en nitrite (NO_2^-) et en nitrate (NO_3^-) dans de l'eau ultrapure activée par plasma. Le spectrophotomètre Secoman Uviline 9100 permet d'effectuer des mesures d'absorbance, de transmittance et de concentration avec une haute**

précision optique. Il possède une bande passante spectrale de 4 nm, une résolution de **longueurs d'onde de 0,1 nm** en lecture et une résolution en absorbance de 0,001. Le **spectrophotomètre est équipé d'une source lumineuse de type halogène.**

Après traitement par jet de plasma, un réactif est ajouté à la solution traitée. Ce réactif a pour effet de colorer la **solution en fonction de la concentration de l'espèce étudiée** présente dans le liquide. A chaque espèce à analyser correspond donc un type de réactif. Le permanganate de potassium (KMnO_4 , Sigma Aldrich et Saint-Quentin Fallavier, France) a été utilisé pour quantifier le peroxyde **d'hydrogène**. Le 1-phenol-2,4-acide di-sulfonique (25% $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7\text{S}_2$, Sordalab, Etampes, France) a été utilisé pour quantifier les nitrites et les nitrates.

Le spectrophotomètre permet de mesurer l'absorbance des solutions à analyser pour une longueur d'onde définie. Après avoir effectué le blanc avec la solution à analyser sans réactif, l'absorbance de la solution avec réactif est mesurée. La concentration de l'espèce à analyser est alors déduite à partir de la loi de Beer Lambert (2-7) qui lie l'absorbance d'une solution pour une certaine longueur d'onde à la concentration de l'espèce présente dans la solution.

$$A_\lambda = -\log_{10} \frac{I}{I_0} = \varepsilon_\lambda l C \quad (2-7)$$

A_λ et ε_λ correspondent respectivement à l'absorbance de la solution et au coefficient **d'absorption molaire, tous deux fonctions de la longueur d'onde.** l et I_0 correspondent aux intensités mesurées respectivement avec et sans réactif et le rapport de ces deux grandeurs donne la transmittance de la solution. La longueur de la cuve contenant la solution à analyser, correspondant à la distance parcourue par la lumière dans la solution, est représentée par l et C **représente la concentration de l'espèce étudiée dans la solution. Pour chaque espèce étudiée correspond une longueur d'onde pour laquelle cette espèce, associée à son réactif, absorbe les rayons lumineux.**

Chapitre 3

Caractérisation électrique et
optique du jet de plasma d'hélium

Les jets de plasma ne sont pas des phénomènes continus, mais sont formés par **la propagation d'ondes d'ionisation successives dans un flux d'hélium**. Différents travaux ont permis de mettre en évidence l'existence et les caractéristiques de ces **ondes d'ionisations** qui présentent de nombreuses similitudes avec les streamers [32]–[34], [39]. Cependant, la plupart des caractérisations sur les dispositifs DBD dans la littérature ont été réalisées en configuration jet libre ; le jet de plasma se propage dans **l'air ambiant sans** interagir avec de surfaces. Pourtant, dans les différentes applications les jets de plasma sont toujours en interaction avec des surfaces de différentes natures. Il est maintenant établi que la surface en interaction avec le jet plasma affecte considérablement ses caractéristiques et sa dynamique [131], [132], [145]–[147]. Comme le montre la Figure 3.1, **le jet de plasma apparaît à l'œil nu plus intense et plus large** lors de son interaction avec de la **peau humaine qu'en jet libre**. Il est donc essentiel de caractériser les jets de plasma au plus proche de ses conditions réelles **d'utilisation afin de comprendre l'impact des caractéristiques des surfaces traitées** sur le jet de plasma.

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux de la caractérisation du jet de plasma **d'hélium en interaction avec différentes surfaces**. Nous avons utilisé trois surfaces présentées dans le chapitre 2 partie 2.1.3 ; diélectrique, eau ultrapure et métallique. La **surface diélectrique pour simuler l'utilisation de jets de plasma pour le traitement de surfaces en verre et de polymères**. L'eau ultrapure simulant le traitement de liquides en plasma agriculture et en plasma biomédical. Ainsi que la surface métallique simulant le contact du jet de plasma avec des surfaces conductrices. Pour étudier **l'influence des différentes cibles sur le jet de plasma, des mesures de grandeurs électriques et d'imagerie** ont été réalisées. Nous nous sommes intéressés en particulier à la mesure du courant et de la puissance dissipée dans le jet, à la génération et à la **propagation de l'onde d'ionisation par imagerie ICCD, à la distribution du flux d'hélium par imagerie Schlieren** et à la distribution des espèces excitées dans le jet en associant la caméra rapide ICCD avec des filtres passe-bandes interférentiels. Le dispositif permettant la génération du jet de plasma ainsi que les trois surfaces resteront inchangés pour cette étude.

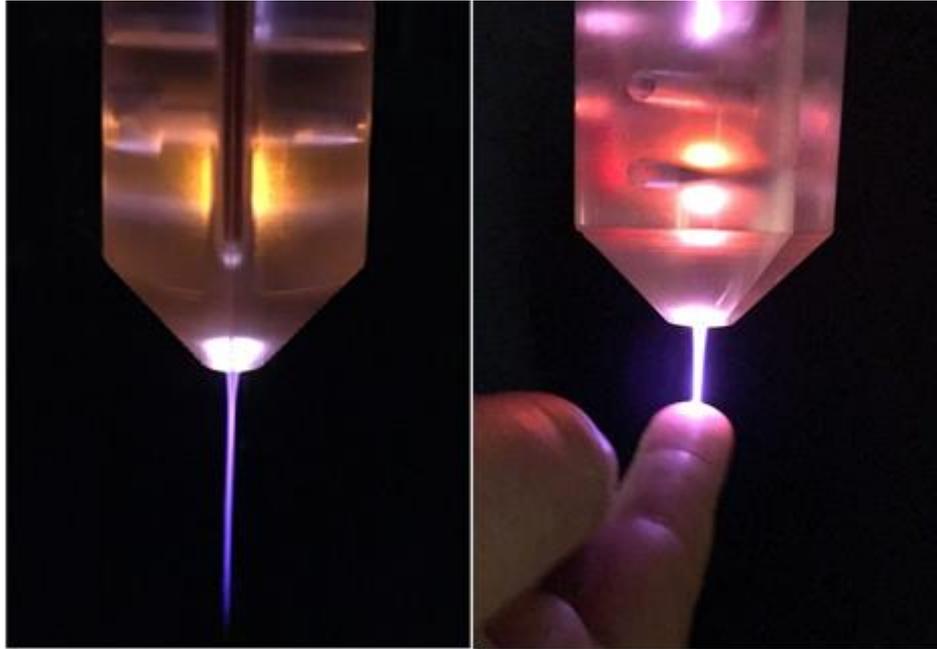


Figure 3.1 : Photographies du jet sans et avec interaction avec une cible.

3.1 Diagnostiques électriques du jet plasma

L'étude des grandeurs électriques est une première approche permettant **d'avoir des** informations sur la dynamique et le comportement du jet plasma et de comprendre **l'influence des différents paramètres sur la décharge**. Les mesures de courants et de tensions sur le dispositif ont été réalisées **de manière non intrusive au moyen d'une sonde de tension et d'une résistance 50Ω comme présenté dans le chapitre 2** partie 2.2. Comme présenté dans le chapitre 2, le courant de déplacement obtenu sans décharge est d'abord mesuré puis soustrait au courant total mesuré avec décharge afin **d'obtenir le courant de décharge**.

3.1.1 Courant de décharge en jet libre

Le courant circulant entre les deux électrodes du dispositif est mesuré en fonction de différents paramètres opératoires pour étudier leur impact sur la dynamique du courant électrique généré par la décharge.

La Figure 3.2 montre un signal typique de courant de décharge et de tension appliquée entre les électrodes du jet plasma en configuration jet libre (sans surface en interaction avec le jet plasma). Les paramètres du jet plasma sont : flux d'hélium $3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, amplitude de tension 10 kV , fréquence 10 kHz et la durée de l'impulsion $1 \mu\text{s}$. Nous pouvons distinguer deux pics de courant (respectivement à 75 ns et 1075 ns) générés sur les fronts de montée et de descente de l'impulsion de tension. Les pics de courant ont tous deux une durée d'environ 150 ns . Lors de la première décharge, un flux d'électrons dirigé vers l'électrode de masse est généré par la décharge puis collecté à travers le diélectrique couvert par l'électrode de masse. Lors de la chute de tension dans un dispositif DBD, la tension vue par le gaz à l'intérieur du tube diélectrique croît négativement jusqu'à atteindre la tension de claquage du gaz, ce qui entraîne la formation de la seconde décharge comme l'ont déjà montré Laroussi *et al.* [148].

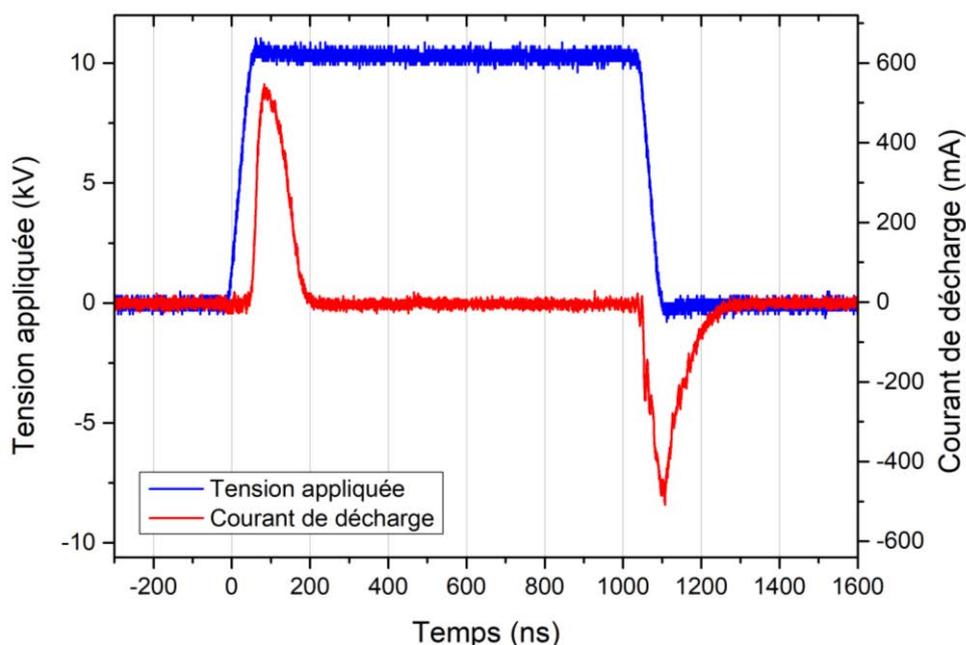


Figure 3.2 : Évolution temporelle du courant de décharge et de la tension appliquée aux électrodes du dispositif. Jet plasma en configuration jet libre. Flux d'hélium = $3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Amplitude de l'impulsion de tension = 10 kV , fréquence = 10 kHz et durée d'impulsion = $1 \mu\text{s}$.

La puissance fournie au système par l'alimentation en fonction du temps sur une impulsion de tension est montrée sur la Figure A.1 en Annexe A. Le premier pic de puissance correspond à la puissance délivrée par la source pour la génération de la première décharge. Durant la chute de la tension appliquée, le pic de puissance négatif

correspond à la puissance restituée à l'alimentation. Comme démontré par Laroussi *et al.*, à la chute de la tension appliquée sur un dispositif DBD, la puissance dissipée dans le plasma pour la génération de la seconde décharge est causée par l'évacuation des charges accumulées sur diélectrique [148]. La seconde décharge est donc générée sans contribution en puissance de l'alimentation, mais par les charges stockées sur les parois du diélectrique et relâchées lors de la chute de tension. La puissance moyenne dissipée dans le dispositif est alors de 3,8 W.

3.1.2 Influence de la surface sur le courant mesuré

La Figure 3.3 montre le courant de décharge et la tension appliquée mesurés entre les deux électrodes du dispositif en présence de surfaces reliées à la masse situées à une distance de 20 mm de la sortie du tube de quartz. La forme du courant déjà obtenue en **jet libre est comparée au courant mesuré en présence d'une surface. Nous pouvons voir** que le premier pic de courant de décharge est légèrement influencé par la présence **d'une surface, quel que soit sa nature. Les surfaces influencent** principalement la seconde décharge, notamment dans le cas **d'une surface** métallique qui entraîne un pic de courant plus important.

De **plus, en présence d'une surface, la seconde décharge s'amorce** environ 50 ns en avance par rapport à la configuration jet libre. Les propriétés de la surface ont donc une influence sur le développement de la seconde décharge en influençant la **pré-ionisation du gaz après que l'onde d'ionisation de la première décharge a atteint la surface.** La seconde décharge peut donc se propager dans un milieu plus favorable **qu'en configuration jet libre.**

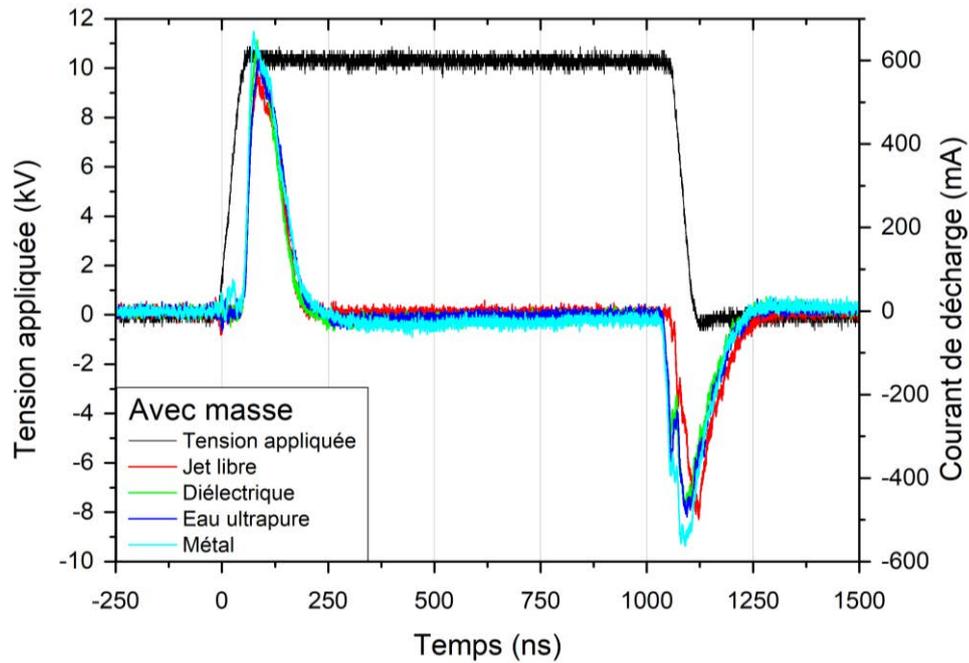


Figure 3.3 : Évolution temporelle du courant de décharge et de la tension appliquée aux électrodes du dispositif en jet libre et pour une surface diélectrique, une surface d'eau pure et une surface métallique. Les surfaces sont à la masse. Distance entre les surfaces et la sortie du tube : 20 mm. Flux d'hélium = 3 L.min⁻¹. Amplitude de l'impulsion de tension = 10 kV, fréquence = 10 kHz et durée d'impulsion = 1 μs.

Les courants de décharge ont également été mesurés lorsque les surfaces sont à un potentiel flottant (Figure A.2 en annexe A). Dans ce cas, les deux décharges ne sont **quasiment pas influencées par la présence d'une surface et les pics de courant se superposent** avec ceux obtenus en configuration jet libre. La mise à la masse des surfaces modifie le potentiel des surfaces. Ainsi, le potentiel de la surface exposée par le jet plasma à une influence sur la génération de la seconde décharge.

3.1.3 Influence du débit d'hélium et de la distance entre la surface et le tube

L'influence du débit d'hélium sur le courant mesuré pour la même tension appliquée est montrée dans le Tableau 3-1. Nous pouvons voir que le débit d'hélium dans le tube influence l'intensité du courant mesuré pour la première et la seconde décharge. La

diminution du débit d'hélium entraîne une augmentation du courant mesuré. L'intensité des pics de courant mesurés est proportionnelle à la puissance dissipée au niveau des électrodes du dispositif pendant le plateau de l'impulsion de tension. Ainsi, pour un faible débit d'hélium, la puissance transmise au gaz par l'alimentation est dissipée dans un plus faible volume d'hélium alors que pour un débit plus important l'énergie est injectée dans un volume de gaz plus important. Un faible débit peut donc entraîner une augmentation de la température du gaz à l'intérieur du tube par effet Joule et une densité électronique plus importante. Cette augmentation du courant de décharge entraînée par la diminution du débit d'hélium a également été observée lorsque le jet de plasma interagit avec les différentes surfaces.

Débit d'hélium (L.min ⁻¹)	Intensité du pic de courant positif (mA)	Durée du pic de courant positif (ns)	Intensité du pic de courant négatif (mA)	Durée du pic de courant positif (ns)
1	710	110	500	210
2	620	120	470	200
3	550	150	540	180

Tableau 3-1 : Valeurs du maximum d'intensité et de la durée des pics de courant en configuration jet libre pour différents débits d'hélium. Amplitude de l'impulsion de tension = 10 kV, fréquence = 10 kHz et durée d'impulsion = 1 μ s.

Le Tableau 3-2 montre l'influence de la distance entre une surface métallique à la masse et la sortie du tube de quartz sur le courant mesuré. Le pic d'intensité de la première et de la deuxième décharge augmente légèrement en diminuant la distance entre le tube et la surface. Nous obtenons des tendances similaires pour les autres surfaces traitées.

Distance de traitement (mm)	Intensité du pic de courant positif (mA)	Durée du pic de courant positif (ns)	Intensité du pic de courant négatif (mA)	Durée du pic de courant positif (ns)
15	630	160	560	150
20	550	150	540	180
25	520	150	520	200

Tableau 3-2 : Valeurs du maximum d'intensité et de la durée des pics de courant pour différentes distances entre une surface métallique à la masse et la sortie du tube. Flux d'hélium = 3 L.min⁻¹. Amplitude de l'impulsion de tension = 10 kV, fréquence = 10 kHz et durée d'impulsion = 1 μ s.

La Figure 3.4 **montre la puissance moyenne fournie par l'alimentation durant la première et la deuxième décharge**. La variation de puissance en fonction des propriétés des surfaces est principalement dirigée par la première décharge. En effet, la puissance électrique mesurée durant la seconde décharge est plus faible **d'environ 89 %**. Lors de nos expériences nous avons **constaté qu'une diminution du débit et une diminution de la distance d'exposition** entraînent une légère augmentation de la puissance dissipée.

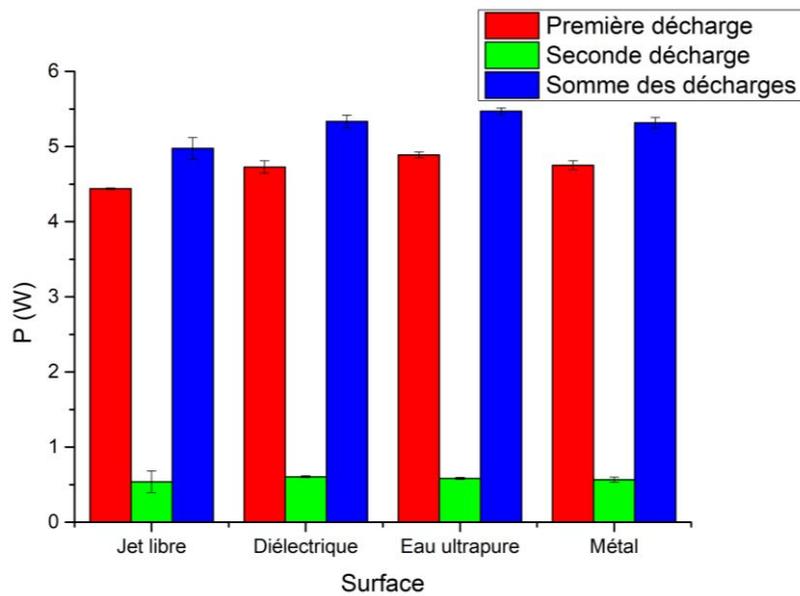


Figure 3.4 : Puissance moyenne fournie par l'alimentation pour la première et deuxième décharge et la somme des deux décharges en jet libre et pour une surface diélectrique, une surface d'eau ultrapure et une surface métallique. Les surfaces sont à la masse. Distance entre les surfaces et la sortie du tube : 20 mm. Flux d'hélium = 3 L.min⁻¹. Amplitude de l'impulsion de tension = 10 kV, fréquence = 10 kHz et durée d'impulsion = 1 μs.

3.1.4 Mesure de courant au niveau des surfaces traitées

Nous nous sommes intéressés aux courants mesurés directement au niveau des surfaces en interaction avec le jet plasma. La Figure 3.5 donne le principe de mesure de ce courant. Comme pour les mesures précédentes, le courant de déplacement est soustrait au courant total mesuré pour obtenir le courant de décharge.

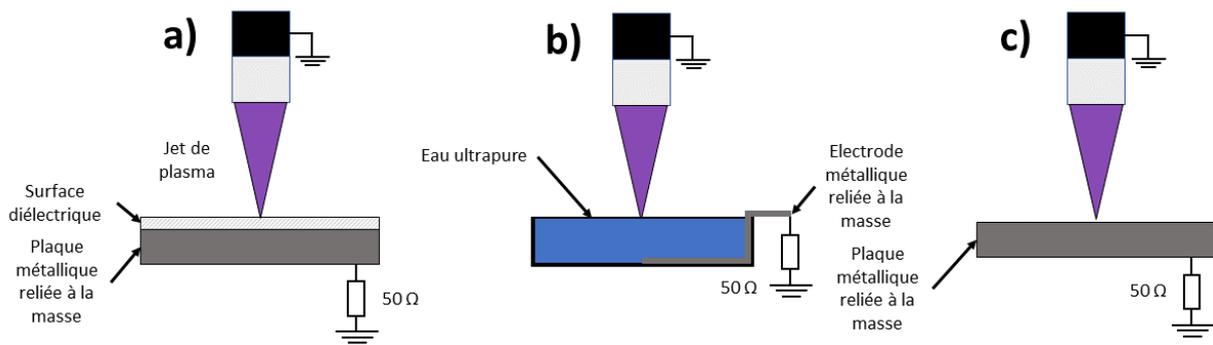


Figure 3.5 : Schéma montrant la mise à la masse des surfaces. La surface diélectrique est posée sur une plaque métallique reliée à la masse (a), une électrode de masse est immergée dans l'eau ultrapure (b) et la plaque métallique seule est reliée à la masse (c).

La Figure 3.6 présente les courants mesurés directement au niveau des surfaces à 15, 20 et 25 mm du tube. Pour les trois distances de traitement, le courant de décharge commence à augmenter environ 300 ns après le **début de l'impulsion de tension**. **Ce temps correspond au moment où l'onde d'ionisation générée dans le tube et se propageant dans l'air ambiant atteint la surface**. A ce moment, nous pouvons observer que le courant de décharge croit rapidement avant de décroître durant le plateau de **tension**. **Le courant maximal est obtenu en présence d'une cible métallique**. Pour les trois surfaces au moment de la chute de tension, le courant de décharge croit négativement avant de décroître lentement vers zéro. Ainsi, après la **fin de l'impulsion on observe un courant s'écoulant à travers les surfaces plusieurs centaines de nanoseconde** après la chute de la tension.

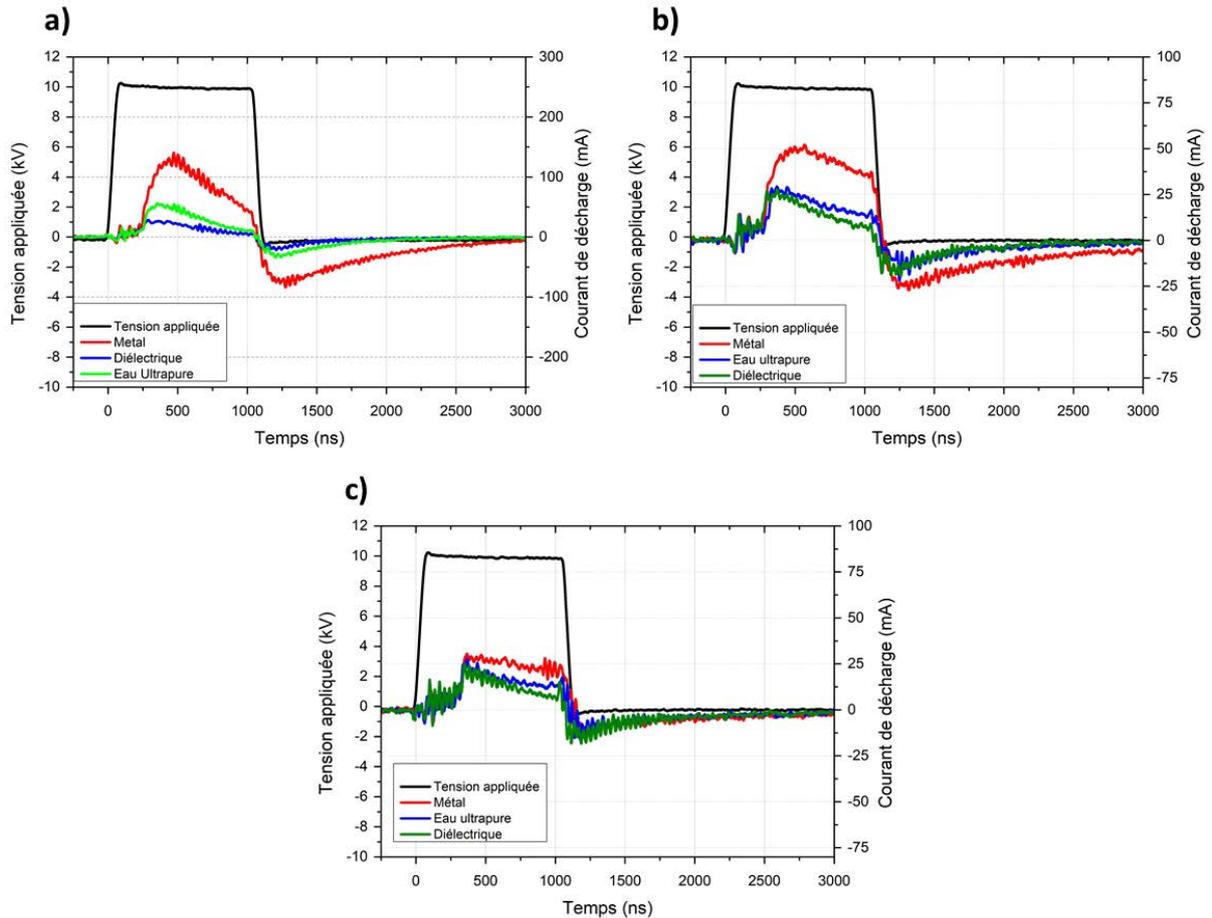


Figure 3.6 : Évolution temporelle du courant de décharge mesuré au niveau de la surface et de la tension appliquée aux électrodes du dispositif pour une surface métallique, une surface d'eau ultrapure et une surface diélectrique à 15 mm (a), 20 mm (b) et 25 mm (c) de la sortie du tube. Les courants sont lissés. Flux d'hélium = 3 L.min⁻¹. Amplitude de l'impulsion de tension = 10 kV, fréquence = 10 kHz et durée d'impulsion = 1 μs.

Plus la surface est proche de la sortie du tube (Figure 3.6 (a)), plus le courant collecté au niveau des surfaces est important. Lorsque la surface est à 25 mm de la sortie du tube (Figure 3.6 (c)), les courants mesurés sont moins importants et les différences d'intensité entre les surfaces traitées s'atténuent.

Le débit d'hélium utilisé a un fort impact sur l'intensité des courants mesurés. La Figure 3.7 donne la variation du courant en fonction du débit pour la même tension appliquée dans le cas d'une exposition d'une surface métallique reliée à la masse. On constate que le courant collecté aux surfaces augmente quand on augmente le débit jusqu'à 4 L.min⁻¹. Au-delà de 4 L.min⁻¹, on constate une saturation du courant mesuré.

Des résultats similaires ont été obtenus pour une surface diélectrique et une surface d'eau pure.

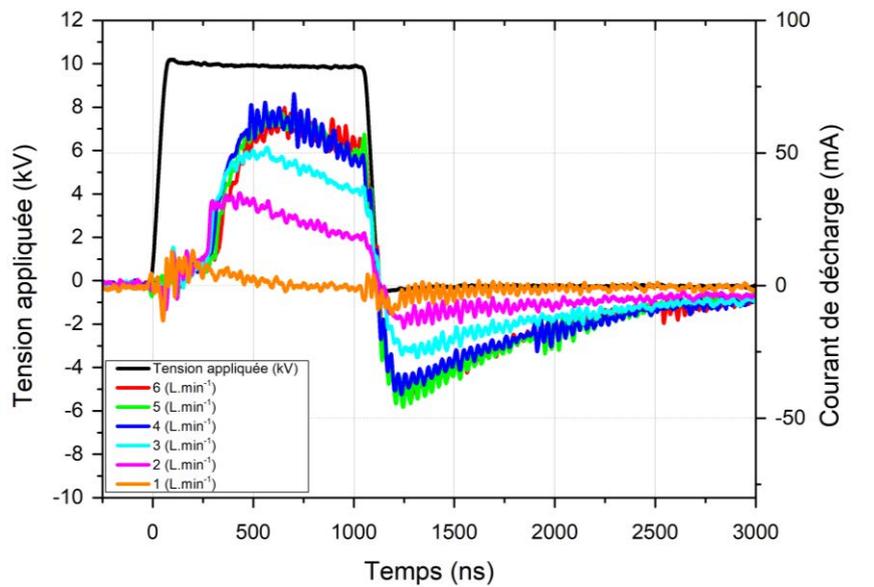


Figure 3.7 : Evolution temporelle du courant de décharge mesuré au niveau de la surface pour une surface métallique pour différent débit d'hélium. Les courants sont lissés. Distance entre la surface et le tube : 15 mm. Amplitude de l'impulsion de tension = 10 kV, fréquence = 10 kHz et durée d'impulsion = 1 μ s.

Nous pouvons émettre l'hypothèse que pour des faibles débits le transfert de charges entre le jet de plasma et la surface traitée est moins efficace. En effet, pour un débit de 1 L.min⁻¹, le transfert de charge est particulièrement faible ce qui révèle que l'onde d'ionisation atteint difficilement la surface. A partir d'un certain débit, ici 4 L.min⁻¹, le canal d'hélium devient suffisamment stable pour permettre la propagation de l'onde d'ionisation en limitant les phénomènes de quenching.

3.2 Distribution et modification du flux d'hélium

Le flux d'hélium est un milieu favorable au développement de l'onde d'ionisation et sert de guide à sa propagation [35], [37], [149]. **L'étude du flux d'hélium et de l'influence de différents paramètres** pouvant affecter le flux est donc essentiel afin de comprendre leurs impacts **sur la propagation des ondes d'ionisations**. **En particulier, il est maintenant connu que la génération du plasma peut affecter le flux d'hélium** [150]–[153]. **Comme le plasma est lui aussi affecté par la présence d'une surface, nous nous sommes intéressés à l'influence de la nature des surfaces mises en interaction avec le jet de plasma sur la distribution du flux d'hélium à la sortie du tube de quartz**. Pour ce faire **nous avons utilisé l'imagerie Schlieren**, dont le dispositif est présenté chapitre 2 partie 2.3.3, qui permet **de différencier l'hélium de l'air ambiant à la sortie du tube à partir du gradient de densité optique des deux gaz**.

3.2.1 Influence de la décharge sur le flux d'hélium

La Figure 3.8 **montre les images Schlieren du flux d'hélium à la sortie du tube de quartz du dispositif avec et sans plasma**. Le temps d'exposition de la caméra ICCD est de 100 ms pour toutes les images présentées dans cette partie. Sur les images sans plasma de la Figure 3.8, **le flux d'hélium se propage dans l'air ambiant en écoulement laminaire**. Une augmentation du débit entraîne une **augmentation de la longueur du flux d'hélium en sortie du tube**. **Comme l'hélium est plus léger que l'air, il se propage dans l'air ambiant avant de remonter à la pointe du flux**. Pour un débit d'hélium maximum de 3 L.min⁻¹, le nombre de Reynolds dans le tube de quartz est de 135 ce qui est bien inférieur au nombre de Reynolds critique qui est de 2000.

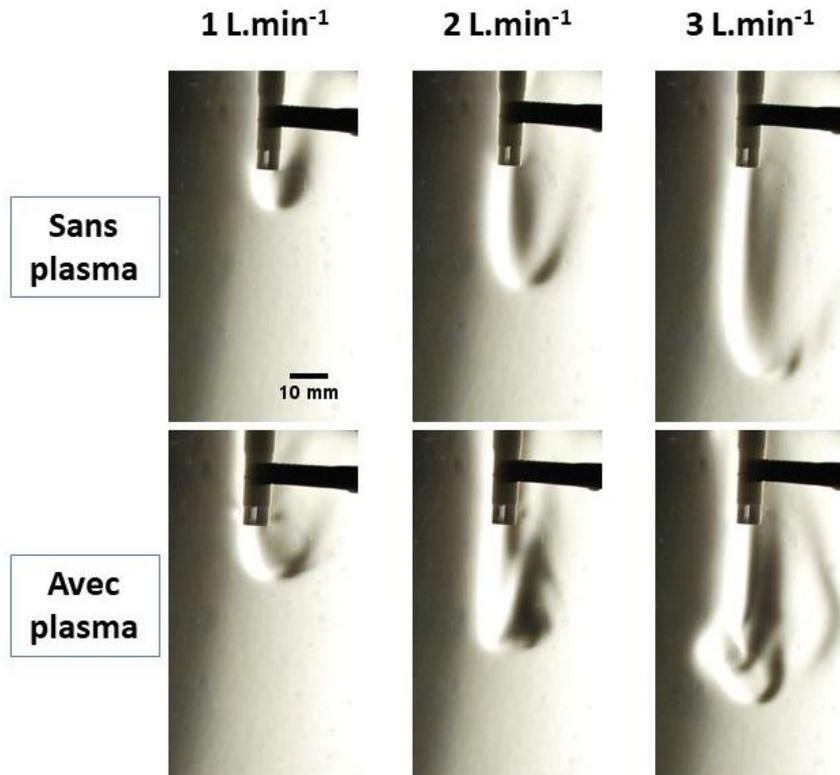


Figure 3.8 : Images Schlieren du jet de plasma en configuration jet libre pour différents débits d'hélium avec et sans plasma. Amplitude de l'impulsion de tension = 10 kV, fréquence = 10 kHz et durée d'impulsion = 1 μ s.

Pour un débit d'hélium de 1 L.min⁻¹, la présence de la décharge entraîne une légère augmentation de distance parcourue par le flux d'hélium dans l'air ambiant. Pour des débits de 2 et 3 L.min⁻¹, une transition du flux d'hélium qui passe d'un régime d'écoulement laminaire au début de sa propagation à un régime turbulent est observée. Aussi, la distance parcourue par le flux d'hélium diminue en présence de la décharge dans le cas à 3 L.min⁻¹. Quand la décharge est allumée, le flux est d'abord laminaire sur quelques millimètres à la sortie du tube avant de transiter vers un régime turbulent à environ 30 mm dans le cas à 3 L.min⁻¹. Le plasma a donc un impact important sur la distribution et la propagation du flux d'hélium dans l'air ambiant, pouvant modifier son régime d'écoulement.

3.2.2 Influence du débit et de la surface

La Figure 3.9 montre l'influence du débit sur la distribution du flux d'hélium lorsque le jet plasma interagit avec la surface d'eau ultrapure à la masse placée à 20 mm du tube avec et sans plasma. La surface d'eau ultrapure est à la masse sur les images du milieu et à un potentiel flottant sur les images du bas. Pour un débit d'hélium de 1 L.min⁻¹, le flux n'atteint pas la cible. Cependant, nous pouvons observer que lorsque le plasma est activé le flux d'hélium arrive sur la surface. La présence du plasma entraîne alors une élongation du flux d'hélium. Un canal d'hélium s'installe entre le tube et la surface. Le flux reste cependant instable pour un débit de 1 L.min⁻¹.

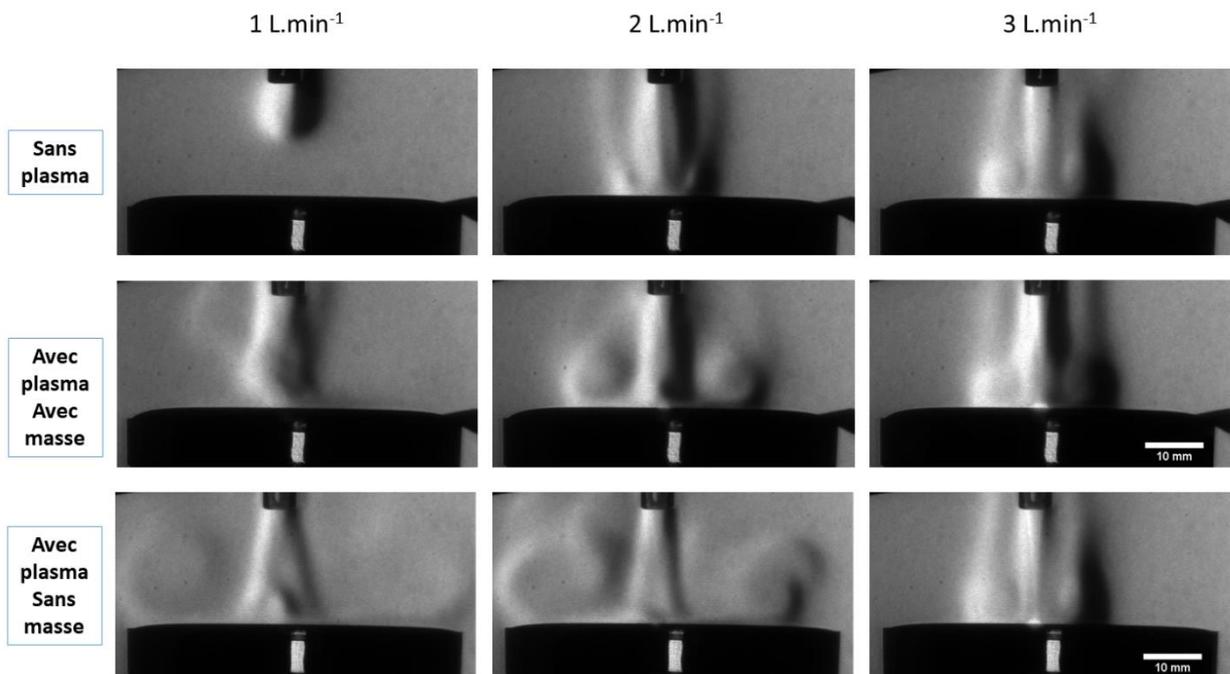


Figure 3.9 : Images Schlieren du jet de plasma en interaction avec une surface d'eau ultrapure pour différents débits d'hélium avec et sans plasma. La surface est avec et sans masse. Distance entre la surface et le tube : 20 mm. Amplitude de l'impulsion de tension = 10 kV, fréquence = 10 kHz et durée d'impulsion = 1 μ s.

Pour des débits de 2 et 3 L.min⁻¹, le flux d'hélium est stable et touche la surface même si le plasma n'est pas activé. L'hélium s'écoule en formant un canal vertical le long de l'axe du jet et s'étale radialement sur la surface avant de remonter de façon laminaire

aux extrémités. Ceci est dû à la force de flottabilité exercé sur l'hélium. Pour ces débits, la présence du plasma entraîne un meilleur étalement du flux d'hélium sur la surface ainsi que la formation de turbulences. Le flux d'hélium forme alors des anneaux concentriques symétriquement des deux côtés de l'axe du jet. Ces vortex sont particulièrement visibles lorsque le jet fonctionne à 2 L.min⁻¹ avec un étalement du flux sur la surface plus important.

Lorsque la surface d'eau ultrapure n'est pas à la masse, en présence du plasma, le flux d'hélium est plus diffus et plus turbulent que lorsque la surface est à la masse. Notamment pour un débit de 2 L.min⁻¹, les vortex possèdent un plus grand rayon et l'étalement est plus important. Des résultats similaires ont été observés pour la surface diélectrique et la surface métallique et sont regroupés en annexe A partie A.2.

Au vu de ces résultats, nous pouvons émettre l'hypothèse que sous l'action du plasma, le flux d'hélium subit une force qui s'oppose à la flottabilité de l'hélium, entraînant une expansion du flux d'hélium dans la direction de propagation du jet plasma. Cette force peut générer des turbulences pour des débits importants. Il existe donc un lien entre la propagation de l'onde d'ionisation et les effets observés dans cette partie sur le flux d'hélium. La force qui s'applique au flux d'hélium dépend de la nature et du potentiel de la surface exposée. En effet, la flottaison de l'hélium est fortement contrebalancée par la force exercée par le jet plasma lorsque ce dernier interagit avec une cible conductrice. Le fait de mettre la surface traitée à la masse accentue l'effet de cette force sur le flux d'hélium.

3.2.3 Influence de la distance entre la surface et le tube diélectrique

La Figure 3.10 représente les images Schlieren pour un débit de 2 L.min⁻¹ pour différentes surfaces à la masse exposées au jet à des distances de 15, 20 et 25 mm pour la même tension appliquée. Pour les images obtenues sans plasma, seules les images acquises avec une cible diélectrique sont présentées sur les figures qui suivent car sans la présence de la décharge le flux d'hélium s'écoule de la même manière sur les surfaces quel que soit leurs natures.

Pour les trois surfaces, l'activation du plasma entraîne une accélération et un meilleur étalement du flux d'hélium sur les surfaces. La génération de perturbations est observée entraînant la formation de structures en vortex. Pour la surface d'eau ultrapure et la surface métallique, l'étalement du flux d'hélium augmente avec la distance d'exposition. Pour la surface diélectrique, l'étalement reste quasi constant (environ 30 mm) en fonction de la distance entre la surface et le tube.

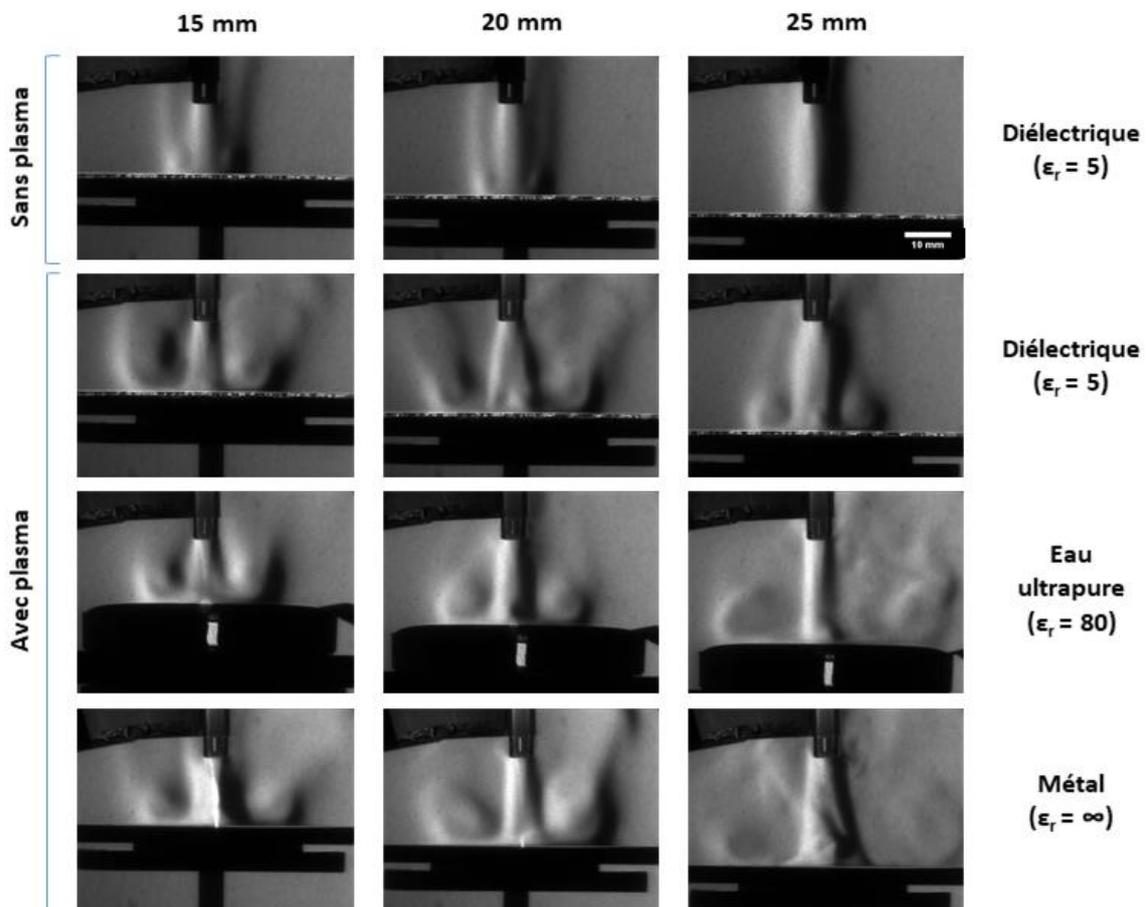


Figure 3.10 : Images Schlieren du jet de plasma en interaction une surface diélectrique, une surface d'eau pure et une surface métallique pour différentes distances entre la surface et la sortie du tube avec et sans plasma. Les surfaces sont à la masse. Flux d'hélium 2 L.min⁻¹. Amplitude de l'impulsion de tension = 10 kV, fréquence = 10 kHz et durée d'impulsion = 1 μs.

Les images Schlieren obtenues pour un débit de 2 L.min⁻¹ avec les surfaces à un potentiel flottant sont montrées en annexe A (Figure A.7). Lorsque les surfaces sont à **un potentiel flottant, l'étalement de l'hélium** sur la surface augmente et le flux est plus diffus que dans le cas avec masse. Le rayon des vortex formés est également plus important. Ainsi, la mise à la masse des surfaces, principalement pour **l'eau pure et le métal**, entraîne une plus grande **constriction du flux d'hélium autour du jet de plasma**.

Ces images ont également été acquises pour des débits de 1 L.min⁻¹ et 3 L.min⁻¹ et sont regroupées en annexe A. Pour un débit de 1 L.min⁻¹, nous observons le même effet du plasma sur le flux **d'hélium avec un étalement important de l'hélium sur la surface en présence du plasma notamment pour la surface d'eau ultrapure et la surface métallique. A 25 mm, le flux d'hélium n'entre pas en contact avec les différentes surfaces même en présence du plasma**. Pour un débit de 3 L.min⁻¹, ces effets sont moins **marqués et nous supposons que le débit d'hélium est trop important pour être significativement impacté par la force exercée par le plasma sur le flux**.

3.2.4 Discussion de l'impact des différents paramètres sur la distribution du flux d'hélium

Dans les résultats précédents, nous avons pu constater que la présence de la décharge entraîne **une augmentation de la vitesse d'écoulement du flux d'hélium et un meilleur étalement sur les surfaces**. Deux raisons peuvent **expliquer l'effet de la décharge sur les caractéristiques de flux d'hélium** ; un chauffage du gaz ou une force électrohydrodynamique générée par le transfert de quantité de mouvement des ions vers les particules neutres du gaz [152].

Au vu de **nos résultats, la force générée par le jet de plasma sur le flux d'hélium induit** :

- **Une canalisation du flux d'hélium autour du jet de plasma.**
- **Une extension du flux d'hélium en direction des surfaces.**
- **Un meilleur étalement de l'hélium sur les surfaces.**

Si le **chauffage du gaz par le plasma était à l'origine de ces effets, une augmentation de la puissance dissipée mesurée devrait entraîner une augmentation des perturbations observées sur le flux d'hélium**. En effet, une augmentation de la puissance dissipée dans le gaz se traduit par une augmentation de la température du gaz [154]. Or, les mesures de puissance présentées précédemment dans la partie 3.1.2 montrent que la variation de la puissance moyenne dissipée au niveau des électrodes et induite par la présence des différentes surfaces est inférieure à 10 %. Ce qui est faible pour expliquer entièrement les différences observées au niveau **de l'accélération du flux d'hélium pour les paramètres étudiés**.

Afin de vérifier l'impact de la température du gaz sur l'accélération du flux d'hélium, nous avons en parallèle effectué des mesures de spectroscopie d'émission afin d'observer les émissions de la bande moléculaire OH(A-X) et déterminer la température du gaz par comparaison avec un spectre d'émission théorique comme détaillé dans le chapitre 2. Ces mesures ont été effectuées dans les mêmes conditions que pour les résultats de cette partie pour un flux d'hélium de 3 L.min⁻¹ et des surfaces à une distance de 20 mm du tube. Ainsi, la température du gaz mesurée dans nos conditions est de 300 K en jet libre, 310 K pour une surface diélectrique, 320 K pour une surface d'eau ultrapure et 400 K pour une surface métallique. Or, nous observons une accélération du flux d'hélium pour les trois surfaces et en jet libre sans corrélation avec la température du gaz. Avec cette technique, nous avons également observé une augmentation de la température du gaz pour une diminution du débit d'hélium, ce qui confirme notre hypothèse de la partie 3.1.3 sur l'augmentation de l'intensité du courant avec la diminution du flux d'hélium. Des mesures de température du gaz similaires ont été réalisées par Doremaele *et al.* qui ont observé une température du gaz maximum de 309 ± 4 K dans leurs conditions [155]. D'après leurs travaux, la température du gaz devrait atteindre au minimum 490 K pour que le chauffage du gaz soit responsable l'accélération de la vitesse du flux. Ainsi, dans le cas de notre dispositif, nos observations emmènent à exclure un effet significatif du chauffage du gaz pour expliquer l'accélération du flux d'hélium quand la décharge est présente.

L'accélération du flux d'hélium dans nos conditions peut donc être induite par la propagation du plasma dans le gaz, générant un champ électrique à l'origine du vent ionique. La force électrohydrodynamique ainsi créée augmente la vitesse du flux d'hélium notamment près de la surface traitée, causant une perte de pression locale.

Ainsi, **sous l'effet de cette sous-pression**, la pression atmosphérique pousse le flux d'hélium près de la surface causant l'adhésion du jet de plasma à la surface. Norberg *et al.* ont mis en évidence la présence de **charges positives s'accumulant au centre de la plume plasma** et des charges négatives entourant la colonne de plasma à la fin de l'impulsion de tension [129]. Cette **matrice d'ions négatifs a pour effet de permettre la canalisation du flux d'hélium autour de la décharge**. En effet lors de l'inversion de polarité à la fin de l'impulsion de tension, les charges négatives se déplacent en direction de la surface en même temps que le flux d'hélium tandis que les charges positives tendent à remonter le flux. Oh *et al.* ont montré que les ions positifs générés dans le jet plasma sont de plus courte durée de vie par rapport aux ions négatifs qui sont donc moins mobiles et présents sur des durées plus longues que les ions positifs [156]. Les ions négatifs jouent donc un rôle important dans la canalisation du flux d'hélium. Il est également possible que la présence de charges positives à l'intérieur de la colonne de plasma et remontant le flux à la fin de l'impulsion de tension soit responsable du mélange entre l'hélium et l'air ambiant observé lorsque la décharge est active, comme montré dans les travaux de simulation de Karakas *et al.* [153]. Les turbulences et les structures en vortex se forment par la suite après impact du flux d'hélium sur les surfaces. Quand la décharge atteint la cible, les ions positifs sont maintenus aux voisinages de la surface grâce à l'étalement du flux d'hélium sur les surfaces. Ainsi, l'amplitude du champ électrique présent dans la décharge est un paramètre pouvant influencer directement l'accélération du flux d'hélium à travers les ions présents dans la colonne d'hélium formée par le flux [151].

Nous avons mis en évidence que la mise à la masse de la surface permet au flux d'hélium d'entrer au contact avec la cible ou du moins de s'en rapprocher en fonction des cas. Nous pouvons donc supposer que la mise à la masse des surfaces permet d'intensifier la force électrohydrodynamique générée par le plasma sur le flux d'hélium. En effet, la mise à la masse des surfaces permet d'évacuer les charges plus efficacement et donc de renforcer la canalisation du flux. Lorsque la surface est trop proche ou le flux d'hélium trop important, l'influence du plasma sur le flux devient moins importante vis-à-vis de la force de poussée et de flottabilité du flux.

3.3 Propagation du jet de plasma d'hélium

Afin de visualiser la propagation du jet de plasma en fonction de différents paramètres opératoires, nous avons utilisé une caméra rapide intensifiée permettant de suivre des phénomènes reproductibles dans **le temps sur des durées de l'ordre de la nanoseconde**. Le dispositif, ainsi que les différents objectifs utilisés avec la caméra, ont été présentés dans le chapitre 2. **Nous présenterons d'abord** les résultats obtenus avec le dispositif **jet plasma équipé d'électrodes transparentes** afin de suivre la génération et la **propagation de la décharge dans le tube de quartz et dans l'air ambiant après la sortie du tube en utilisant l'objectif** Nikkor AF Micro de 60 mm de focale. Les vitesses de propagation du plasma ont été calculées pour différents paramètres. Nous étudierons ensuite plus en détail le comportement du plasma à la sortie du tube, notamment son **interaction avec les surfaces, en utilisant l'objectif** UV-visible Sodern Cerco avec une focale de 100 mm. Enfin, nous présenterons les résultats obtenus pour différents débits **d'hélium et différentes distances entre la sortie du tube de quartz et les surfaces exposées**.

3.3.1 Génération de la décharge et propagation de la décharge en jet libre

Nous avons tout d'abord étudié le jet plasma en configuration jet libre pour des **paramètres d'utilisation standards : 10 kV d'amplitude, 10 kHz de fréquence, une largeur d'impulsion de 1 μ s et un débit d'hélium de 3 L.min⁻¹**. La Figure 3.11 montre les images de la génération et de la propagation du jet de plasma obtenues en configuration jet libre avec les électrodes transparentes. Le tube de quartz du dispositif est matérialisé en jaune et les **électrodes en bleu**. **Nous rappelons que l'électrode supérieur est reliée à la haute tension et l'électrode inférieur à la masse. Le temps $t=0$ ns correspond au début du front de montée de l'impulsion de tension.**

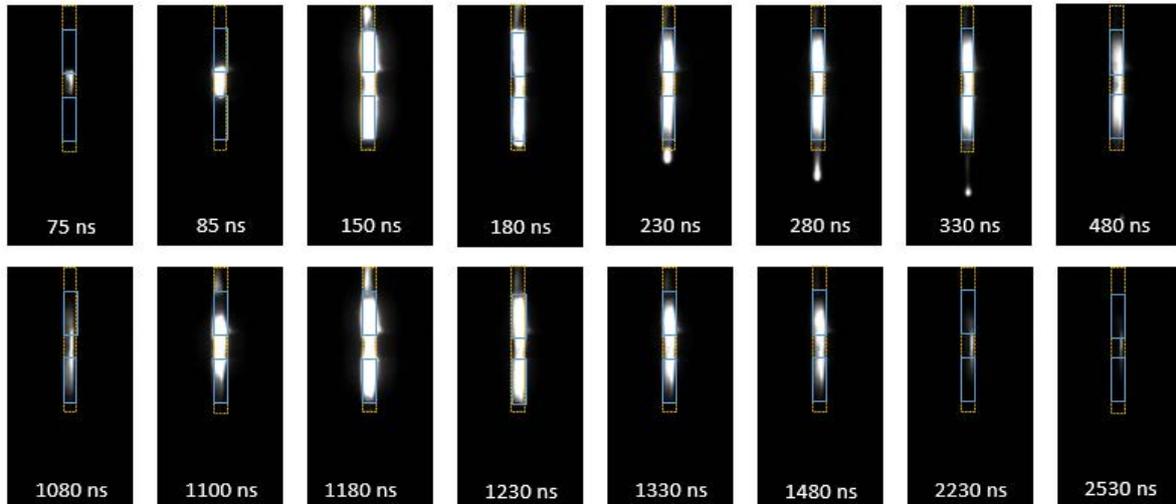


Figure 3.11 : Images ICCD du jet de plasma avec électrodes transparentes durant l'évolution de l'impulsion de tension. Flux d'hélium 3 L.min^{-1} . Amplitude de l'impulsion de tension = 10 kV , fréquence = 10 kHz et durée d'impulsion = $1 \mu\text{s}$. Temps d'exposition 5 ns , incrémentation temporelle de 5 ns et accumulation 1000 images.

A chaque impulsion de tension, une onde d'ionisation est générée pendant le front de montée de l'impulsion et se propage dans le tube en direction de la sortie. Le point de départ de l'onde d'ionisation se situe au niveau de la partie inférieure de l'électrode reliée à la haute tension comme montré sur l'image à 75 ns . L'onde d'ionisation se forme au centre de l'axe du tube de quartz. Elle se propage ensuite sur les parois internes du tube en direction de la sortie vers l'air ambiant. Une fois à l'air ambiant, l'onde d'ionisation évolue en suivant la colonne d'hélium à la sortie du tube jusqu'à son extinction lorsque le ratio He/air devient trop faible. La **seconde décharge s'amorce** à environ 1000 ns après la génération de la première décharge durant le front de descente de l'impulsion de tension. Cette seconde décharge est également générée dans l'espace inter électrode et se propage le long des parois internes du tube. Cependant, aucune onde d'ionisation se propageant à l'extérieur du tube de quartz n'est observée dans ces conditions lors la seconde décharge. La génération des deux décharges observées sur la Figure 3.11 est en bon accord avec les formes de courant mesurées dans la partie 3.1. Les deux décharges se forment aux instants où le courant de décharge mesuré atteint son maximum.

Nous avons observé la génération et la propagation des ondes d'ionisations dans les mêmes conditions pour des tensions réduites de 6 et 8 kV (Figure A.12 et Figure A.13 de l'annexe A). Nous avons observé que pour des tensions plus faibles l'onde d'ionisation perd en intensité. Ces résultats nous permettent de mettre en évidence l'importance du champ électrique dans le tube sur l'intensité lumineuse de l'onde d'ionisation.

A partir de ces images, nous avons pu calculer les vitesses de propagation des ondes d'ionisation, générées lors de la première décharge jusqu'à leurs extinctions dans l'air ambiant pour différentes tensions données dans la Figure 3.12.

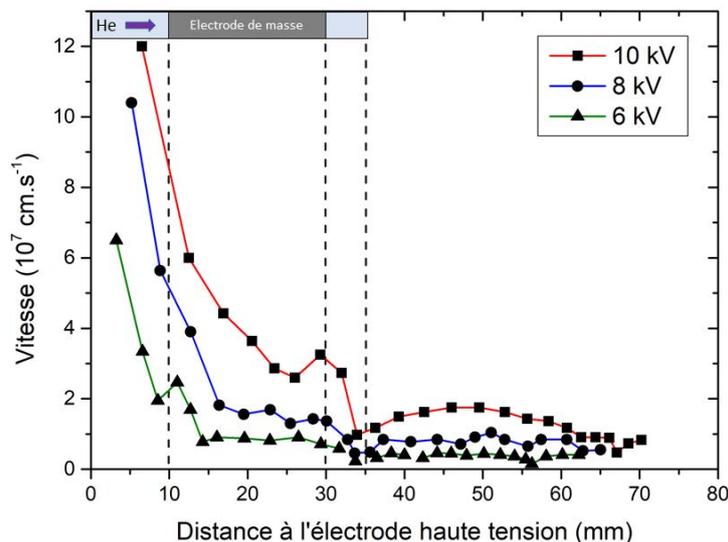


Figure 3.12 : Vitesse de propagation de l'onde d'ionisation dans le tube et l'air ambiant en configuration jet libre pour une tension appliquée de 10, 8 et 6 k. Flux d'hélium 3 L.min^{-1} . Fréquence = 10 kHz et durée d'impulsion = 1 μs .

Pour les trois tensions, l'onde d'ionisation est générée dans l'espace inter-électrode, sous l'électrode haute tension ($z=0\text{mm}$) puis se propage dans le tube avec une vitesse décroissante. Lorsque l'onde d'ionisation atteint la partie inférieure du tube à $z = 30$ mm, elle subit une brusque décélération. A partir de la sortie du tube, à $z = 35$ mm, la vitesse de l'onde d'ionisation se stabilise tandis qu'elle se déplace dans l'air ambiant avant de s'éteindre. La tension appliquée a une forte influence sur la vitesse de propagation de l'onde d'ionisation ; plus la tension appliquée est forte, plus l'onde

d'ionisation sera rapide. Ces différences sont plus importantes lorsque l'onde d'ionisation est encore dans le tube de quartz aux niveaux des électrodes. Ces résultats confirment différents travaux présentés dans la littérature [35], [36], [44], [157].

3.3.2 Interaction de l'onde d'ionisation avec des surfaces

Nous avons étudié la propagation et le comportement de l'onde d'ionisation lors de l'interaction du jet de plasma avec les différentes surfaces (Figure A.15, Figure A.16 et Figure A.17 de l'annexe A). Avant impact avec les différentes surfaces, aucune différence notable n'est observée par rapport à la génération et la propagation de l'onde d'ionisation, que ce soit dans le tube de quartz ou dans l'air ambiant. Ce résultat est en accord avec les mesures électriques de la partie 3.1.1. En effet, la présence de différentes surfaces n'influence pas significativement la forme des courants mesurés au niveau de l'électrode de masse lors de la génération et de la propagation des ondes d'ionisation.

A partir de ces images, les vitesses de l'onde d'ionisation en configuration jet libre et pour les différentes surfaces ont été mesurées et sont présentées Figure 3.13.

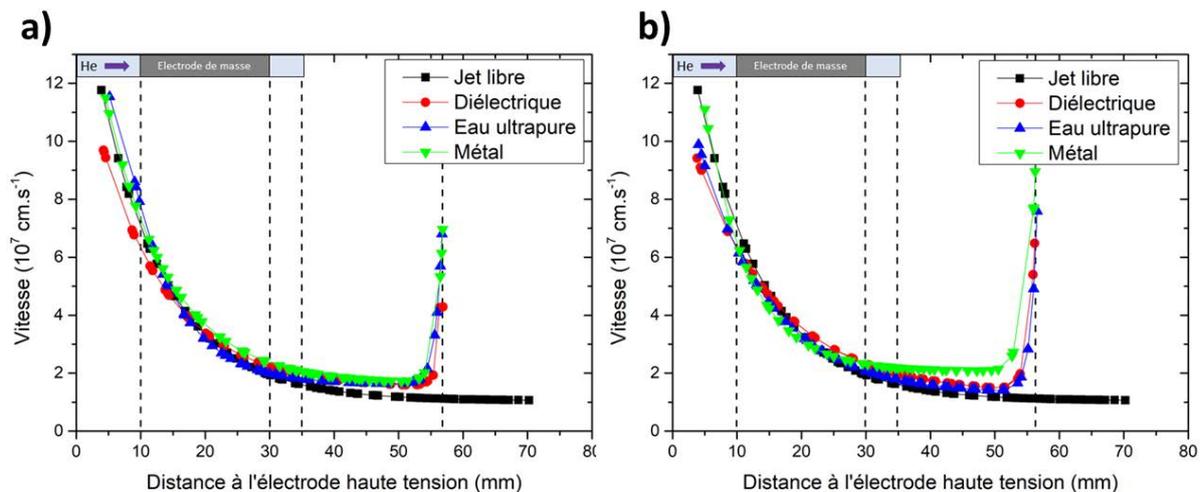


Figure 3.13 : Vitesse de propagation de l'onde d'ionisation dans le tube et l'air ambiant pour différentes surfaces. Les surfaces sont à un potentiel flottant (a) ou à la masse (b). Distance entre les surfaces et le tube 20 mm. Flux d'hélium 3 L.min⁻¹. Amplitude de l'impulsion de tension = 10 kV, fréquence = 10 kHz et durée d'impulsion = 1 μs.

Les mesures ont été réalisées lorsque les surfaces sont sans masse (Figure 3.13 (a)) et avec masse (Figure 3.13 (b)). **Jusqu'à environ 55 mm, le profil de vitesse de l'onde d'ionisation est quasi identique entre les différents cas de surfaces exposées.** Ceci est **en adéquation avec nos résultats précédents montrant que l'onde d'ionisation est influencée par la présence d'une surface uniquement au moment de l'impact** avec cette dernière. Aux environs de la surface à $z = 55$ mm, **l'onde d'ionisation est accélérée par la présence d'une surface. Plus la permittivité relative de la surface est grande, plus la vitesse l'onde d'ionisation est grande. La vitesse de l'onde d'ionisation est ainsi maximale lors de l'interaction du jet plasma avec une surface métallique.** Lorsque les surfaces sont à la masse Figure 3.13 (b), les profils de vitesses avant impact vers $z = 55$ mm sont similaires à ceux obtenus avec des surfaces à un potentiel flottant. **L'accélération subie par l'onde d'ionisation aux alentours de la surface est en revanche supérieure à celle observée lorsque les surfaces sont à un potentiel flottant.** La mise à la masse des surfaces permet donc une accélération plus importante des ondes **d'ionisations** près des surfaces que dans les cas sans masse, ce qui confirme que la **vitesse de l'onde d'ionisation est fortement influencée par le champ électrique locale.**

Afin de mieux apprécier le comportement de l'onde d'ionisation après impact, nous avons réalisé des mesures d'imageries en utilisant un objectif UV Sodern Cerco avec une focale de 100 mm. Les images ICCD du jet plasma, acquises avec les mêmes paramètres opératoires que précédemment, en interaction avec une surface diélectrique, **d'eau ultrapure et métallique sont données respectivement** Figure 3.14(a), Figure 3.14 (b) et Figure 3.14 (c). Les surfaces sont à un potentiel flottant. Sur ces **images, l'onde d'ionisation se propage dans l'air ambiant en laissant une trainée de plasma sur son passage, formant ainsi un canal pré-ionisé.**

Sur la Figure 3.14 (a), **dans le cas d'une surface diélectrique à 20 mm de la sortie du tube, touche la surface diélectrique aux alentours de 315 ns. Lors de l'impact de l'onde d'ionisation, cette dernière devient une onde d'ionisation de surface et s'étale sur la surface diélectrique autour de la zone d'impact jusqu'à son extinction vers 500 ns. La seconde décharge ne génère pas d'onde d'ionisation ni de canal de conduction observables avec la surface.**

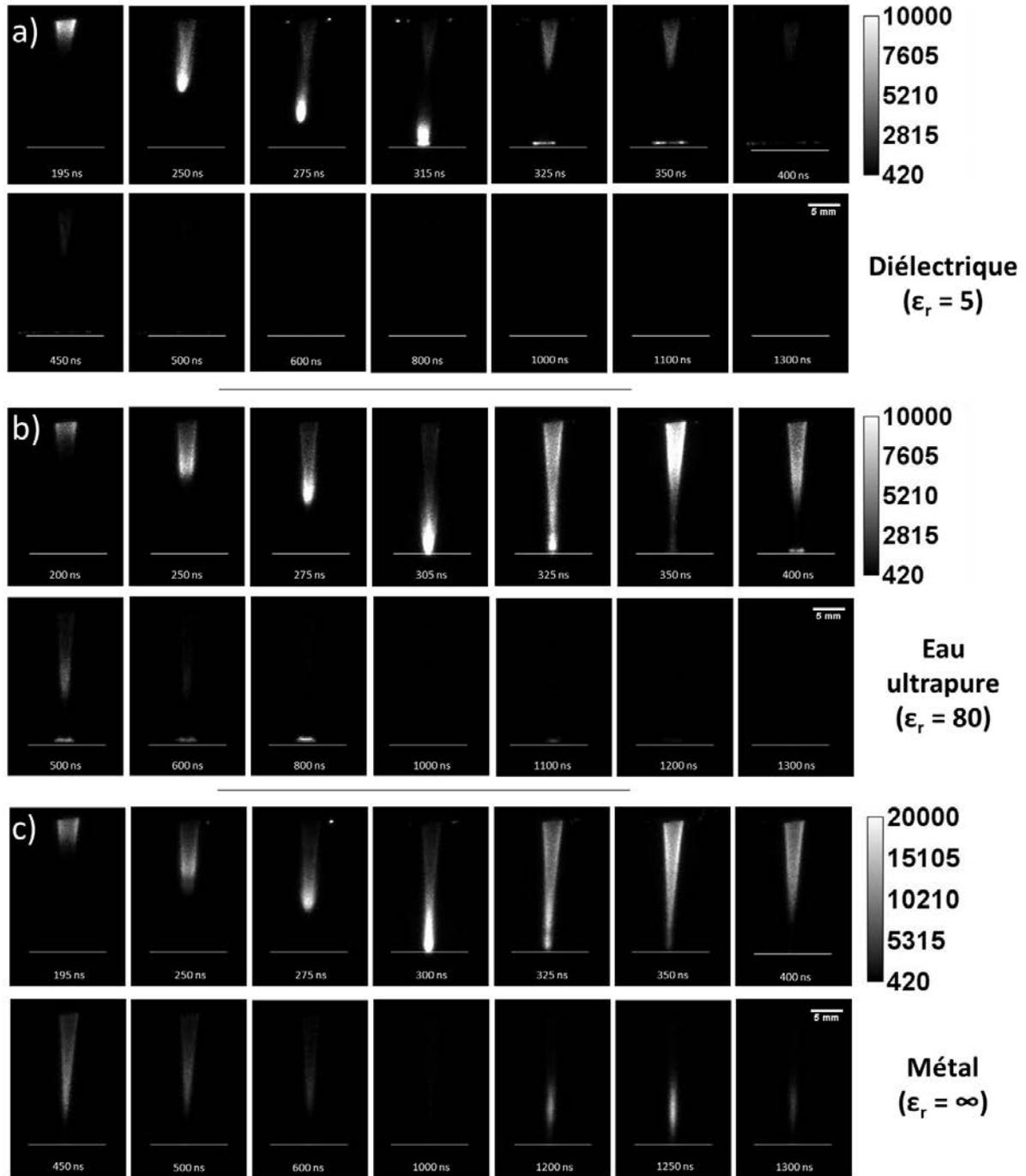


Figure 3.14 : Images ICCD du jet de plasma en interaction avec une surface diélectrique (a), d'eau ultrapure (b) et métallique (c). Les surfaces sont à un potentiel flottant. Les intensités lumineuses sont notées en unité arbitraire. Distance entre les surfaces et le tube 20 mm. Flux d'hélium 3 L.min⁻¹. Amplitude de l'impulsion de tension = 10 kV, fréquence = 10 kHz et durée d'impulsion = 1 μs. Temps d'exposition 5 ns et accumulation 10.

La Figure 3.14 (b), montre l'exposition de l'eau ultrapure au jet de plasma. L'onde d'ionisation se propage et touche la surface aux alentours de 305 ns. Juste après

l'impact, nous pouvons observer un « rebond » de l'onde d'ionisation de la surface vers la sortie du tube et l'établissement d'une colonne de plasma à 325 ns, également appelée canal de conduction, entre la surface d'eau ultrapure et le tube de quartz. Deux régions distinctes du canal de conduction peuvent être observées : une région proche de la sortie du tube qui perd en intensité au fil du temps, et une région au niveau de la surface d'eau ultrapure qui présente un léger étalement sur la surface et gagne progressivement en intensité (entre 400 et 800 ns). Le canal de conduction reste actif jusqu'à la chute de la tension et l'apparition de la seconde décharge dans le tube de quartz vers 1100 ns. Lors de la seconde décharge, nous pouvons distinguer un léger regain d'intensité au niveau de la surface sur l'image à 1100 ns.

La Figure 3.14 (c) montre les images du jet plasma en interaction avec une surface métallique. **L'onde d'ionisation touche la surface un peu avant 300 ns. Aucune onde d'ionisation de surface ne se forme sur la surface métallique. Lors de l'impact de l'onde d'ionisation, nous pouvons observer la formation d'un canal de conduction entre la surface et le tube de quartz après le « rebond » de l'onde d'ionisation sur la surface dans le canal préionisé comme dans le cas de l'eau ultrapure. Le canal de conduction formé avec la surface métallique possède une intensité deux fois supérieur à l'intensité du canal formé dans le cas de l'eau ultrapure. Le canal de conduction possède un point de contact avec la surface plus localisé et sans étalement. Le canal de conduction perd en intensité au fil du temps et n'est plus observable lors de la chute de la tension à 1000 ns. La deuxième décharge entraîne un regain d'intensité du canal de conduction à partir de 1200 ns puis perd en intensité au fil du temps. Le canal de conduction reste observable jusqu'à 2500 ns.**

Les images ICCD du jet de plasma en interaction avec une surface diélectrique, d'eau ultrapure et métallique mises à la masse sont représentées respectivement sur les Figure 3.15 (a), Figure 3.15 (b) et Figure 3.15 (c).

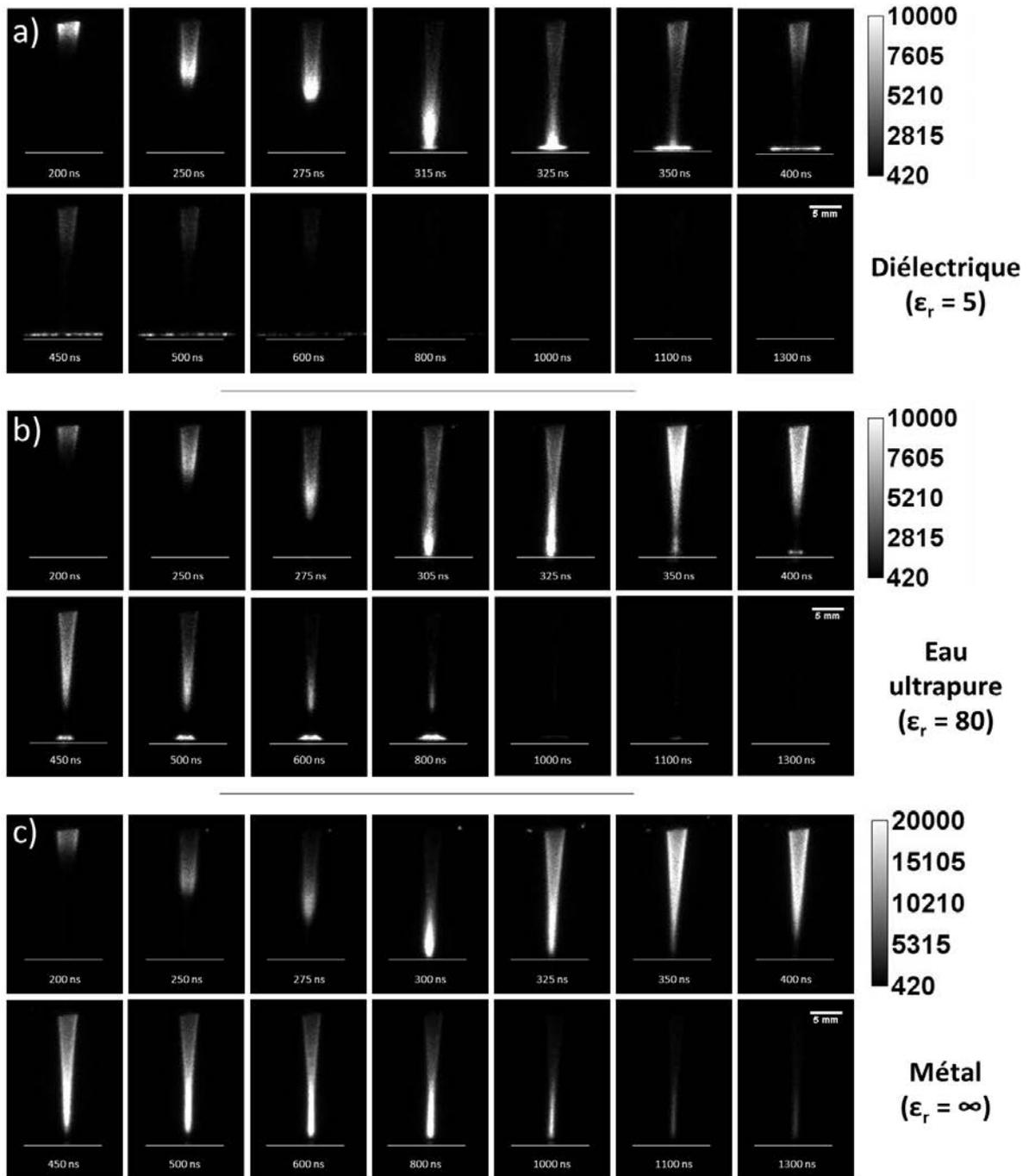


Figure 3.15 : Images ICCD du jet de plasma en interaction avec une surface diélectrique (a), d'eau ultrapure (b) et métallique (c). Les surfaces sont à la masse. Les intensités lumineuses sont notées en unité arbitraire. Distance entre la surface et le tube 20 mm. Flux d'hélium 3 L.min⁻¹. Amplitude de l'impulsion de tension = 10 kV, fréquence = 10 kHz et durée d'impulsion = 1 μ s. Temps d'exposition 5 ns et accumulation 10.

Après l'impact sur la surface diélectrique Figure 3.15 (a), l'onde d'ionisation forme une onde d'ionisation de surface qui s'étale sur la surface. La mise à la masse de la surface

diélectrique permet à l'onde d'ionisation de surface de gagner en intensité, de s'étaler sur une plus grande distance (image 600 ns) et de rester actif environ 200 ns supplémentaires. Pour la surface d'eau ultrapure Figure 3.15 (b), le canal de conduction formé après l'impact de l'onde d'ionisation avec la surface est plus intense que dans le cas sans masse. La partie inférieure du canal de conduction en contact avec la surface devient particulièrement intense à 800 ns. Enfin, le canal de conduction formé dans le cas d'une surface métallique à la masse Figure 3.15 (c) est plus intense et reste actif sur la totalité de l'impulsion de tension par rapport au cas sans masse. Comme dans le cas de la surface d'eau ultrapure, la partie inférieure du canal de conduction gagne en intensité au fur et à mesure de l'évolution temporelle du plateau de tension tandis que la partie supérieure du canal, proche de la sortie du tube, perd en intensité. Le canal de conduction reste clairement visible au moment de la seconde décharge vers 1100 ns, cependant nous ne notons pas de regain d'intensité du canal comme dans le cas sans masse aux alentours de 1200 ns.

3.3.3 Influence de la distance d'exposition des surfaces et du débit d'hélium

Afin de pouvoir comparer facilement l'influence de certains paramètres sur le comportement de l'onde d'ionisation en fonction des différentes surfaces exposées, les images acquises par imagerie rapide ont été intégrées dans le temps. La valeur de l'intensité de chaque pixel de l'image intégrée est moyennée sur les 991 images enregistrées par mesure.

La Figure 3.16 présentent les images intégrées dans le temps du jet de plasma pour les différentes surfaces traitées reliées à la masse, en fonction du débit d'hélium utilisé. La distance d'exposition (entre le tube de quartz et les surfaces) est fixée à 20 mm.

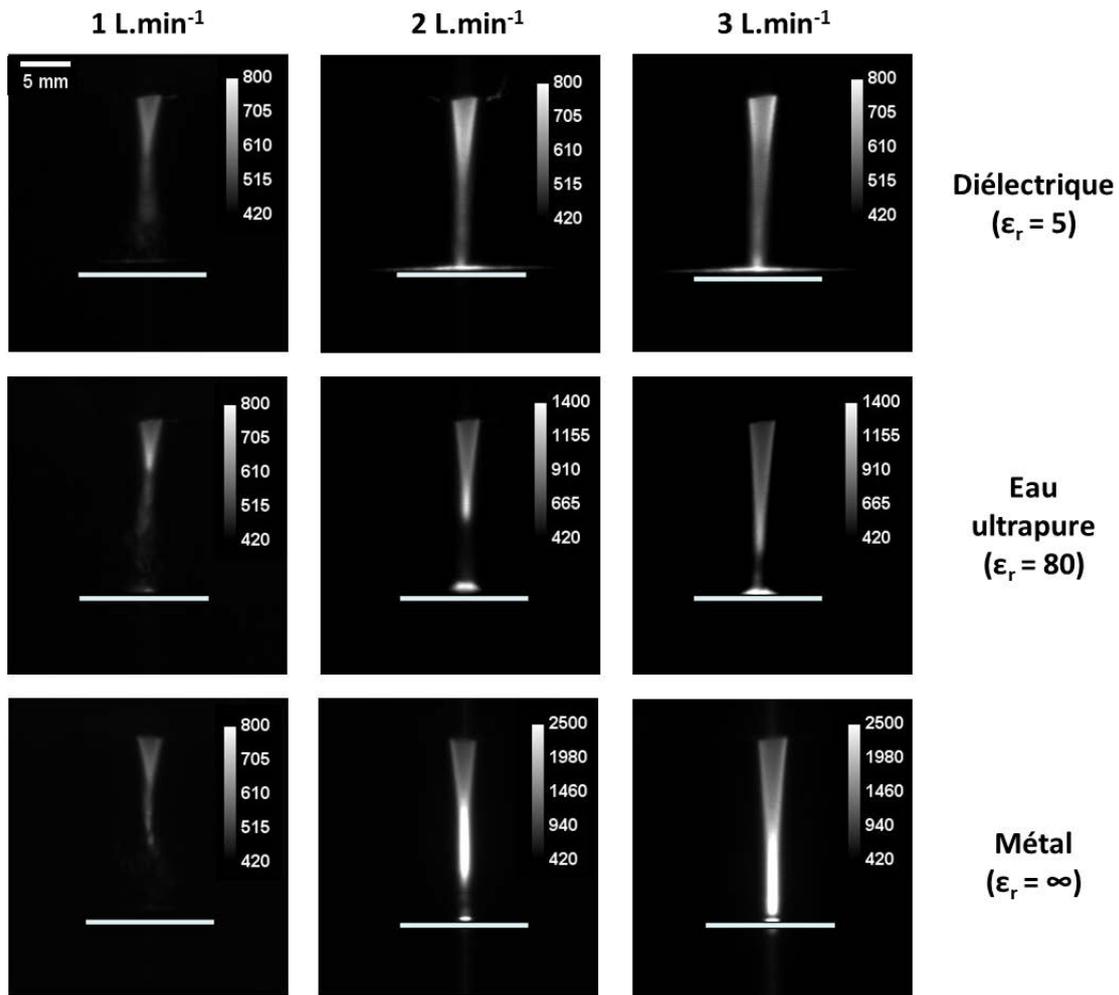


Figure 3.16 : Images ICCD intégrées dans le temps du jet de plasma en interaction avec une surface diélectrique, une surface d'eau ultrapure et une surface métallique pour différents débits d'hélium. Les surfaces sont à la masse. Les intensités lumineuses sont notées en unité arbitraire. Distance entre la surface et le tube 20 mm. Amplitude de l'impulsion de tension = 10 kV, fréquence = 10 kHz et durée d'impulsion = 1 μ s. Temps d'exposition 5 μ s et 991 accumulations.

Sur la Figure 3.16 et pour un débit de 1 L.min⁻¹, l'onde d'ionisation n'atteint pas les différentes surfaces à 20 mm. Ce résultat est à mettre en perspective avec les résultats d'imageries Schlieren de la partie 3.2. En effet, pour un débit de 1 L.min⁻¹, le flux d'hélium est instable même s'il touche les surfaces comme montré dans la partie 3.2.2. L'instabilité du canal d'hélium établit empêche l'onde d'ionisation d'être guidée et de se propager jusqu'à la surface. Pour un débit de 2 et 3 L.min⁻¹, l'onde d'ionisation atteint la surface et forme une onde d'ionisation de surface sur le diélectrique et un

canal de conduction dans le cas des surfaces d'eau ultrapure et métallique. Le canal de conduction est plus intense pour un débit de 3 L.min⁻¹.

L'influence de la distance d'exposition sur l'évolution de l'onde d'ionisation pour les trois surfaces reliées à la masse est montrée sur la Figure 3.17.

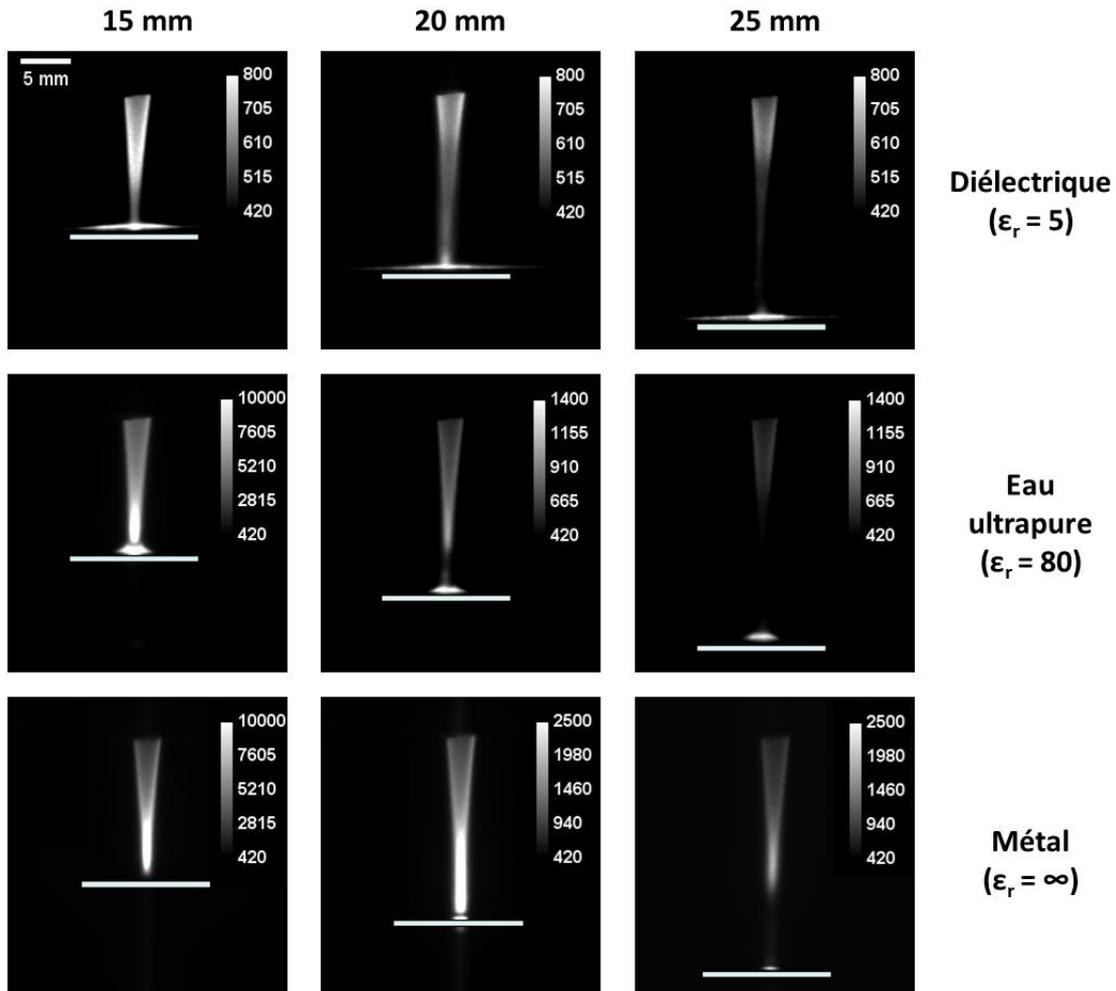


Figure 3.17 : Images ICCD intégrées dans le temps du jet de plasma en interaction avec une surface diélectrique, une surface d'eau ultrapure et une surface métallique pour différentes distances d'exposition. Les surfaces sont à la masse. Les intensités lumineuses sont notées en unité arbitraire. Flux d'hélium 3 L.min⁻¹. Amplitude de l'impulsion de tension = 10 kV, fréquence = 10 kHz et durée d'impulsion = 1 μs. Temps d'exposition 5 μs et 991 accumulations.

L'**intensité du canal de conduction et de l'onde d'ionisation de surface** augmente fortement lorsque la distance entre le tube de quartz et la surface diminue.

Les images obtenues avec les mêmes paramètres lorsque les surfaces sont à un potentiel flottant sont montrées en annexe A (Figure A.18 et Figure A.19). Nous **obtenons des résultats similaires mais avec des intensités d'émission moins importantes**.

Nous avons remarqué que l'**influence de la mise à la masse** des surfaces est plus marquée lorsque les surfaces sont proches de la sortie du tube **et le gain d'intensité est** alors particulièrement important.

3.3.4 Discussion sur le comportement de l'onde d'ionisation après impact sur les différentes surfaces

Dans cette partie, nous avons mis en évidence le comportement des ondes d'ionisations générées à l'intérieur du tube de quartz au niveau des électrodes, ainsi que l'impact de différents paramètres sur sa **propagation**. L'**onde d'ionisation est générée dans l'espace inter électrode au niveau de l'axe de symétrie du tube près de l'électrode haute tension, puis se propage à l'intérieur du tube**. Elle est générée dans la région où le champ électrique est maximal. Ce résultat confirme les travaux de modélisation du jet de **plasma d'hélium avec une configuration proche de la nôtre de la thèse de Farah Fawaz**, effectuée au laboratoire Laplace [158]. **Cette onde d'ionisation** possède une charge d'espace positive se propageant dans le sens opposé aux électrons qui dérivent vers l'électrode haute tension. L'onde d'ionisation continue sa propagation le long des parois du tube en raison des processus d'émission secondaire aux parois permettant la **génération d'électrons comme c'est le cas dans les DBD**. L'onde d'ionisation passe donc d'une forme sphérique à sa génération à une forme annulaire au début de sa propagation dans le tube. Nos résultats expérimentaux confirment ainsi différents travaux de simulation sur la **génération de l'onde d'ionisation dans le tube** [159], [160]. L'onde d'ionisation conserve sa forme annulaire au début de sa propagation dans l'air ambiant. Nous pouvons émettre l'hypothèse qu'elle est guidée par le canal d'hélium lors de sa propagation dans l'air ambiant. L'onde d'ionisation conserve ainsi sa forme

annulaire le long de l'interface entre le canal d'hélium et l'air ambiant jusqu'à ce que le mélange hélium/air devienne trop important. Le rayon de l'onde d'ionisation se réduit au fur et à mesure de sa propagation dans le canal d'hélium jusqu'à avoir une forme sphérique. Ce résultat confirme les modélisations de Naidis pour lesquelles cette forme annulaire est conservée par l'onde d'ionisation lors de sa propagation dans l'air ambiant [43], [44]. Durant la propagation, le taux d'ionisation diminue considérablement à cause de la présence de d'air dans le canal d'hélium. Pour un certain ratio hélium/air, les électrons qui dérivent dans le champ électrique ne sont plus capables d'ioniser le gaz pour fournir les électrons germes nécessaires à la propagation de l'onde induisant alors son extinction.

Après l'impact de l'onde d'ionisation sur les surfaces, différents phénomènes ont été observés dans cette partie en fonction de la permittivité relative de la surface exposée :

- **Pour une surface diélectrique ($\epsilon_r=5$) : l'onde d'ionisation forme une onde d'ionisation de surface qui s'étale sur le diélectrique.**
- Pour une surface métallique ($\epsilon_r=\infty$) : un « rebond » de l'onde d'ionisation sur la surface et la formation d'un canal de conduction intense entre la surface et le tube de quartz sont observés.
- **Pour une surface d'eau ultrapure ($\epsilon_r=80$) :** Comme pour la surface métallique, nous observons un « rebond » de l'onde d'ionisation et la formation d'un canal de conduction avec une intensité plus faible. Dans ce cas, la base du canal de conduction présente un léger étalement sur la surface.

Nous pouvons émettre l'hypothèse que ces phénomènes sont liés à l'intensité du champ électrique local entre la tête de l'onde d'ionisation et les surfaces au moment de l'impact. En effet, la permittivité relative d'un matériau décrit son comportement face à un champ électrique : une surface avec une faible permittivité relative est perméable aux champs électriques tandis qu'une surface avec une grande permittivité relative exclue les champs électriques. Ainsi, le champ électrique local près d'une surface métallique peut être plus important lors de l'approche de l'onde d'ionisation et plus faible pour des surfaces avec de plus faibles permittivités relatives.

Des phénomènes similaires ont été observés par Norberg *et al.* dans des travaux de simulation sur un jet de plasma d'hélium montrant l'impact de la permittivité relative d'une surface sur l'onde d'ionisation après impact [129]. Après que l'onde d'ionisation

a touché la surface diélectrique, la surface se charge. L'onde d'ionisation devient une onde d'ionisation de surface et se propage sur la surface diélectrique. Cette dernière est entretenue par la composante horizontale du champ électrique produit par la charge de la surface comme dans le cas d'une décharge à barrière diélectrique. La charge de la surface et la propagation de l'onde d'ionisation de surface ont pour effet d'entraîner la diminution de la tension dans l'espace entre le tube et la surface au fur et à mesure de la propagation de l'onde d'ionisation de surface. Dans le cas d'une surface métallique possédant une haute permittivité relative, la surface ne se charge pas et exclue le champ électrique. Juste avant l'impact, le champ électrique entre la tête de l'onde d'ionisation et la surface est suffisamment intense pour entraîner un réamorçage de la décharge et la propagation inverse d'une onde d'ionisation de la surface vers le tube dans le canal pré-ionisé laissé par la première décharge. Ce réamorçage de la décharge correspond au « rebond » de l'onde d'ionisation observé dans nos résultats. Un canal de conduction s'établit alors entre la surface et le tube maintenu par la tension existante dans l'espace entre la surface et l'électrode haute tension. Le canal de conduction permet l'écoulement des charges générées dans le canal pré-ionisé et entraîne une augmentation de la densité et de la température électronique ainsi que de la densité d'ions. Dans le cas d'une surface possédant une permittivité relative intermédiaire, l'eau ultrapure ($\epsilon_r = 80$) dans notre cas, nous observons une combinaison des caractéristiques observées pour la surface diélectrique et métallique. Ces comportements ont également été étudiés dans d'autres travaux de simulation que confirment nos résultats expérimentaux [133], [146], [149], [161]–[163] .

La mise à la masse des surfaces a une influence importante sur la propagation de l'onde d'ionisation après impact. Dans le cas d'une surface diélectrique, l'onde d'ionisation de surface gagne considérablement en intensité et reste visible sur un temps plus long lorsque la surface diélectrique repose sur une électrode à la masse. Dans le cas des surfaces d'eau ultrapure et métallique, le canal de conduction formé gagne en intensité et est maintenu sur un temps égal à la durée de l'impulsion de tension. Lors du front de descente de l'impulsion de tension, qui correspond à la génération de la seconde décharge dans le tube, nous observons dans le cas d'une surface métallique deux phénomènes selon le potentiel de la surface :

- Surface métallique à la masse : le canal de conduction perd rapidement en intensité à partir de 1000 ns.

- Surface métallique à un potentiel flottant : A 1000 ns, le canal de conduction est **très peu intense**. Puis un **regain d'intensité** est observé près de la surface autour de 1100 ns et perd rapidement en intensité.

Ces phénomènes peuvent s'expliquer en tenant compte de l'évolution du champ électrique entre l'électrode haute tension du dispositif et la surface exposée. Considérons le dispositif schématisé Figure 3.18. Le jet de plasma est alimenté avec un potentiel positif V_a sur l'électrode supérieur et interagit avec une surface conductrice à un potentiel V_b .

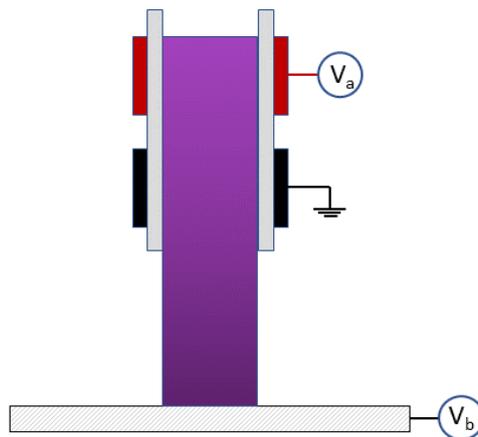


Figure 3.18 : Schéma du jet de plasma alimenté par un potentiel V_a en interaction avec une surface conductrice à un potentiel V_b .

La circulation du champs électrique E sur une ligne de champs entre l'électrode haute tension et la surface s'écrit :

$$- \int \vec{E} \cdot d\vec{l} = V_a - V_b \quad (3-1)$$

Dans l'espace entre l'électrode haute tension et la surface, la majeure partie du champs électrique E est situé dans la charge d'espace en tête de l'onde d'ionisation durant sa propagation. Lorsque l'onde d'ionisation atteint la surface métallique, le champs E devient très faible, l'espace entre l'électrode haute tension et la surface étant occupé par un gaz ionisé électriquement conducteur généré par le passage de l'onde d'ionisation. Ainsi, on observe une redistribution du champ électrique dans l'espace entre l'électrode haute tension et la surface selon la différence de potentiel $V_a - V_b$.

Ceci se traduit par **un regain d'intensité du canal ionisé qui correspond au « rebond » de l'onde d'ionisation est observé (cf. partie 3.3.2).**

Lorsque la surface est à la masse, $V_b = 0$. Ainsi le champs électrique E est maintenu constant entre l'électrode haute tension et la surface ce qui se traduit par un canal de conduction intense maintenu sur la totalité de l'impulsion de tension. Au moment du front de descente de l'impulsion de tension, V_a tend vers 0 et E tend donc également vers 0, ce qui entraîne la dissipation du canal de conduction en l'absence de tension.

Lorsque la surface métallique est à un potentiel flottant, V_b est différent de 0 et varie dans le temps. Après l'impact de l'onde d'ionisation, la surface se charge positivement. Un canal de conduction se forme et V_b augmente en fonction du temps, entraînant la diminution de la différence de potentiel $V_a - V_b$ et donc du champ électrique E . Ainsi, le canal de conduction perd en intensité au cours du temps durant le plateau de l'impulsion de tension comme observé dans nos résultats présenté Figure 3.14. Au moment du front de descente de l'impulsion de tension, V_a tend vers 0. Ainsi, le champs électrique E est entièrement défini par le potentiel V_b de la surface. On observe alors une inversion des potentiels, la surface au potentiel V_b jouant le rôle d'électrode positive. Le canal de conduction est réamorcé sous l'effet de l'évacuation des charges présentes dans le canal jusqu'à ce que le potentiel V_b de la surface atteigne 0. Ceci se traduit par un regain d'intensité du canal de conduction sur un temps court aux environs de 1200 ns, observable sur la Figure 3.14.

Ces phénomènes sont également observables dans le cas du traitement d'une surface d'eau ultrapure.

3.4 Distribution des espèces excitées le long du jet de plasma

Les jets de plasma sont des milieux hautement collisionnels dans lesquels de nombreuses réactions chimiques peuvent avoir lieu, comme déjà décrit dans le chapitre 1. Dans cette partie, nous nous intéressons à la production et à la distribution **de certaines espèces excitées dans le jet de plasma. L'émission spontanée des espèces excitées** a été collectée puis nous avons étudiés les différentes émissions du jet de plasma par imagerie rapide filtrée en utilisant des filtres interférentiels.

3.4.1 Emissions du jet de plasma

Nous avons tout d'abord étudié l'émission des espèces réactives dans l'axe verticale du jet plasma. Le spectre d'émission UV du jet de plasma en interaction avec une surface d'eau ultrapure est montré dans la Figure 3.19. Le spectre est enregistré à une distance de 10 mm de la sortie du tube.

Dans le spectre d'émission dans le domaine de l'UV (Figure 3.19 (a)), la bande moléculaire du OH correspondant à la transition $A^2\Sigma^+ (v'=0) \rightarrow X^2\Pi (v''=0)$ peut être distinguée aux alentours de 309 nm. Le spectre est dominé par la bande du second système positif (SPS) de N_2 , avec un pic central ($v' = 0, v'' = 0$) à 337,1 nm correspondant à la transition $N_2(C^3\Pi_u) \rightarrow N_2(B^3\Pi_g)$. Nous pouvons distinguer le premier système négatif du N_2^+ correspondant à la transition $N_2^+(B^2\Sigma_u^+) \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ avec une émission intense à 391,4 nm. **La présence de l'émission du premier système négatif de N_2^+ est due aux mécanismes d'ionisation Penning par les métastables He qui ont lieu dans l'onde d'ionisation comme montré par Xiong *et al.* [164].**

Le spectre d'émission dans le domaine visible du jet de plasma est montré Figure 3.19 (b). **Le spectre visible est dominé par les pics d'émission du He à 587, 668 et 706 nm** correspondant respectivement aux transitions $3d\ ^3D_{2,3} \rightarrow 2p\ ^3P_{0,2}$, $3d\ ^1D_2 \rightarrow 2p\ ^1P_{0,1}$ et $3s\ ^3S_1 \rightarrow 2p\ ^3P_{0,1,2}$. Nous pouvons également distinguer le triplet de l'oxygène à 777,4 nm correspondant aux transitions $3p\ ^5P_{1,2,3} \rightarrow 3p\ ^5S_2$. Ces espèces sont généralement présentes dans les plasmas froids d'air à la pression atmosphérique tel que les

décharges DBD ou couronnes. Nos observations sont proches des émissions des jets de plasma étudiés dans la littérature [34], [47], [164]–[167].

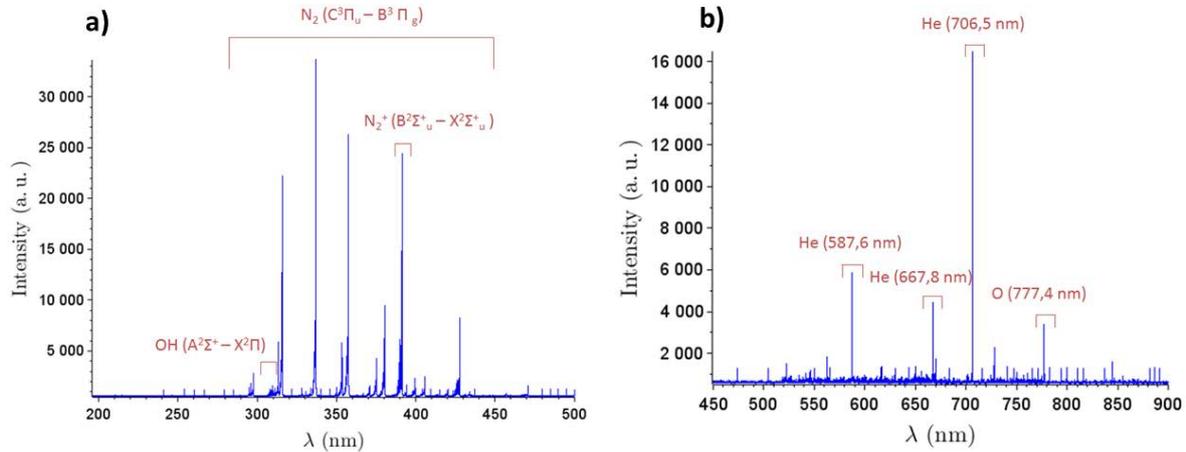


Figure 3.19 : Spectre d'émission dans le domaine UV (a) et visible (b) du jet de plasma à 10 mm de la sortie du tube en interaction avec une surface d'eau ultrapure. La surface est à un potentiel flottant.

Flux d'hélium 3 L.min⁻¹. Distance entre la surface et le tube 20 mm. Amplitude de l'impulsion de tension = 10 kV, fréquence = 10 kHz et durée d'impulsion = 1 μs.

Afin de comparer l'influence des caractéristiques des surfaces sur les intensités des émissions du jet de plasma, nous avons enregistré les émissions des principales espèces générées par le jet lorsque ce dernier est en interaction avec les différentes surfaces avec ou sans masse. Les figures sont regroupées en annexe A dans la partie A.4. Les **paramètres d'enregistrement des spectres d'émission sont maintenus constant pour faciliter les comparaisons**. Les spectres sont acquis à 15 mm de la sortie du tube pour **une surface diélectrique, d'eau ultrapure et métallique placée à 20 mm de la sortie du tube**. Cette distance correspond à la zone qui présente une intense émission dans le jet plasma (cf. partie 3.3).

Plus la surface possède une permittivité relative élevée, plus les émissions observées sont intenses grâce à la formation du canal de conduction entre la surface et la sortie du tube. La mise à la masse des surfaces entraîne également une augmentation de **l'intensité des émissions** (Figure en annexe A partie A.4). En effet, comme vu dans la partie 3.3.3, la mise à la masse de des surface entraîne **un gain d'intensité du canal de**

conduction qui se traduit par une augmentation de l'intensité des différentes émissions du jet de plasma.

3.4.2 Distribution spatiotemporelle des espèces excitées

Afin d'obtenir la distribution spatiotemporelle des espèces excitées He (3S_1), O ($^5P_{1,2,3}$), OH ($A^2\Sigma^+$) et N₂ ($C^3\Pi_u$) générées dans le jet de plasma, nous avons utilisé la caméra rapide intensifiée équipée d'un objectif UV-Visible Sodern Cerco (100 mm de focale), possédant une transmission dans l'UV entre 250 et 410 nm supérieur à 90%, associée à différents filtres interférentiels. Les filtres utilisés et leurs caractéristiques sont détaillés dans le chapitre 2. Dans cette partie, toutes les surfaces sont maintenant à la masse.

La Figure 3.20 et la Figure 3.21 **montrent respectivement l'évolution des émissions des espèces atomiques He (3S_1) et O ($^5P_{1,2,3}$) quand le jet de plasma est en présence d'une surface diélectrique (a), d'eau ultrapure (b) et métallique (c) placées à 20 mm de la sortie du tube.**

Dans le cas de l'émission de l'espèce atomiques He (3S_1) (Figure 3.20), la phase initiale où l'onde d'ionisation se propage en direction de la cible et la formation de l'onde d'ionisation de surface est similaire quelle que soit la nature de la surface exposée. A 200 ns, les émissions de l'hélium excité sont localisées à la tête de l'onde d'ionisation au moment de la sortie du tube de quartz. Le maximum d'intensité des émissions de l'hélium excité se déplace avec l'onde d'ionisation (images à 200 et 250 ns). He (3S_1) est donc principalement formé dans la tête de l'onde d'ionisation avant son impact sur la surface. Les émissions du He (3S_1) semblent perdre plus rapidement en intensité que dans les cas des émissions visibles observées dans la partie 3.3 du chapitre 3. Après l'impact de l'onde d'ionisation, la nature de la surface influe sur l'émission du He (3S_1).

Dans le cas de surface métallique à 300 ns Figure 3.20 (c), un canal de conduction se forme comme vu dans la partie 3.3.2. **Les émissions de l'hélium excité se distribuent dans le canal de conduction avec une forte intensité localisée au niveau de la surface. L'intensité des émissions diminue avec le temps jusqu'à disparaître après la seconde**

décharge aux alentours de 1100 ns. **Dans le cas de l'eau ultrapure** Figure 3.20 (b), **l'émission de l'hélium excité est localisée à la sortie du tube et près de la surface** (image 350 ns) **après l'impact de l'onde d'ionisation avant de perdre rapidement en intensité. Les émissions s'étalent sur la surface diélectrique** Figure 3.20 (a) **après l'impact de l'onde d'ionisation sur la surface.** La Figure 3.21 **montre l'évolution spatio-temporelle de l'émission de O ($^5P_{1,2,3}$) à 777 nm pour les trois surfaces.** Comme dans le cas de He (3S_1), **aucune différence n'est observée avant impact dans les trois cas. Après impact de l'onde d'ionisation, dans le cas de la surface métallique** Figure 3.21 (c), **l'émission de l'oxygène se distribue dans le canal de conduction de manière uniforme après 300 ns. Les émissions sont observables jusqu'à la fin de l'impulsion de tension puis diminuent en intensité à partir de 1100 ns.** Nous observons une distribution similaire des **émissions de l'oxygène dans le cas de l'eau ultrapure** (Figure 3.21 (b)) avec une intensité moins importante. Enfin, **les émissions s'étalent sur la surface diélectrique** (Figure 3.21 (a)) **après l'impact de l'onde d'ionisation** dans le cas de la surface diélectrique. **Dans les trois cas, les émissions de l'oxygène sont plus importantes dans la zone à la sortie du tube par rapport aux émissions de l'hélium.**

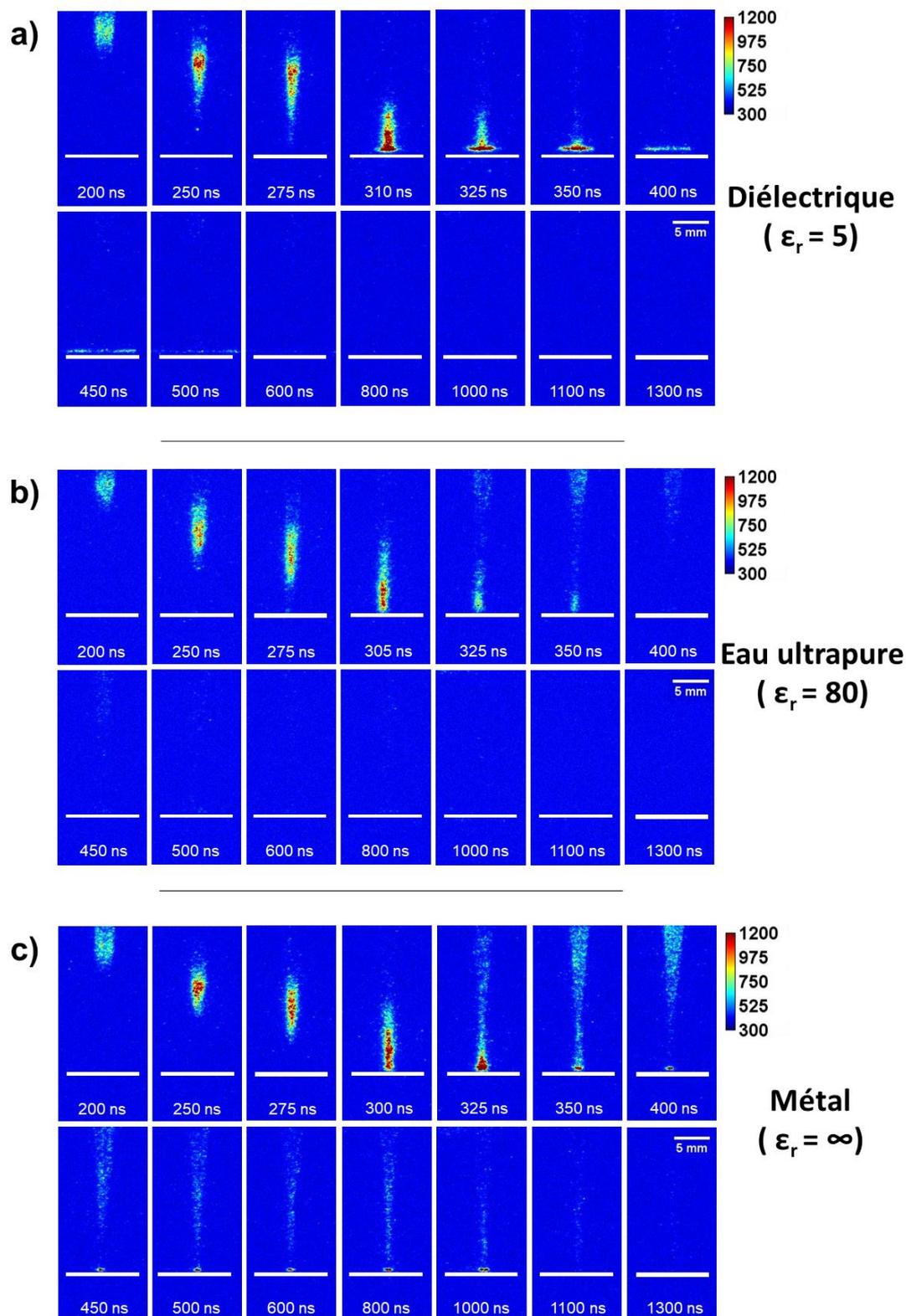


Figure 3.20 : Emission de He (3S_1) à 706 nm dans le jet de plasma en interaction avec une surface diélectrique (a), une surface d'eau ultrapure et une surface métallique (c). Les surfaces sont à la masse. Flux d'hélium 3 L.min⁻¹. Distance entre les surfaces et le tube 20 mm. Amplitude de l'impulsion de tension = 10 kV, fréquence = 10 kHz et durée d'impulsion = 1 μ s. Temps d'exposition 5 ns et accumulation de 10.

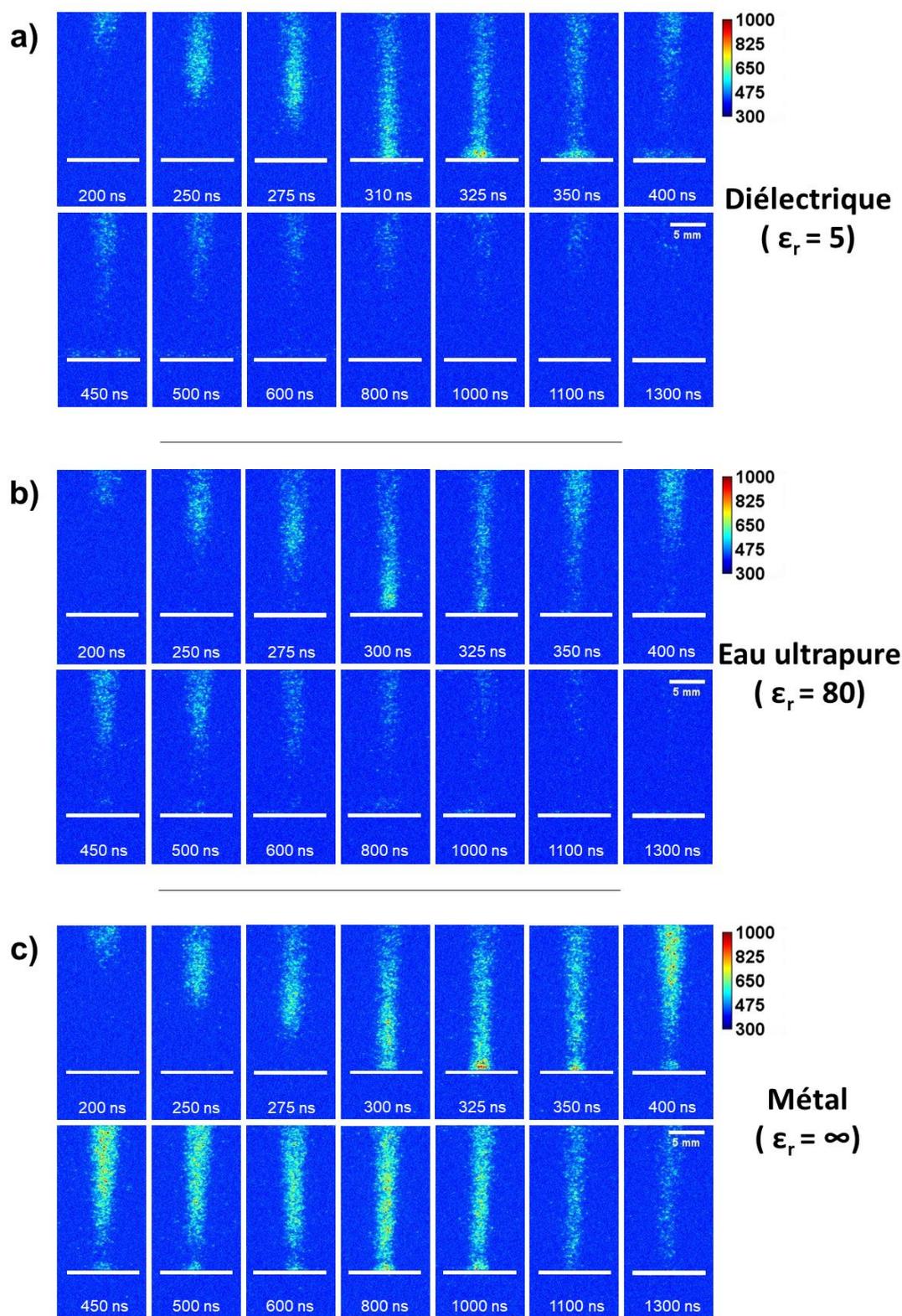


Figure 3.21 : Emission de $O(^5P_{1,2,3})$ à 778 nm dans le jet de plasma en interaction avec une surface diélectrique (a), une surface d'eau ultrapure et une surface métallique (c). Les surfaces sont à la masse. Flux d'hélium 3 L.min⁻¹. Distance entre les surfaces et le tube 20 mm. Amplitude de l'impulsion de tension = 10 kV, fréquence = 10 kHz et durée d'impulsion = 1 μ s. Temps d'exposition 5 ns et accumulation est de 10.

La Figure 3.22 et la Figure 3.23 **montrent respectivement l'évolution de l'émission des espèces moléculaires excitées OH ($A^2\Sigma^+$) et $N_2(C^3\Pi_u)$ quand le jet de plasma interagit avec les trois surfaces. La distribution des émissions de ces espèces moléculaires sont proches. Comme pour He (3S_1), les espèces moléculaires excitées se forment à la tête de l'onde d'ionisation avant impact sur la surface. Au contraire de l'hélium excité, les espèces moléculaires restent plus longtemps dans la queue de l'onde d'ionisation, formant une trainée derrière le passage de l'onde. Dans le cas de la surface métallique et de la surface d'eau pure, les émissions des espèces moléculaires prennent une forme conique après l'impact de l'onde d'ionisation et la formation du canal de conduction à partir de 325 ns. Le cône semble creux en son centre près de la sortie du tube de quartz. Nous pouvons distinguer une zone sombre au sommet du cône, près de la surface qui peut s'apparenter à une gaine, comme dans le cas des décharges luminescentes près des électrodes [168]. Les émissions moléculaires restent visibles dans le canal de conduction jusqu'à la deuxième décharge vers 1100 ns puis perdent rapidement en intensité.**

Dans le cas de la surface d'eau pure, nous pouvons distinguer très clairement trois régions :

- Une zone possédant une forme conique à la sortie du tube qui présente une forte intensité au début de la formation du canal de conduction à 350 ns puis perd en intensité.
- Une zone sombre entre la pointe du cône et la surface.
- Une zone intense près de la surface qui présente un léger étalement et de forme **circulaire qui se forme à 400 ns et gagne en intensité jusqu'au début de la seconde décharge à 1100 ns.**

Les intensités des émissions dans le cas de l'eau ultrapure sont deux fois importantes que dans le cas de la surface métallique.

Dans le cas d'une surface diélectrique, les émissions des espèces moléculaires s'étalent sur la surface après l'impact de l'onde d'ionisation. Pour l'émission du $N_2(C^3\Pi_u)$, la propagation du front d'ionisation de l'onde d'ionisation de surface est clairement visible sur les images entre 400 et 500 ns. De plus, l'émission du $N_2(C^3\Pi_u)$ s'étale sur la surface sur une distance d'environ 15 mm, ce qui est supérieur à ce qui est observé pour les autres émissions.

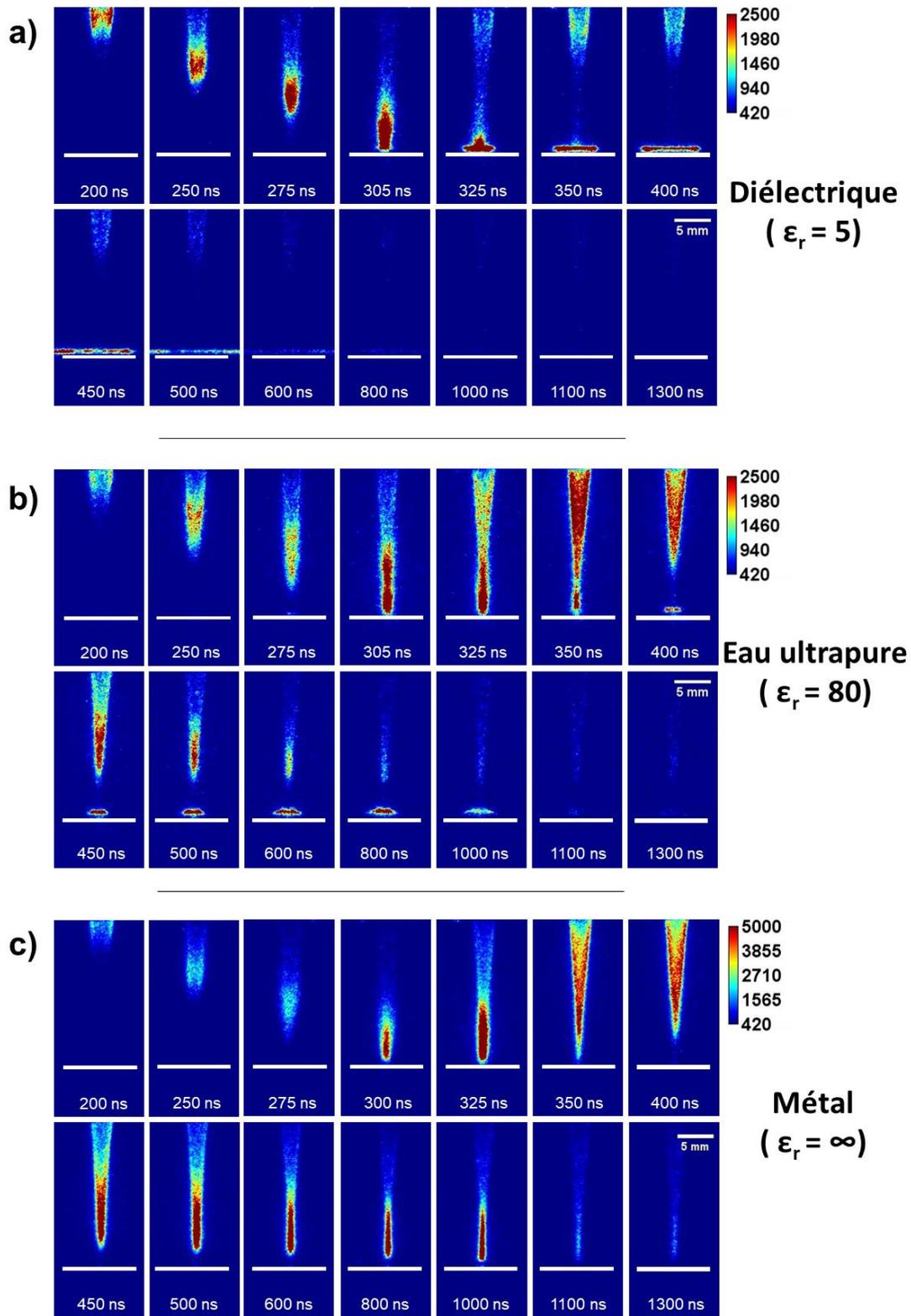


Figure 3.22 : Emission de OH ($A^2\Sigma^+$) à 309 nm dans le jet de plasma en interaction avec une surface diélectrique (a), une surface d'eau ultrapure et une surface métallique (c). Les surfaces sont à la masse. Flux d'hélium 3 L.min⁻¹. Distance entre les surfaces et le tube 20 mm. Amplitude de l'impulsion de tension = 10 kV, fréquence = 10 kHz et durée d'impulsion = 1 μ s. Temps d'exposition 5 ns et accumulation est de 10.

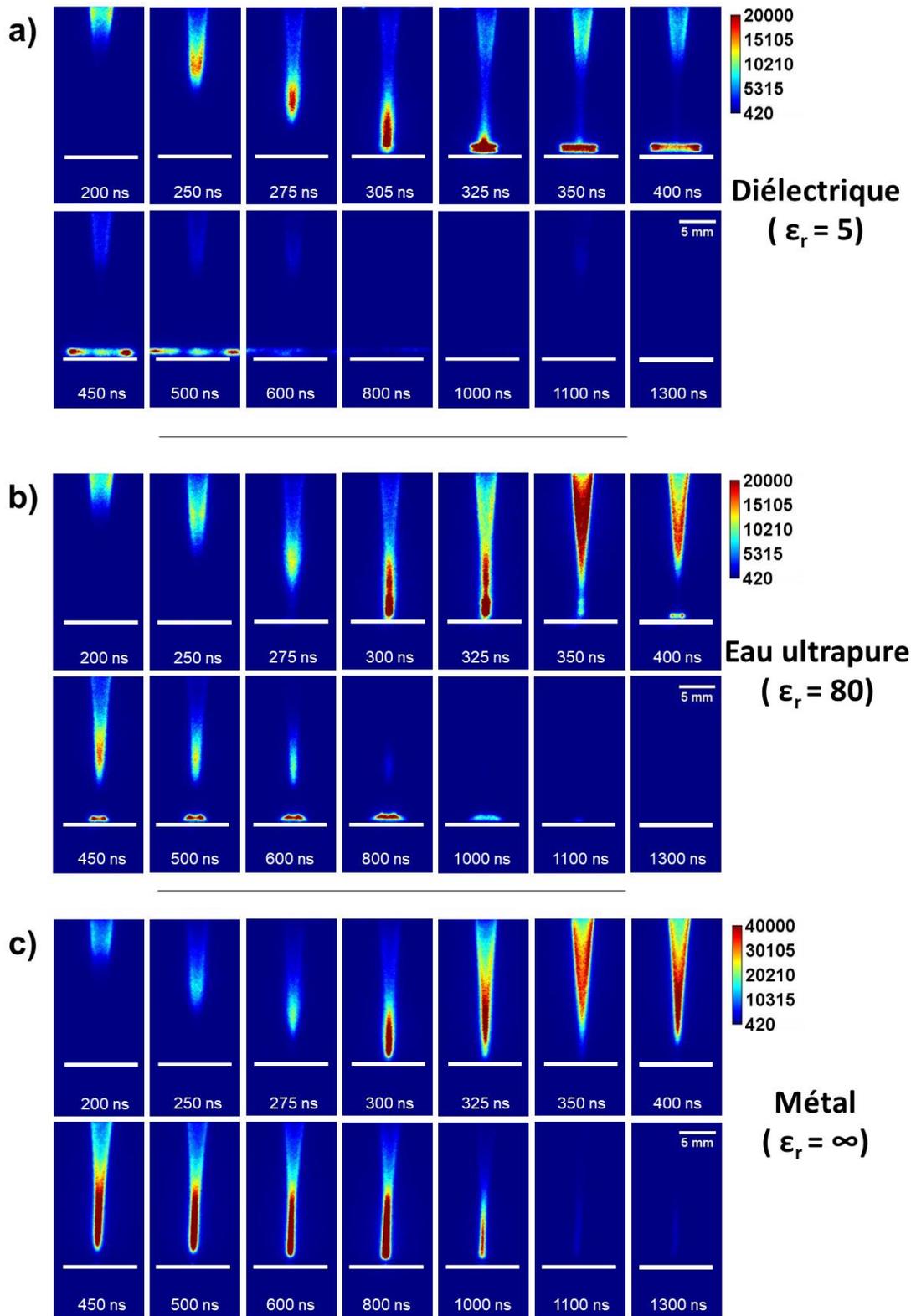


Figure 3.23 : Emission de $N_2(C^3\Pi_u)$ à 337 nm dans le jet de plasma en interaction avec une surface diélectrique (a), une surface d'eau ultrapure et une surface métallique (c). Les surfaces sont à la masse. Flux d'hélium 3 L.min⁻¹. Distance entre les surfaces et le tube 20 mm. Amplitude de l'impulsion de tension = 10 kV, fréquence = 10 kHz et durée d'impulsion = 1 μ s. Temps d'exposition 5 ns et accumulation est de 10.

3.4.3 Distribution des espèces émissives du jet de plasma intégrée dans le temps

La Figure 3.24 montre les images intégrées dans le temps des émissions OH ($A^2\Sigma^+$), N_2 ($C^3\Pi_u$), He (3S_1) et O ($^5P_{1,2,3}$) du jet de plasma respectivement à 313 nm, 337 nm, 706 nm et 777 nm. **Le temps d'exposition est de 2 μ s à partir de l'allumage de la décharge** pour les différentes surfaces placées à 20 mm de la sortie du tube de quartz.

Pour la surface métallique, les émissions du OH $A^2\Sigma^+$ et du N_2 (C) intégrées dans le temps atteignent leurs intensités maximales aux environs de la surface traitée dans le canal de conduction. Les émissions du He 3S_1 se distribuent dans le canal de conduction avec une zone intense faisant la jonction entre le canal de conduction et la surface **métallique. La distribution des émissions de l'oxygène est homogène dans le canal de conduction.**

Dans le cas de la surface diélectrique, nous observons clairement l'étalement des différentes émissions sur la surface à l'exception des émissions de l'oxygène. L'étalement se fait sur une distance plus importante (environ 15 mm) dans le cas des émissions du N_2 ($C^3\Pi_u$). La plus faible énergie d'excitation du N_2 ($C^3\Pi_u$) (≈ 11 eV) en comparaison avec le He (3S_1) (≈ 23 eV) peut expliquer que l'étalement de l'émission de l'azote soit plus important que celui des émissions de l'hélium.

Nous pouvons émettre l'hypothèse que pour des surfaces possédant de permittivités relatives élevées, **la formation du canal conducteur induit la production d'espèces excitées avec de hauts seuils d'énergies. L'augmentation de la production de ces espèces actives dans le canal de conduction quand le jet de plasma interagit avec une surface métallique a également été reportée dans d'autres travaux expérimentaux** [132], [169]. Les émissions de N_2 ($C^3\Pi_u$) et du OH ($A^2\Sigma^+$) suivent une distribution très similaire, **due à leurs mécanismes communs de création. L'intensité des émissions intégrées augmente dans le canal de conduction où l'hélium se mélange avec l'air ambiant humide, apportant les espèces nécessaires à la création d'espèces moléculaires excitées.**

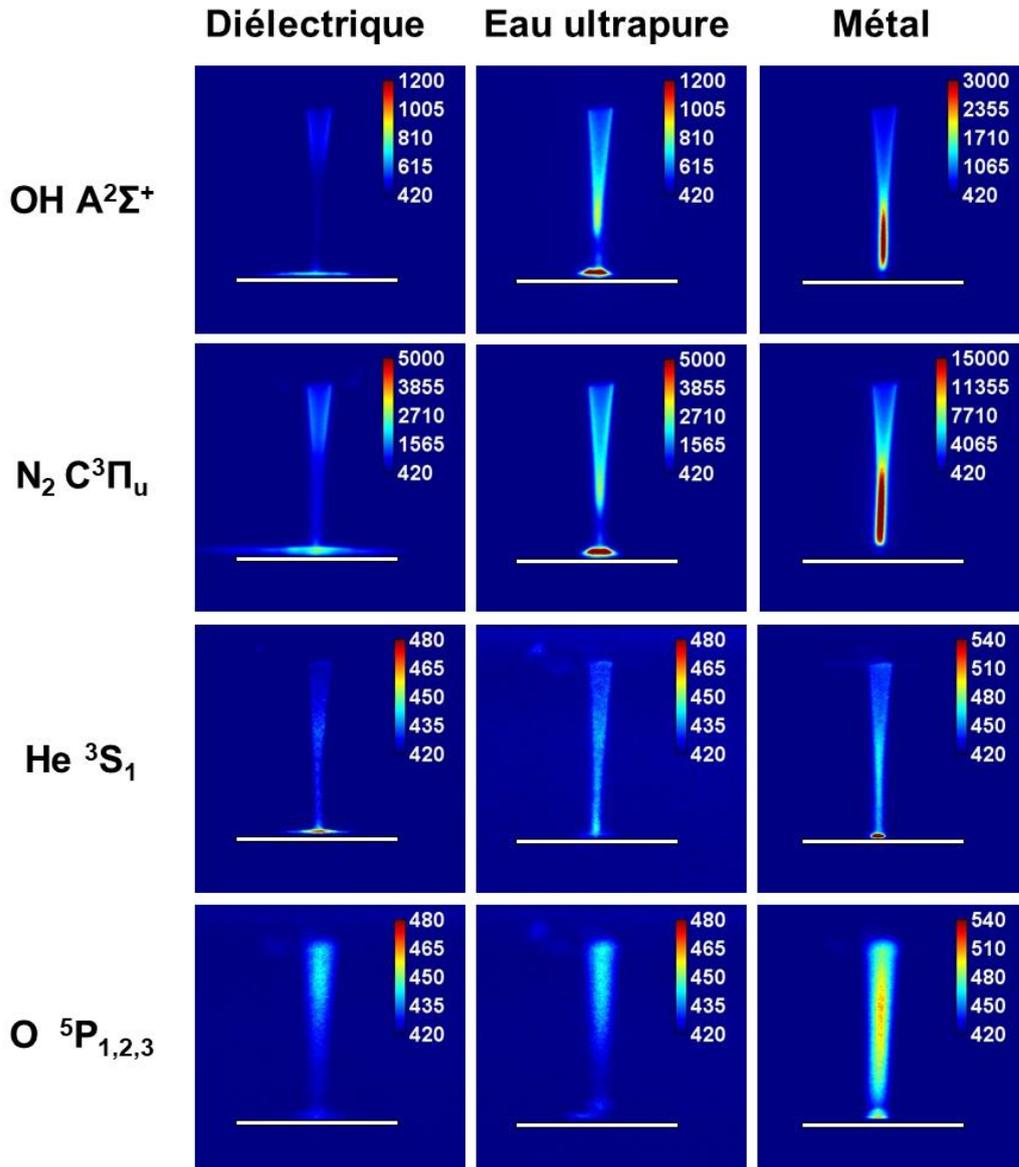


Figure 3.24 : Images intégrées et résolues spectralement du jet de plasma en interaction avec une surface diélectrique, d'eau ultrapure et métallique. Les surfaces sont à la masse. Flux d'hélium 3 L.min⁻¹. Distance entre les surfaces et le tube 20 mm. Amplitude de l'impulsion de tension = 10 kV, fréquence = 10 kHz et durée d'impulsion = 1 μ s.

Contrairement aux émissions moléculaires (OH ($A^2\Sigma^+$) et N₂ ($C^3\Pi_u$)) dans le cas de la surface métallique, le **maximum d'intensité de l'émission du He est observé au niveau de la surface**. Nous pouvons émettre l'hypothèse que les atomes He 3S_1 sont formés dans la zone où le champs électrique local atteint une intensité suffisante par rapport à l'énergie nécessaire à l'excitation des atomes d'hélium après l'impact de l'onde d'ionisation. Le court temps de vie de He (3S_1) (54,5 ns d'après Khayrallah *et al.*)

entraîne une rapide extinction des émissions observées à 706 nm [170]. D'après Norberg *et al.*, le champ électrique généré à la surface du métal au moment de l'impact de l'onde d'ionisation est dû à l'accumulation d'espèces chargées positivement près de la surface tandis que les électrons s'écoulent dans le métal. D'après nos observations et la forte émission de He 3S_1 au niveau de la surface métallique, nous pouvons montrer que le champ électrique local près de la surface métallique est très intense et est maintenu jusqu'à la fin de l'impulsion de tension.

Dans la région près de la sortie du tube, la forme conique creuse du jet de plasma est mise en évidence sur la Figure 3.25 où les images intégrées dans le temps de la Figure 3.24 ont été traitées avec une inversion d'Abel. Aucune émissions des espèces moléculaires excitées N₂ ($C^3\Pi_u$) et de OH ($A^2\Sigma^+$) ne sont observées au centre de l'axe du jet près de la sortie du tube de quartz. Ces résultats confirment la forme conique des émissions moléculaire dans l'onde d'ionisation et le canal de conduction. Au fur et à mesure de sa propagation, le rayon de l'onde d'ionisation diminue sous l'effet de constriction engendré par la diffusion de l'air à l'interface avec le flux d'hélium.

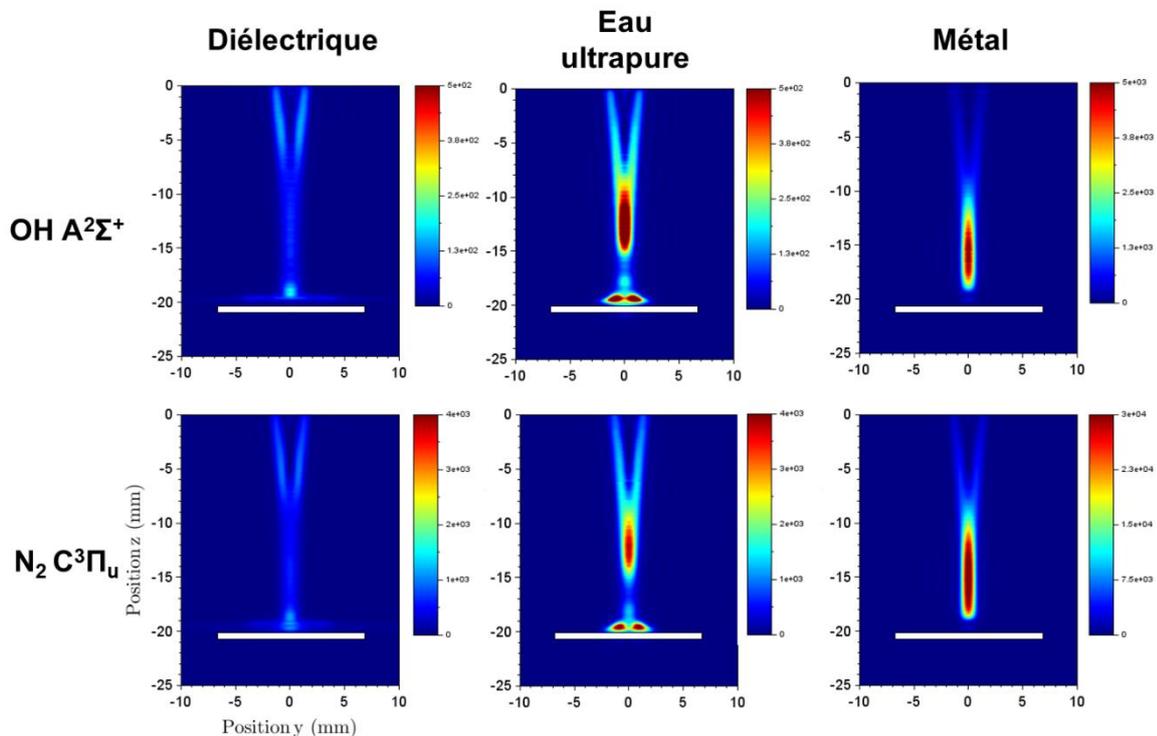


Figure 3.25 : Images intégrées dans le temps des émissions du OH ($A^2\Sigma^+$) et du N₂ ($C^3\Pi_u$) avec inversion d'Abel pour une surface diélectrique, une surface d'eau ultrapure et une surface métallique. Flux d'hélium 3 L.min⁻¹. Distance entre les surfaces et le tube 20 mm. Amplitude de l'impulsion de tension = 10 kV, fréquence = 10 kHz et durée d'impulsion = 1 μ s.

Les émissions du N₂ (C³Π_u) et du OH (A²Σ⁺) forment un disque creux en son centre à la zone d'impact de l'onde d'ionisation sur la surface d'eau ultrapure. Les fortes émissions moléculaires aux bords du cône et près de la surface d'eau ultrapure peuvent également s'expliquer par la présence d'espèce moléculaire (H₂O, O₂ et N₂) à l'interface entre le flux d'hélium et l'air ambiant humide et par la forte densité de métastables d'hélium et d'électrons énergétiques dans cette zone permettant la génération d'espèces moléculaires excitées. Nous notons également la présence d'une zone d'émission très intense entre 10 et 15 mm pour la surface d'eau ultrapure et métallique. Les émissions de cette zone se trouvent au centre de l'axe du jet de plasma, dans une zone où le mélange entre l'hélium et l'air ambiant humide est important.

Les faibles intensités des émissions atomiques He (³S₁) et O (⁵P_{1,2,3}) intégrées dans le temps n'ont pas permis d'appliquer l'inversion d'Abel.

3.4.4 Mécanismes de formation des espèces excitées

Dans les cas des surfaces d'eau ultrapure et métallique, les intensités des émissions moléculaires diminuent lentement. Elles sont maintenues plusieurs centaines de nanosecondes après l'impact de l'onde d'ionisation et restent principalement confinées dans le flux d'hélium. Nous pouvons supposer que ces espèces moléculaires partagent des mécanismes communs de production et sont formées à partir de la pénétration d'espèces moléculaire de l'air ambiant humide dans le jet de plasma. Nos résultats confirment les travaux de Norberg *et al.* qui ont montré que OH (A²Σ⁺) et N₂ (C³Π_u) sont principalement formés par l'interaction des électrons présents dans l'axe de la plume plasma avec H₂O et N₂ qui diffusent dans le flux d'hélium par les réactions suivantes [129]:



Le seuil d'excitation pour l'émission A-X du OH due à la dissociation du H₂O par impact électronique est d'environ 9 eV tandis que l'énergie d'excitation du N₂ (C³Π_u) est aux alentours de 11 eV [171]. N₂ (C³Π_u) peut également être formé par un processus d'excitation pas à pas incluant l'état métastable N₂ (A³Σ_u⁺) ou par collision entre le N₂ à l'état fondamental et les métastables d'hélium. Ainsi, l'énergie nécessaire pour l'émission du second positif de l'azote peut être inférieure à 11 eV dans le cas de l'interaction du N₂ avec les particules lourdes citées.

Les atomes métastables de l'hélium He(2³S) et He(2¹S) jouent un rôle majeur dans les processus chimiques des jets de plasma à la pression atmosphérique et dans la génération du plasma. Les électrons germes, présents dans le gaz plasmagène en tête de l'onde d'ionisation, peuvent être créés non seulement par ionisation directe mais aussi par ionisation Penning initiée par les métastables de l'hélium. Le rôle de l'ionisation Penning entre les métastables de l'hélium et les espèces moléculaires de l'air sur les mécanismes de propagation de l'onde d'ionisation a été étudié dans la littérature [38], [172]–[175]. Après le front d'ionisation, les métastables d'hélium sont quenchés plus rapidement quand l'hélium commence à se diluer dans l'air. La durée de vie des métastables de l'hélium dans de l'hélium pure peut atteindre plusieurs microsecondes [132]. Les espèces moléculaires ou atomiques excitées peuvent également être formées par collision impliquant des métastables de l'hélium et des espèces moléculaires ou atomiques à leur niveau fondamental. Comme les seuils d'excitation des états métastables He(2³S) et He(2¹S) sont importants (respectivement 19,8 eV et 20,6 eV) les émissions sont premièrement détectées à la tête de l'onde d'ionisation où se trouvent les électrons les plus énergétiques.

À la sortie du tube, les émissions possèdent une forme annulaire. En effet, à l'intérieur du tube de quartz, l'onde d'ionisation est une onde d'ionisation de surface qui se propage grâce aux mécanismes d'émission secondaire aux parois. La forme annulaire de l'onde se développe en forme conique quand l'hélium se dilue graduellement dans l'air. Les émissions observées dans la traînée laissée par l'onde d'ionisation à la sortie du tube s'expliquent par les faibles taux de quenching du N₂ (C³Π_u) et du OH (A²Σ⁺) par les atomes métastables de l'hélium. De plus, le temps de vie de ces états moléculaires est plus grand que celui des espèces atomiques excitées. Pour les émissions moléculaires, les intensités augmentent à l'interface entre l'hélium et l'air humide. Cette augmentation est tempérée par le quenching des molécules excitées par

différents types de collision et la formation de ces espèces dans les zones où la densité d'hélium métastables est élevée. Dans tous les cas, l'intensité des émissions après l'impact de l'onde d'ionisation dépend fortement de la nature de la surface comme confirmé dans d'autres travaux expérimentaux étudiant la production d'espèces excitées dans un jet plasma pour différentes surfaces traitées [50], [176], [177].

3.5 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, la **caractérisation d'un jet de plasma froid d'hélium à la pression atmosphérique** a été réalisée. Le jet de plasma a été étudié en interaction avec des **surfaces de différentes natures afin de s'approcher des conditions réelles d'utilisation** des jets de plasma rencontrées dans différentes applications.

Nous avons mis en évidence au moyen de mesures électriques l'existence de deux décharges générées par impulsion de tension. Le courant de décharge révèle que la présence des surfaces influence peu la puissance injectée dans le plasma. La mesure du **courant au niveau des surfaces traitées montre cependant qu'il est possible d'optimiser** le transfert des charges du plasma vers la surface pour certaines conditions de débits et de distance entre les surfaces et la sortie du tube.

L'imagerie Schlieren a permis de montrer la modification de l'écoulement du flux d'hélium induit par la génération du plasma. L'allumage du plasma entraîne une accélération du flux et la génération de turbulences à partir d'une certaine distance de la sortie du tube en fonction du débit d'hélium utilisé. La distribution du flux d'hélium sur les différentes surfaces traitées par le jet et l'influence de différents paramètres tel que le débit d'hélium et la distance d'exposition ont été étudiées. Nous avons montré que le plasma généré entre les surfaces et la sortie du tube de quartz a un effet **stabilisateur sur le flux d'hélium. La présence d'une surface conductrice permet notamment au plasma de s'étendre jusqu'à la surface pour certaines conditions. L'influence du potentiel de la surface sur la distribution du flux d'hélium associée aux mesures de puissance ont permis de mettre en évidence la nature électrique de la force électrohydrodynamique exercée par le jet de plasma sur le flux d'hélium.**

L'évolution spatiotemporelle de la décharge a été suivie en utilisant une caméra rapide intensifiée. En utilisant des électrodes transparentes, nous avons pu observer que

L'onde d'ionisation est générée dans l'espace inter-électrode dans le tube de quartz pour chaque front de montée et de descente de l'impulsion de tension. Nous avons montré que la vitesse de l'onde d'ionisation est proportionnelle à l'amplitude de la tension appliquée aux niveaux des électrodes. L'onde d'ionisation générée lors du front de montée se propage dans le flux d'hélium en dehors du tube et présente un front lumineux intense suivi par une traînée de plasma. Lors du front de descente de l'impulsion de tension, l'onde d'ionisation générée est plus diffuse et n'est pas observable à la sortie du tube. Lors de l'interaction de l'onde d'ionisation avec les surfaces, plusieurs comportements ont été observés :

- La formation d'une onde d'ionisation de surface et son étalement sur une surface diélectrique ($\epsilon_r = 5$).
- Le réamorçage de la décharge et la formation d'un canal de conduction entre la surface et le tube pour une surface métallique ($\epsilon_r = \infty$).
- Un comportement hybride dans le cas de la surface d'eau ultrapure ($\epsilon_r = 80$) avec la formation d'un canal de conduction et la formation d'une onde d'ionisation de surface à la base du canal en contact avec la surface.

L'influence de la distance entre le tube et les surfaces et du débit d'hélium utilisé, ainsi que la mise à la masse des surfaces, sur le comportement et l'intensité lumineuse du jet de plasma ont été étudiés. La mise à la masse des surfaces permet notamment d'obtenir un plasma plus intense et visible sur un temps plus long.

Enfin, la présence et la distribution spatiotemporelle des espèces excitées émissives dans le jet de plasma ont été suivies par spectroscopie d'émission et par imagerie rapide filtrée. Les émissions des espèces excitées OH (309 nm), N₂ (335 nm), N₂⁺ (391 nm), He (706 nm) et O (777 nm) ont été observées. La présence d'une surface entraîne un gain d'intensité des émissions observées, notamment dans le cas d'une surface conductrice. La mise à la masse des surfaces permet d'accentuer cet effet sur les émissions enregistrées. Les mesures d'imagerie filtrées ont permis de mettre en évidence que les espèces excitées sont principalement générées en tête de l'onde d'ionisation ainsi que dans le canal pré-ionisé laissé sur son passage.

Les émissions sont donc observées dans l'onde d'ionisation de surface qui se propage sur une surface diélectrique et dans le canal de conduction qui se forme entre la surface traitée et le tube de quartz du dispositif dans le cas d'une surface conductrice. Les

émissions de l'hélium sont intenses au niveau de la tête de l'onde d'ionisation et peu intense dans le canal pré-ionisé. L'oxygène excité présente un profil plus diffus dans le canal d'hélium où se propage l'onde d'ionisation, avec toutefois une intensité plus importante au centre de l'axe du jet de plasma. Les émissions des espèces moléculaires excitées OH ($A^2\Sigma^+$) et N_2 ($C^3\Pi_u$) présentent une distribution similaire aux émissions visibles observées en imagerie rapide non filtrée. Nous avons pu déduire que la formation de ces deux espèces partage des mécanismes communs dans le jet de plasma. Nous avons mis en évidence **grâce à une inversion d'Abel que les espèces moléculaires OH ($A^2\Sigma^+$) et N_2 ($C^3\Pi_u$) se forment à l'interface entre le flux d'hélium et l'air ambiant par diffusion des espèces moléculaire de l'air.** La forme annulaire de l'onde d'ionisation en sortie du tube est ainsi observée. Le rayon de l'onde d'ionisation diminue ensuite sous l'effet de constriction causé par la diffusion de l'air ambiant dans le flux d'hélium au fur et à mesure de la propagation de l'onde d'ionisation.

Chapitre 4
Densités absolues de OH mesurées
par fluorescence induite par laser
dans le jet de plasma

Dans le chapitre 3, le jet de plasma a été caractérisé en interaction avec des surfaces **de permittivités relatives différentes**. Nous avons vu que **l'intensité des émissions des espèces excitées émissives du jet de plasma dépendent fortement de la nature de la surface et des paramètres d'utilisation du jet**. Les méthodes d'imageries filtrés et de **spectroscopie d'émission**, utilisées dans le chapitre 3, permettent de visualiser la distribution des espèces excitées émissives du jet de plasma. Cependant, les espèces non émissives, notamment toutes les espèces à l'état fondamental, ne peuvent être observées par de telles techniques.

Le radical hydroxyle est une espèce moléculaire générée par les jets de plasma à la pression atmosphérique jouant un rôle essentiel dans de nombreuses applications **médicales comme détaillé dans le chapitre 1 de cette thèse**. C'est pourquoi il est important de pouvoir étudier la génération du radical OH à l'état fondamental lorsque **le jet de plasma interagit avec des surfaces afin d'obtenir les densités de radicaux générées**. Dans ce but, une technique de caractérisation optique non invasive adaptée **à la mesure de densité d'espèces non émissives dans les plasmas**, la fluorescence induite par laser (LIF), a été utilisée. **Un laser accordable en longueur d'onde est utilisé** pour exciter le radical hydroxyle de son état fondamental vers un état excité spécifique. **Les photons issus de l'émission** spontanée due à la transition du radical OH excité vers **un niveau d'énergie plus faible sont collectés et l'intensité de l'émission de fluorescence permet d'estimer la densité de radicaux OH**.

Le radical OH est une espèce déjà couramment étudiée par LIF dans divers sources de plasma froid à la pression atmosphérique tel que les décharges couronnes et les décharges à barrière diélectrique [178]–[184]. **L'essor des jets de plasma froid** à la pression atmosphérique de ces dix dernières années a par la suite entraîné **l'étude de la production d'espèces radicalaires** par LIF pour différents gaz plasmagènes et configurations en jet libre [52], [185]–[188]. **Ce chapitre est consacré à l'étude de la production de radicaux hydroxyles dans notre jet de plasma froid d'hélium en interaction avec différentes surfaces (diélectrique, eau ultrapure et métallique) pour différents paramètres opératoires**.

Dans ce chapitre, nous commencerons par détailler le principe de la LIF ainsi que le modèle de calcul de la densité du OH utilisé dans ce travail. Nous présenterons ensuite

les résultats obtenus par LIF, puis les résultats obtenus par Fluorescence Planaire Induite par Laser (PLIF). Nous rappelons que le dispositif expérimental utilisé pour les mesures LIF a déjà été détaillé dans le chapitre 2 (cf. partie 2.3.4).

4.1 Modèle LIF OH

4.1.1 Structure du radical OH

Les deux principaux états du radical OH impliqués en spectroscopie d'émission et en LIF sont l'état fondamental OH $X^2\Pi$ et le premier état excité OH $A^2\Sigma^+$. Ces deux états électroniques ont un spin $S = \frac{1}{2}$ et sont donc des doublets. Comme le montre les courbes d'énergie potentielle de la Figure 4.1, ces deux états sont séparés d'environ $30\,000\text{ cm}^{-1}$ soit approximativement 4 eV. Cette différence d'énergie implique que les émissions du premier état excité $A^2\Sigma^+$ vers l'état fondamental $X^2\Pi$ se situent dans l'ultraviolet aux alentours de 300 nm.

Nous allons détailler brièvement la structure électronique du radical OH en nous attardant sur les notions qui permettent d'interpréter les spectres d'excitation et d'émission du radical OH.

Par la suite nous noterons :

- J : nombre quantique définissant le moment angulaire total
- K : nombre quantique définissant le moment angulaire excepté le spin
- N : nombre quantique définissant le moment angulaire de rotation
- S : nombre quantique définissant le moment angulaire électronique de spin.

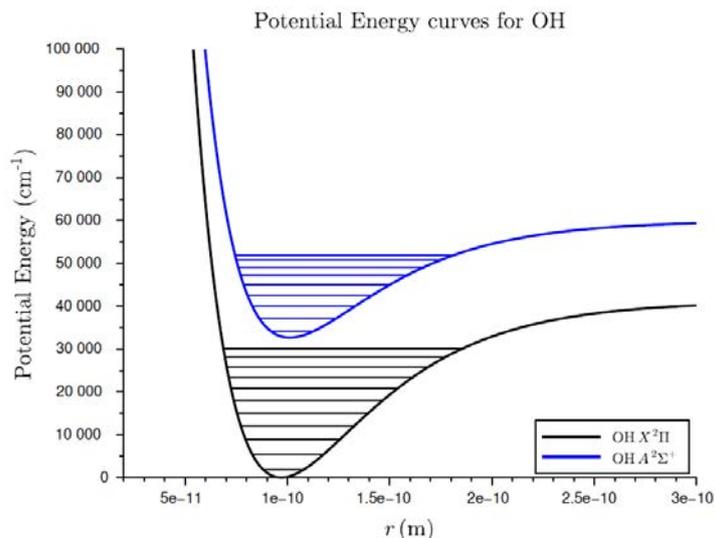


Figure 4.1 : Courbes de potentiel de l'état fondamental $X^2\Pi$ et du premier état excité $A^2\Sigma^+$ de la molécule OH.

L'état fondamental du radical OH est un état Π donc la projection Λ du moment angulaire électronique le long de l'axe internucléaire est égale à 1. Pour les faibles nombres de rotation, le couplage spin-orbite est le mécanisme dominant et l'état fondamental est décrit par le cas (a) de Hund Figure 4.2 [189]. Pour des niveaux de rotation plus élevés, c'est le mécanisme de couplage entre la rotation et le spin qui devient prédominant et l'état fondamental est alors décrit par le cas (b) de Hund Figure 4.2.

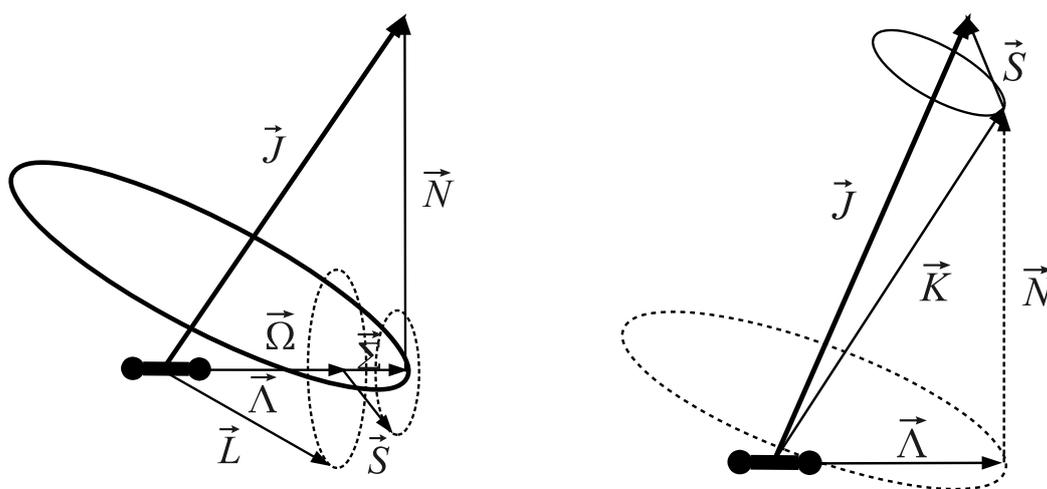


Figure 4.2 : Cas (a) et (b) de Hund [189].

L'état fondamental du radical OH est donc un état intermédiaire entre les cas (a) et (b). A priori, aucun des nombres quantiques J (demi-entier) ou K (entier) ne peut être considéré comme le plus approprié pour caractériser les états de rotation du radical **OH à l'état fondamental. Par la suite, nous** nommerons les états de rotation par le nombre quantique K . Le moment angulaire total est alors $J = K \pm 1/2$. Le couplage spin-orbite introduit donc deux termes pour un même nombre de vibration v et de rotation N . La présence du Λ -doubbling **divise encore par deux les composantes de l'état fondamental.** Il y a donc quatre états pour le même couple (v, N) correspondant à deux orientations différentes du spin et deux orientations différentes du moment orbital des **électrons le long de l'axe internucléaire** (Figure 4.2). Les deux termes du Λ -doubbling **peuvent avoir des fonctions d'onde de symétrique ou antisymétrique par rapport à un plan contenant l'axe internucléaire et seules les transitions avec changement de parité** ($+ \leftrightarrow -$) sont permises. Chacun des termes du doublet est noté e et f et leur parité est défini par $\begin{pmatrix} e \\ f \end{pmatrix} = \pm (-1)^{J-1/2}$.

Le premier état excité est un état Σ donc la composante Λ du moment orbital des **électrons est nulle. Il n'y a donc pas de mécanisme de couplage spin-orbite ni d'effet du Λ -doubbling. La structure fine de l'état excité s'explique par l'existence de deux sous-niveaux** notés 1 et 2 due au couplage entre la rotation de la molécule et le spin.

En résumé, **l'état excité OH $A^2\Sigma^+$** est donc strictement décrit dans le cas (b) de Hund (faible couplage spin-orbite) et se divise en deux niveaux de rotation $F_1(K')$ et $F_2(K')$. **L'état fondamental OH $X^2\Pi$ peut être décrit dans un cas intermédiaire entre le cas (a)** et le cas (b) de Hund en fonction du nombre de rotation de la molécule. Il se divise alors en deux niveaux $^2\Pi_{1/2}$ et $^2\Pi_{3/2}$ notés $F_2(K'')$ et $F_1(K'')$, du fait du couplage spin-orbite, eux même divisées en deux sous-niveaux $F_{1e}(K'')$ et $F_{1f}(K'')$ et $F_{2e}(K'')$ et $F_{2f}(K'')$, à cause de **l'effet du Λ -doubbling** [189].

Les niveaux d'énergie du radical OH sont représentés Figure 4.3 [190]. **Si l'on considère** un niveau de rotation K'' **de l'état fondamental OH $X^2\Pi$,** quatre transitions sont possibles pour lesquelles $\Delta J = -1$ (raies notées P), quatre autres pour $\Delta J = 0$ (raies notées Q) et quatre autres pour $\Delta J = 1$ (raies notées R). 12 transitions sont possibles. Les raies pour lesquelles $\Delta J = \Delta K$ sont appelées raies principales. Les transitions sont notées $^Y X_{ij}(K'' \text{ ou } J'')$.

Avec $Y = O, P, Q, R, S$ pour $\Delta K = -2, -1, 0, 1, 2$ et i et j **correspond à l'indice 1** du doublet ($J = K + 1/2$) ou 2 du doublet ($J = K - 1/2$) correspondant respectivement au niveau fondamental et au niveau excité.

Les raies principales sont couramment notées P1, P2, Q1, Q2, R1 et R2 et les raies satellites ${}^oP_{12}$, ${}^oR_{12}$, ${}^oQ_{12}$, ${}^oQ_{21}$, ${}^oP_{21}$, ${}^oR_{21}$ sont parfois aussi notées respectivement O_{12} , Q_{12} , P_{12} , R_{21} , Q_{21} et S_{21} .

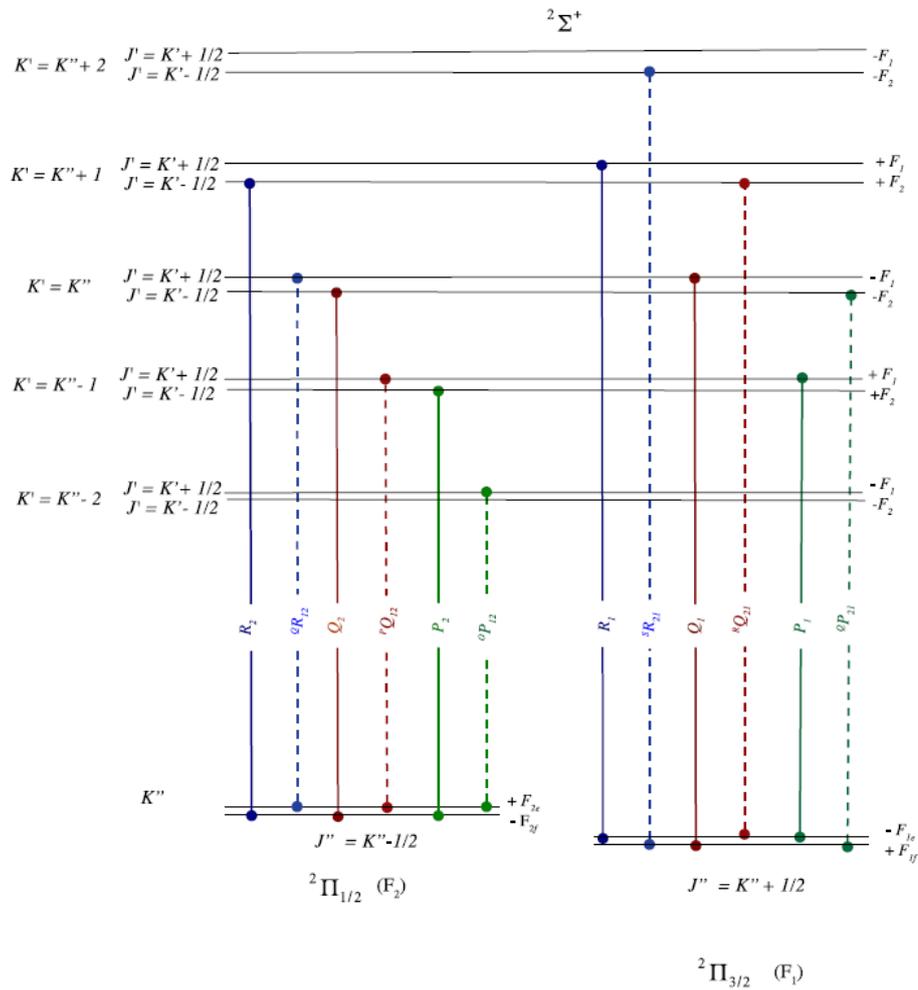


Figure 4.3 : Principales transitions électroniques du système de bandes $A^2\Sigma^+ \rightarrow OH X^2\Pi$ [190].

Les longueurs d'onde des raies principales sont représentées en fonction du nombre quantique K'' dans le diagramme de Fortrat de la Figure 4.4.

Les longueurs d'onde des têtes des branches principales sont données dans le Tableau 4.1.

Branches	P_1	P_2	Q_1	Q_2	R_1	R_2
λ (nm)	308,25	309,73	307,93	309,07	306,45	306,86

Tableau 4.1 : Principales têtes de branche et leurs longueurs d'onde de la transition $A^2\Sigma^+ \rightarrow OH X^2\Pi$ pour la bande vibrationnelle $v' = v'' = 0$.

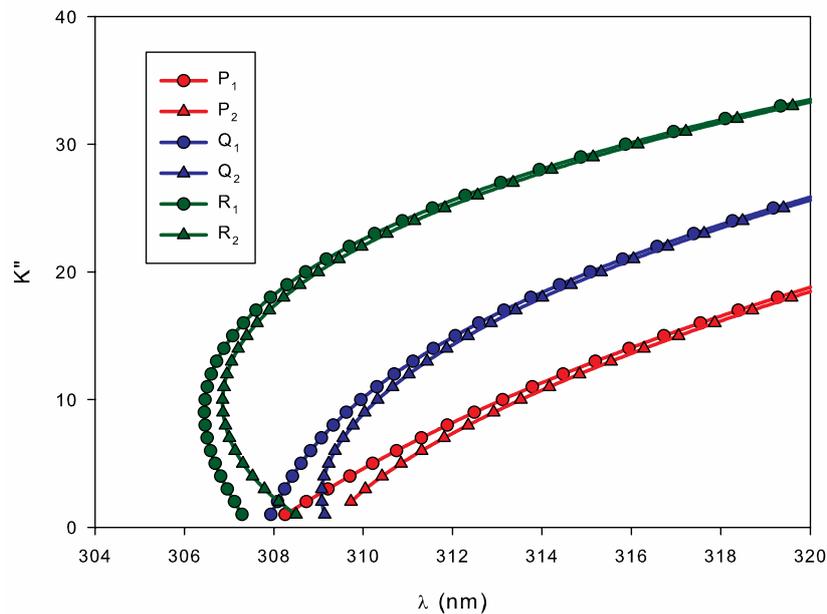


Figure 4.4 : Diagramme de Fortrat pour les transitions OH A-X 0-0.

4.1.2 Principe de la mesure LIF OH

4.1.2.1 Schéma d'excitation

Le schéma de principe de la mesure LIF OH est donné dans la Figure 4.5 qui a déjà été utilisé dans différents travaux sur la mesure de OH par LIF [52], [178], [185], [186], [191]. On excite par laser à 282 nm le radical OH **de l'état** $X(v''=0)$ **vers l'état excité** $A(v'=1)$. En pratique, la **bande d'absorption choisie** est réduite aux transitions $Q_1(1)$ et $Q_2(1)$ centrées respectivement à 281,913 et 281,916 nm. Ces transitions correspondent à des transitions entre le niveau de vibration-rotation $v''=0, K''=1, J''=3/2$ de parité f vers respectivement les niveaux $v'=1, K'=1, J'=3/2$ et $v'=1, K'=1, J'=1/2$ (ref figure 4.3).

La fluorescence des bandes OH $A(v''=1) \rightarrow OH X(v'=1)$ (312-320 nm) et OH $X(v''=0) \rightarrow OH A(v'=0)$ (306-314 nm) est ensuite enregistrée à l'aide d'un filtre interférentiel centré à 313 nm. Ainsi, la longueur d'onde d'excitation du laser et les longueurs d'ondes des émissions collectées sont séparé spectralement.

Comme le niveau vibrationnel OH $A(v'=0)$ est peuplé par transfert d'énergie vibrationnel (VET) à partir du niveau vibrationnel supérieur OH $A(v'=1)$, Ce niveau vibrationnel OH $A(v'=0)$ est pris en compte dans le modèle LIF OH. En effet à la pression atmosphérique, le VET est significatif et ne peut être négligé. Dans ce cas, le **transfert d'énergie rotationnel** est supposé très rapide et tous les niveaux de rotations dans un état vibrationnel sont peuplés après une impulsion laser. Ainsi, un niveau vibrationnel peut être considéré comme un unique niveau global avec une distribution relative de la population des niveaux rotationnels obéissant à une loi de Boltzmann [186].

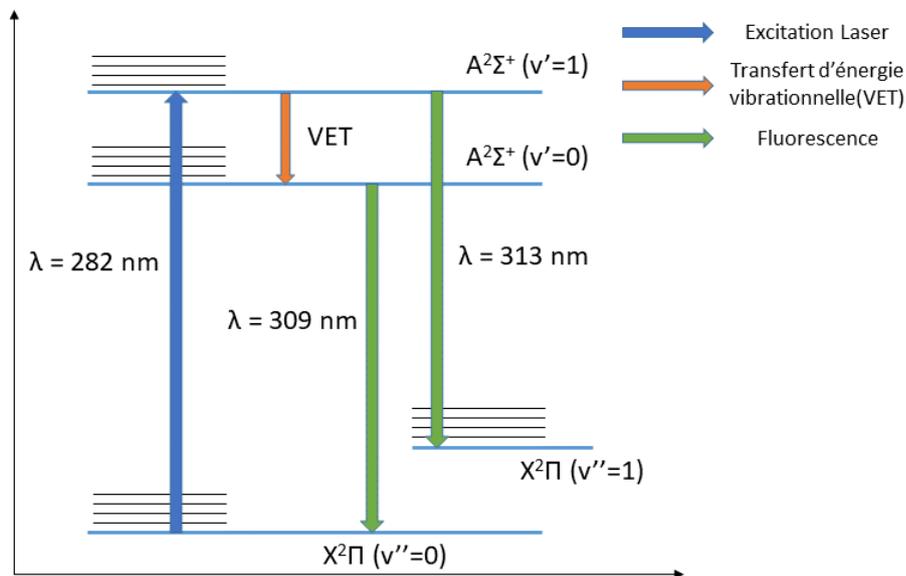


Figure 4.5 : Schéma d'excitation utilisé pour la mesure de densités du radical OH.

4.1.2.2 Modèle LIF OH

Cette partie est consacrée à la description du modèle LIF OH utilisé dans ce travail et au calcul des densités absolues de radicaux OH.

Les densités totales des différents niveaux de OH sont régies dans le temps par les équations différentielles suivantes :

$$\frac{dn_{X_{v''=0}}}{dt} = -K_v B_{v''=0}^{v'=1} I_L n_{X_{v''=0}} + \frac{1}{\tau_0} n_{A_{v'=0}} + \frac{1}{\tau_1} n_{A_{v'=1}} + Q_{VET} n_{X_{v''=1}} \quad (4-1)$$

$$\frac{dn_{A_{v'=0}}}{dt} = Q_{VET} n_{A_{v'=1}} - \frac{1}{\tau_0} n_{A_{v'=0}} \quad (4-2)$$

$$\frac{dn_{A_{v'=1}}}{dt} = K_v B_{v''=0}^{v'=1} I_L n_{X_{v''=0}} - \frac{1}{\tau_1} n_{A_{v'=1}} \quad (4-3)$$

Avec la densité totale du niveau fondamental OH X($v''=0$, $K''=1$, $J''=3/2$) notée $n_{X_{v''=0}}$, la densité totale du niveau vibrationnel excité OH A($v'=1$, $K'=1$) notée $n_{A_{v'=1}}$ et la densité totale du niveau vibrationnel OH A($v'=1$) notée $n_{A_{v''=1}}$. $B_{v''=0}^{v'=1}$ est le coefficient **d'absorption de l'état OH A($v'=0$)** en $m^2 \cdot J^{-1} \cdot s^{-1}$. **L'émission stimulée est négligée.** I_L est **l'intensité du faisceau laser au point de focalisation.** Elle est fonction du beam waist du faisceau w_0 , de **l'énergie moyenne d'une impulsion laser** E_L et de la durée τ_L de cette impulsion tel que $I_L = \frac{2E_L}{\tau_L \pi \omega_0^2}$.

Pour tenir compte du profil des raies d'absorptions et du profil du laser, on introduit **l'intégrale spectrale** K_v de recouvrement de la raie du laser avec les raies Q1(1) et Q21(1). Pour cela, il est utile de définir les grandeurs suivantes :

$$b(v) \text{ avec } \int_0^{\infty} b(v) dv = 1 \quad (4-4)$$

$$i(\nu) \text{ avec } \int_0^{\infty} i d\nu = 1 \quad (4-5)$$

$b(\nu)$ est le profil d'absorption normalisée des raies $Q_1(1)$ et $Q_{21}(1)$ et $i(\nu)$ est le profil du faisceau laser.

Dans la suite on considérera que $B_{\nu''=0}^{\nu'=1}$ est le coefficient d'absorption de la raie $Q_1(1)$. Le profil d'absorption $b(\nu)$ est modélisé par un profil de Voigt issu de la convolution d'un profil de Gauss représentant l'élargissement Doppler et d'un profil lorentzien représentant l'élargissement de pression. Ces élargissements sont calculés à partir de données de Kasyutich *et al.* [192]. Le profil de la raie laser est supposé gaussien et est déduit du profil expérimental des spectres d'excitation.

K_ν représente l'intégrale du recouvrement des profils des raies d'absorption et du laser :

$$K_\nu = \int_0^{\infty} i(\nu) \cdot b(\nu) d\nu \quad (4-6)$$

A noter que K_ν s'exprime en seconde si B s'exprime en $\text{m}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et I_L en $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$.

Enfin, τ_0 et τ_1 sont les constantes de temps associées respectivement aux transitions $\text{OH } A(\nu''=0) \rightarrow \text{OH } X(\nu'=0)$ et $\text{OH } A(\nu''=1) \rightarrow \text{OH } X(\nu'=1)$ et peuvent s'exprimer comme l'inverse de la somme des différents coefficients d'émission de la transition correspondante et des taux de quenching pour chaque espèce présente dans le mélange gazeux (He, O_2 , N_2 et H_2O) :

$$\frac{1}{\tau_0} = \sum_{\nu''} A_{\nu''}^{\nu'=0} + Q_0 \quad (4-7)$$

$$\frac{1}{\tau_1} = \sum_{\nu''} A_{\nu''}^{\nu'=1} + Q_1 + Q_{VET} \quad (4-8)$$

$\sum_{v''} A_{v''}^{v'=0}$ et $\sum_{v''} A_{v''}^{v'=1}$ représente la somme des coefficients d'émission spontanée des états OH A(v'=0) et OH A(v'=1). Q_0 et Q_1 sont les coefficients de quenching des états OH A(v'=0) et OH A(v'=1), Q_{VET} est le coefficient de transfert vibrationnel de la transition OH A(v'=1) → OH A(v'=0). Les valeurs des différents coefficients de quenching classés par espèces présentent dans l'air ambiant et par transitions sont regroupées dans le Tableau 4.2 :

Espèce	OH A(v'=0) → OH X(v'')	OH A(v'=1) → OH X(v'')	OH A(v'=1) → OH A(v'=0)
N ₂	2,8 ± 1,2	23,6 ± 1,5	23,3 ± 0,04
O ₂	9,6 ± 1,2	20,6 ± 1,5	2,1 ± 0,2
H ₂ O	68 ± 6,1	66 ± 4	7,3 ± 0,5
He		0,004 ± 0,0015	0,002

Tableau 4.2 : Constantes de collision $\times 10^{-11} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ par espèce et par transition (D'après Dilecce et al. [178]).

On considère que la population de l'état fondamental reste constante ($n_{X_{v''=0}} = n_0$) durant l'excitation laser du fait de la faible proportion de radicaux excités. n_0 représente la densité de l'état rotationnel excité qui est liée à la densité totale du niveau de vibration $v' = 0$ par le facteur de Boltzmann à la température $T = 300 \text{ K}$: $F_B = 0,09168$ [193]. Les équations différentielles (4-1), (4-2) et (4-3) précédentes ont donc pour solution durant l'impulsion laser ($t \leq \tau_L$):

$$n_{X_{v''=0}}(t) = n_0 \quad (4-9)$$

$$n_{A_{v'=0}}(t) = K_v B_{v''=0}^{v'=1} I_L Q_{VET} \tau_1 \tau_0 n_0 \left(\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_0}} \right) + \frac{\tau_1 \left(e^{-\frac{t}{\tau_1}} - e^{-\frac{t}{\tau_0}} \right)}{\tau_0 - \tau_1} \right) \quad (4-10)$$

$$n_{A_{v'=1}}(t) = K_v B_{v''=0}^{v'=1} I_L \tau_1 n_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_1}}\right) \quad (4-11)$$

Si $n_{A_{v'=1}}(\tau_L)$ et $n_{A_{v'=0}}(\tau_L)$ désignent les densités des états excités à la fin de l'impulsion laser, les densités de ces états $n_{A_{v'=1}}(t)$ et $n_{A_{v'=0}}(t)$ évoluent selon les relations :

$$n_{A_{v'=0}}(t) = n_{A_{v'=0}}(\tau_L) e^{-\frac{t-\tau_L}{\tau_0}} + \frac{Q_{VET} n_{A_{v'=1}}(\tau_L) \tau_0 \tau_1}{\tau_1 - \tau_0} \left(e^{-\frac{t-\tau_L}{\tau_1}} - e^{-\frac{t-\tau_L}{\tau_0}} \right) \quad (4-12)$$

$$n_{A_{v'=1}}(t) = n_{A_{v'=1}}(\tau_L) \left(1 - e^{-\frac{t-\tau_L}{\tau_1}}\right) \quad (4-13)$$

Ainsi, les trois composantes de l'intensité du signal LIF en fonction du temps $S_0(t)$ à 282 nm, $S_1(t)$ à 309 nm et $S_2(t)$ 313 nm dépendent entre autres des densités des états vibrationnels excités et de différents coefficients liés au système de mesure et aux coefficients d'émission.

$$S_0(t) = C_{opt} \frac{\Omega}{4\pi} \eta(\lambda) T(\lambda) V A_{v''=0}^{v'=1} n_{A_{v'=1}}(t) \quad (4-14)$$

$$S_1(t) = C_{opt} \frac{\Omega}{4\pi} \eta(\lambda) T(\lambda) V A_{v''=0}^{v'=0} n_{A_{v'=0}}(t) \quad (4-15)$$

$$S_2(t) = C_{opt} \frac{\Omega}{4\pi} \eta(\lambda) T(\lambda) V A_{v''=1}^{v'=1} n_{A_{v'=1}}(t) \quad (4-16)$$

C_{opt} est le rendement du système optique de collecte des photons. $T(\lambda)$ est la transmission du filtre interférentiel et $\eta(\lambda)$ représente le rendement quantique du

photomultiplicateur. Ω est l'angle solide de collecte des photons. V représente le volume de mesure de la fluorescence. **Le volume de mesure correspond à l'intersection du faisceau laser avec l'image de l'entrée de la fibre optique à travers la lentille de focale 75 mm** ($V = \frac{1}{2}\pi\omega_0 L$ avec ω_0 le beam waist du laser). Les termes $C_{opt} \frac{\Omega}{4\pi} V$ sont déterminés expérimentalement par diffusion de Raleigh. Les trois composantes du signal LIF intégrées dans le temps sont proportionnelles à la densité n_0 **de l'état vibrationnel $v''=0, K''=0$** de la molécule OH.

Le filtre interférentiel placé devant le photomultiplicateur centré sur 313 nm permet **de sélectionner une grande portion de l'intensité à 313 nm et une plus faible à 309 nm. La composante à 282 nm n'est pas collectée et ne sera pas considérée** dans la suite de ce travail. Le signal LIF final, collecté expérimentalement par le photomultiplicateur, **peut alors s'écrire :**

$$S(t) = \alpha_1 S_1(t) + \alpha_2 S_2(t) \quad (4-17)$$

α_1 et α_2 sont les coefficients reflétant la contribution de chaque composante du signal LIF à travers le filtre interférentiel centré sur 313 nm et ont été déterminé expérimentalement : $\alpha_1 = 0,466$ et $\alpha_2 = 0,935$. La transmittance du filtre a elle aussi été mesurée **expérimentalement à l'aide d'une lampe au deutérium** : $T = 0,159$.

La détermination de la densité de OH s'effectue en deux étapes à partir du spectre d'excitation résolue en temps des raies $Q_1(1)$ et $Q_{21}(1)$. Le spectre intégré spectralement donne la composante temporelle du signal LIF $S(t)$.

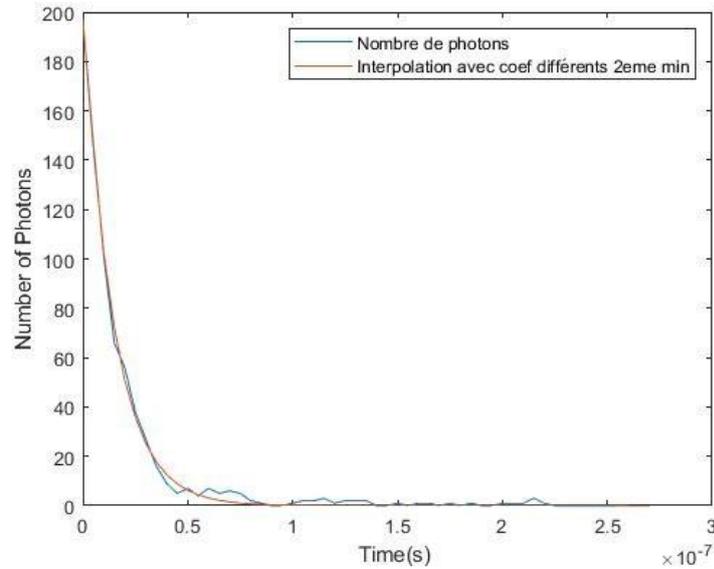


Figure 4.6 : Composante temporelle du signal LIF $S(t)$ pour une mesure et son interpolation théorique.

Dans un premier temps, le déclin de fluorescence est modélisé par deux termes exponentiels dont les constantes de temps sont fonction des coefficients de quenching. **Les valeurs expérimentales ainsi déterminées permettent d'estimer la teneur en air et en hélium. Un exemple de la comparaison du déclin de fluorescence de l'intensité du signal LIF modélisé et expérimental est montré Figure 4.6.**

Dans un second temps, le spectre **d'absorption intégré dans le temps est modélisé** à partir du profil du laser, des profils des raies $Q_1(1)$ et $Q_{21}(1)$ et des coefficients de quenching déterminés expérimentalement. La densité n_0 retenue est celle dont le **modèle s'ajuste le mieux au spectre d'excitation expérimental. La densité de OH à l'état fondamental est alors calculée à partir du facteur de Boltzmann.** Un exemple de **comparaison entre le profil d'absorption LIF modélisé et un profil d'absorption LIF expérimental** est montré Figure 4.7. Nous pouvons observer une bonne concordance entre le signal LIF simulé et le signal LIF expérimental.

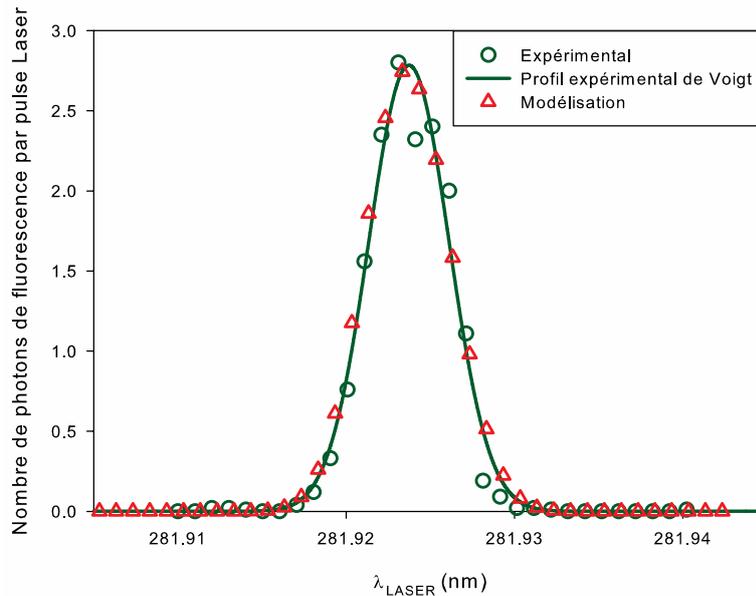


Figure 4.7 : Comparaison d'un signal LIF expérimental et d'un signal LIF modélisé en fonction de la longueur d'onde du laser.

4.1.3 Acquisition et calibration du signal LIF

Afin de vérifier la validité de notre modèle et calibrer nos mesures, certaines expérimentations ont dû être réalisées au préalable. Nous avons vérifié la présence des émissions de fluorescence considérées dans notre modèle, puis nous avons procédé à **la calibration par diffusion Rayleigh dans l'air ambiant avant de déterminer** le régime linéaire du signal LIF dans la zone de mesure.

4.1.3.1 Spectres d'émission de fluorescence

Nous avons enregistré différents spectres d'émission de fluorescence afin de vérifier la validité de notre modèle en visualisant le signal LIF OH à différentes longueurs d'ondes. Les spectres d'émission de fluorescence induite par laser pour les trois émissions autour de 283 nm, 309 nm et 315 nm sont représentés Figure 4.8, Figure 4.9 et Figure 4.10 respectivement. Ces émissions correspondent respectivement aux transitions $\text{OH } A(v'=1) \rightarrow \text{OH } X(v''=0)$, $\text{OH } A(v'=0) \rightarrow \text{OH } X(v''=0)$ et $\text{OH } A(v'=1) \rightarrow \text{OH } X(v''=1)$ présent en compte dans notre modèle. Pour l'acquisition des

différents spectres présentés dans cette partie, le jet plasma fonctionne avec ses **paramètres standards** ($U=10$ kV, $f= 5$ kHz, débit d'hélium = 3 L.min⁻¹). Pour chaque acquisition de spectre, un balayage en longueur d'onde du laser est effectué et la fluorescence du OH est collectée à l'aide de filtres interférentiels centrés sur 283 nm, 303 nm et 313 nm pour chaque système. Les spectres sont acquis 2 μ s après le début de la décharge afin de collecter uniquement les photons issus des signaux de fluorescence et de ne pas enregistrer des photons issus de la désexcitation spontanée du OH dans le jet de plasma. Chaque figure montre une comparaison des spectres mesurés et des spectres simulés à partir de LIFBASE pour une température de 300 K. **Les comparaisons des différents spectres d'émissions mesurés et simulés montrent une bonne concordance.** Sur la Figure 4.8, **l'émission du laser est clairement visible** dans le spectre de fluorescence expérimental. La présence des différents systèmes $\text{OH A}(v'=1) \rightarrow \text{OH X}(v''=0)$ à 283 nm, $\text{OH A}(v'=0) \rightarrow \text{OH X}(v''=0)$ à 309 nm et $\text{OH A}(v'=1) \rightarrow \text{OH X}(v''=1)$ à 313 nm observée expérimentalement et la bon accord avec les spectres simulés valide notre modèle LIF.

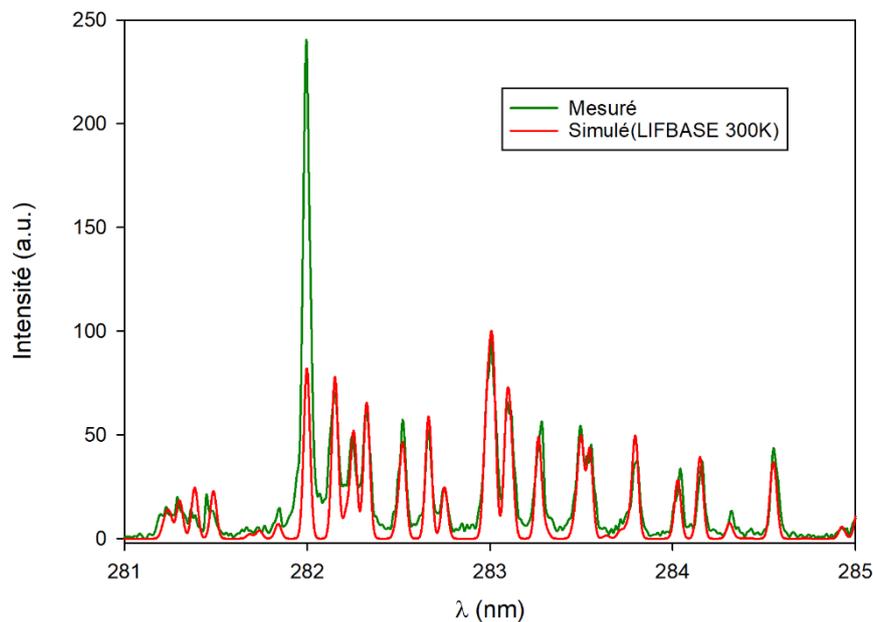


Figure 4.8 : Spectre de fluorescence du système $\text{OH A}(v'=1) \rightarrow \text{OH X}(v''=0)$.

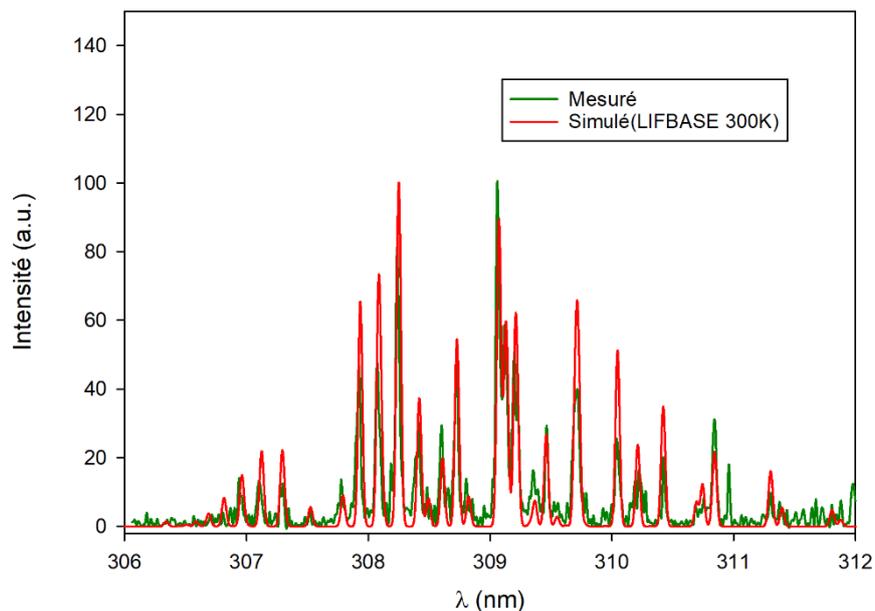


Figure 4.9 : Spectre de fluorescence du système $\text{OH } A(v'=0) \rightarrow \text{OH } X(v''=0)$.

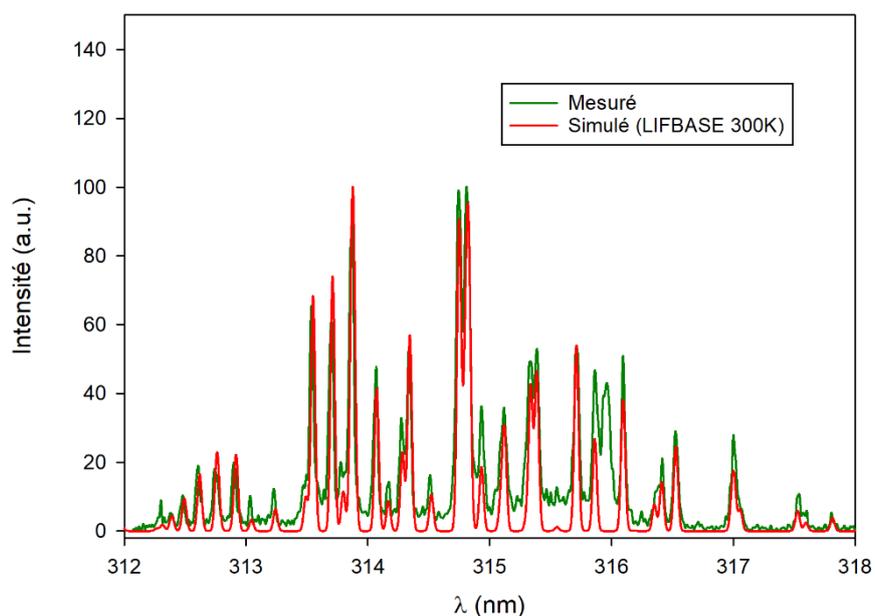


Figure 4.10 : Spectre de fluorescence du système $\text{OH } A(v'=1) \rightarrow \text{OH } X(v''=1)$.

Nous avons également vérifié l'absence de l'émissions de fluorescence induite par laser de la transition proche à 262 correspondant à la transition $\text{OH } A(v'=2) \rightarrow \text{OH } X(v''=0)$ (cf. annexe B partie B.1). Aucun signal significatif n'est observé à ces longueurs

d'ondes lors de l'acquisition des spectres de fluorescence. Ainsi, seul le niveau de vibration $v'=1$ de l'état excité OH A est peuplé lors de l'impulsion laser.

4.1.3.2 Spectres d'absorption

Le spectre d'absorption, montré Figure 4.11, a été enregistré en faisant varier la longueur d'onde du faisceau laser avec un pas de 0,002 nm et en enregistrant la fluorescence induite par laser à travers le filtre interférentiel centré à 313 nm et de largeur à mi-hauteur 10 nm. La superposition du spectre expérimental avec le spectre modélisé par LIFBASE montre un bon accord en longueurs d'onde des pics d'absorption. Notamment la $Q_1(1)$ est bien présente à environ 282 nm, la raie $Q_{21}(1)$ est superposé sur la $Q_1(1)$.

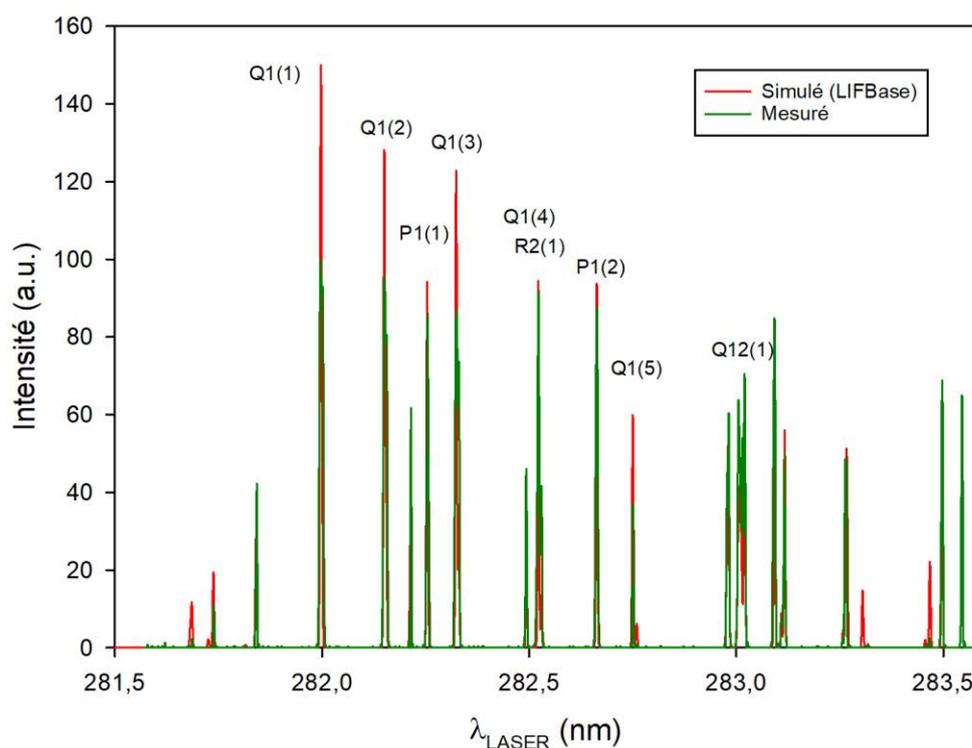


Figure 4.11 : Spectre d'absorption enregistré à travers le filtre interférentiel centré sur 313 nm pour différentes longueurs d'onde du laser.

4.1.3.3 Intensité du signal LIF et effet de saturation

La Figure 4.12 donne l'évolution de l'intensité du signal LIF OH en fonction de la moyenne des énergies des impulsions laser pour une longueur d'onde d'excitation de 281,922 nm. Pour de faibles énergies lasers, l'intensité du signal de fluorescence, évolue linéairement avec la moyenne des énergies des impulsions jusqu'à environ 6 μJ . Une saturation de l'intensité du signal LIF est observée au-delà de cette valeur d'énergie. Notre modèle LIF fonctionne uniquement dans le régime linéaire. Dans la partie saturée, d'autres phénomènes tels que la dépopulation du niveau fondamental du OH par l'excitation laser devient non négligeable sont à prendre en compte. Par ailleurs, pour de fortes densités de OH, même à faible énergie, il convient de s'assurer que le mode de détection fonctionne toujours en photoélectron unique (P.E.U). C'est-à-dire que chaque canal de largeur temporelle 5 ns du compteur de photon SR430 ne doit pas collecter plus de 1 photons d'une mesure de signal LIF.

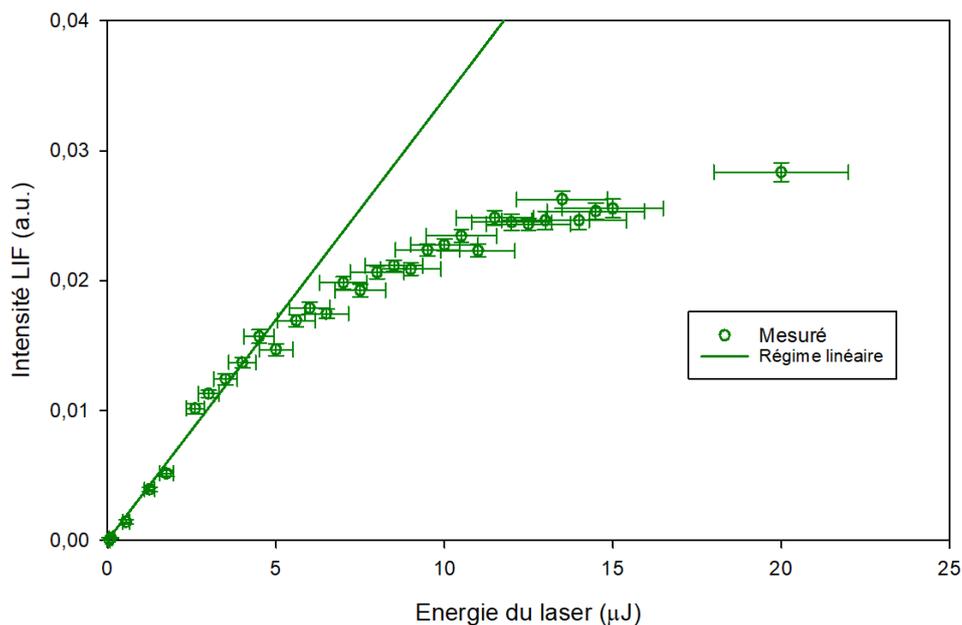


Figure 4.12 : Evolution de l'intensité du signal LIF en fonction de l'énergie du faisceau laser ($\lambda_{\text{laser}} = 281,922 \text{ nm}$)

4.1.3.4 Calibration Rayleigh dans l'air ambiant

La diffusion Rayleigh est la diffusion élastique de la lumière sur des particules de faible **taille par rapport à la longueur d'onde de la radiation incidente** [194]–[196]. Ce phénomène se produit notamment lorsque les photons du laser interagissent avec les **molécules de l'air ambiant**.

Dans les équations (4-15)(4-16)(4-17), le terme $C_{opt} \frac{\Omega}{4\pi} V$, caractéristique du système de collecte des photons, sont des inconnus et une calibration est alors nécessaire pour déterminer sa valeur. Pour ce faire, nous avons exploité la diffusion Rayleigh des photons du faisceau laser sur les **molécules de l'air ambiant afin d'obtenir la valeur de ces constantes. En effet, les constantes associées à l'air ambiant, tel que la température et la pression, sont bien connues et cette technique de calibration a déjà été utilisée dans différent travaux sur la mesure d'espèces moléculaires dans des jets de plasma à la pression atmosphérique** [185], [186], [197].

La section efficace de diffusion de Rayleigh σ_R est fonction de l'**indice de réfraction du gaz** n tel que :

$$\sigma_R = \frac{24\pi^3}{N^2\lambda^4} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) F_k \quad (4-18)$$

λ est la **longueur d'onde du laser en cm**, N la **densité de l'air ambiant en cm^{-3}** et F_k est le facteur de correction de King. La valeur de F_k est calculée en prenant les conditions standard ($T=288,15$ K, $p = 1013,25$ mbar) pour $\lambda = 282$ nm. On obtient $\sigma_R = 7,398 \times 10^{-26} \text{ cm}^2/\text{Srd}$. Le faisceau laser est polarisé verticalement et les photons sont collectés perpendiculairement au faisceau laser. La section efficace différentielle a ainsi pour valeur $\frac{\partial \sigma_{RV}}{\partial \Omega} = 0,8545 \times 10^{-26} \text{ cm}^2/\text{Srd}$.

Enfin, le nombre de photons diffusés et collectés par le système de détection durant l'**impulsion laser a pour expression** :

$$I_R = C_{opt} \Omega \eta(\lambda_L) T(\lambda_L) V \frac{\partial \sigma_{RV}}{\partial \Omega} \frac{E_L}{h\nu_L} n_R \quad (4-19)$$

Connaissant la valeur de l'intensité du signal Rayleigh I_R en fonction de l'énergie du faisceau laser E_L , on peut alors déterminer la valeur des constantes $C_{opt}\Omega V$ liées au système de mesure. Pour ce faire, nous avons enregistré l'intensité du signal de diffusion Rayleigh en fonction de l'énergie du laser à l'emplacement du jet de plasma sans hélium et sans décharge. La Figure 4.13 donne l'évolution du nombre de photons par impulsion laser détectés par diffusion Rayleigh en fonction de l'énergie du laser pour la longueur d'onde laser 281,922 nm. Le nombre de photons collectés par impulsion laser est proportionnel à l'énergie du faisceau jusqu'à ce que le nombre de photons détectés par tir laser avoisine 1. Au-delà d'une énergie d'environ 7 μJ , une saturation du signal est observée. Cette saturation est due au système de collecte par photoélectron unique (P.E.U) du dispositif expérimental.

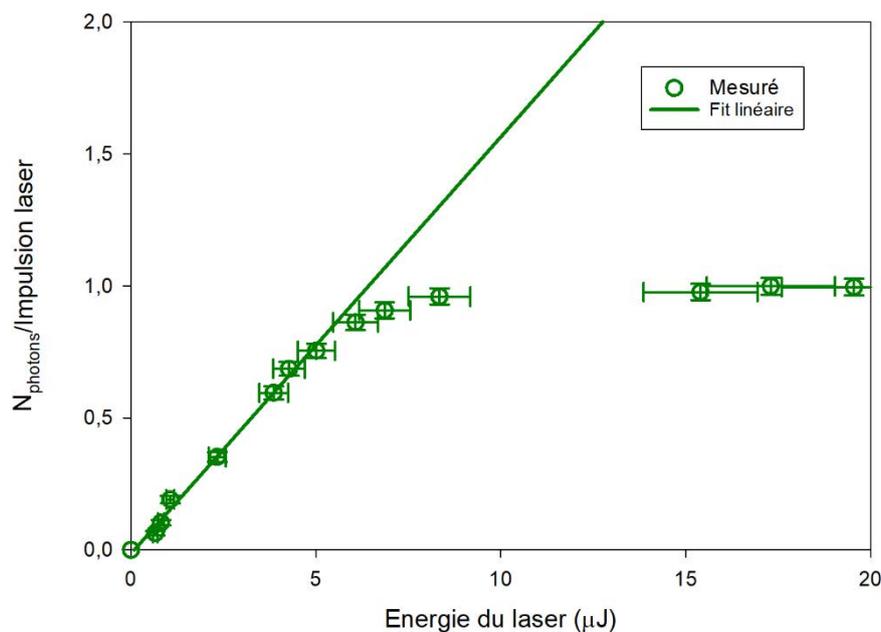


Figure 4.13 : Nombre de photons par impulsion laser détectés par diffusion de Rayleigh à $\lambda = 281,922$ nm en fonction de l'énergie du laser. Le signal est moyenné sur 100 impulsions laser.

Dans la partie linéaire de la courbe, le flux de photons détectés par impulsion laser a finalement pour expression :

$$I_R = (0,1579 \pm 0,0059)E_L \quad (4-20)$$

Avec E_L en μJ et I_R le nombre de photons collectés par impulsion.

4.1.3.5 Mesure de la composition du gaz dans le volume de détection

Nous avons étudié dans le chapitre 3 la distribution du flux d'hélium et l'influence de la pénétration de molécules de l'air ambiant sur les caractéristiques du jet de plasma. L'onde d'ionisation se propage dans un milieu fortement inhomogène à partir de la sortie du tube de quartz. De plus, la détermination de densités absolues d'espèces moléculaires à partir de signaux LIF dépend fortement des processus collisionnels, impliquant les différents états électroniques du OH considérés dans notre modèle LIF. Ainsi, au vu de la nature inhomogène du milieu dans lequel se développe le jet de plasma, il est essentiel de connaître la composition du gaz dans le volume de détection simultanément avec la mesure du signal LIF. Il est ensuite possible de déterminer les processus collisionnels impliqués dans le volume de détection. Pour ce faire, le déclin de fluorescence enregistré après l'impulsion laser est utilisé pour calculer les constantes de temps du signal LIF et déterminer la composition locale du gaz.

Comme dans la partie 4.1.2.2, le déclin de fluorescence en fonction du temps peut être modélisé par la somme de deux exponentielles dépendant des constantes de temps et des coefficients :

$$S_{LIF}(t) = \alpha_1 e^{-\frac{t}{\tau_0}} + \alpha_2 e^{-\frac{t}{\tau_1}} \quad (4-21)$$

Les constantes de temps théoriques sont d'abord calculées pour différents ratios hélium/air. Les constantes de temps du signal expérimental sont ensuite obtenues par comparaison entre le déclin de fluorescence simulé et le signal LIF expérimental. Le meilleur accord entre les deux courbes, permet de déterminer les deux constantes de temps τ_0 et τ_1 et donc le ratio Hélium/air dans le volume de détection. Dans notre modèle la température du jet de plasma a été fixée à 300 K (déterminée expérimentalement dans le chapitre 3). L'humidité relative est fixée à 50% et l'air ambiant est composé de 79% de N₂ et de 21% d'O₂. D'autre part, dans nos mesures, nous avons constaté que le déclin de fluorescence devient de plus en plus rapide au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la sortie du tube de quartz. En effet, la fréquence de disparition augmente quand le ratio He/air devient plus faible favorisant ainsi la disparition collisionnelle du radical du OH excité par laser. Cet effet peut être observé

dans la Figure B.2 présente en annexe B. **Plus on s'éloigne de l'axe du jet de plasma,** plus le déclin de fluorescence est rapide. La Figure 4.14 présente un exemple de la cartographie du ratio He/air obtenue expérimentalement lorsque le jet de plasma interagit avec une surface métallique. Les cartographies du ratio He/air obtenues avec les autres surfaces sont en annexe B partie B.2.

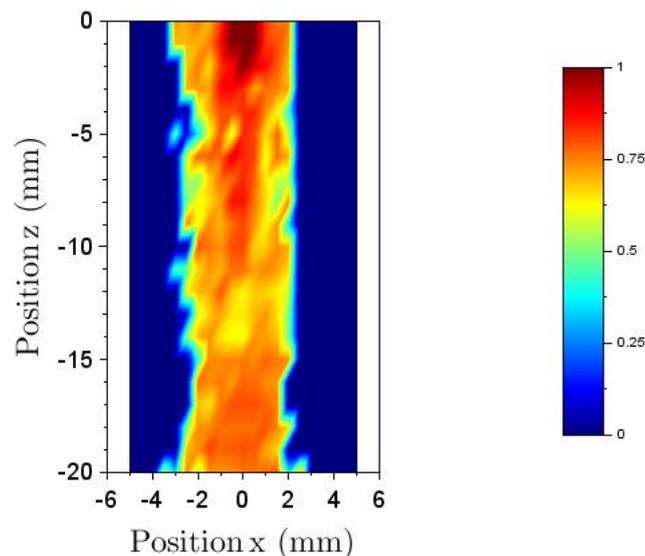


Figure 4.14 : Ratio He/air déterminé expérimentalement à partir des déclins de fluorescence. Le jet de plasma interagit ici avec une surface métallique à la masse à 20 mm de la sortie du tube pour un débit d'hélium de 3 L.min^{-1} .

4.2 Mesure des densités de OH dans le jet de plasma

4.2.1 Cartographie de la densité de radicaux OH dans le jet plasma par LIF

4.2.1.1 Acquisition des points de mesure

Pour obtenir les densités absolues de OH en différents points du jet de plasma, plusieurs points de mesures ont été réalisés dans le jet après la sortie du tube de quartz. Comme présenté dans le chapitre 2, le jet de plasma est installé sur un système

motorisé (moteur pas à pas) trois axes XYZ permettant son déplacement dans trois directions avec une précision proche du micromètre. Ainsi, une cartographie de la densité absolue de OH dans le jet de plasma est reconstituée à partir des différents points de mesures réalisés avec un pas de 0,5 mm en X et de 1 mm en Z. Chaque mesure LIF est obtenue en accumulant les photons de fluorescence sur 100 impulsions laser et **en réalisant un balayage en longueur d'onde du laser** avec un pas de 0,001 nm. La fréquence de fonctionnement du jet plasma est de 5 kHz.

4.2.1.2 Jet de plasma en configuration jet libre

La Figure 4.15 montre la cartographie du radical OH **à l'état fondamental dans le jet de plasma en configuration jet libre 2 μ s après le début de l'impulsion de tension. Nous pouvons voir que le OH fondamental se forme dans le passage de l'onde d'ionisation dans le canal d'hélium. A la sortie du tube entre $z = 0$ mm et $z = 4$ mm, la densité de OH se situe aux alentours de $4 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ et se distribue à l'interface entre le flux d'hélium et l'air ambiant en présentant une distribution annulaire. Cette distribution annulaire de la densité de OH a également été observée par Yue *et al.* [198]. Nous pouvons supposer que cette zone présente un ratio He/air favorable à la génération de radicaux OH. Après $z = 5$ mm, la densité de OH est proche de $2,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^{-3}$ et reste stable dans le jet de plasma jusqu'à $z = 12$ mm. La densité de OH augmente alors jusqu'à atteindre $4 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ dans l'axe du jet jusqu'à $z = 15$ mm. Comme à la sortie du tube, cette zone semble présenter un ratio He/air favorable à la génération de molécules de OH. Par la suite, la densité de OH diminue au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la sortie du tube en même temps que le ratio hélium/air diminue. Le signal LIF reste mesurable jusqu'à $z = 50$ mm.**

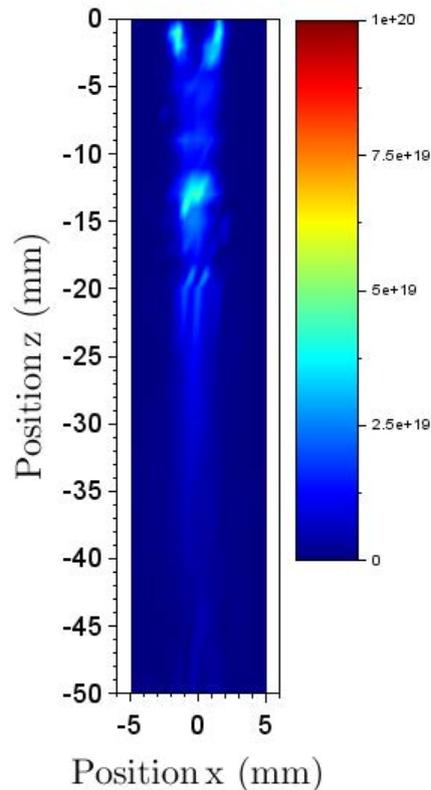


Figure 4.15 : Cartographie de la densité de OH fondamentale (m^{-3}) dans le jet de plasma en configuration jet libre $2\mu s$ après le début de l'impulsion de tension. Energie du laser : $2\mu J$. Flux d'hélium $3 L.min^{-1}$. Amplitude de l'impulsion de tension = $10 kV$, fréquence = $5 kHz$ et durée d'impulsion = $1\mu s$.

4.2.1.3 Influence de la présence de surfaces sur la densité absolue de OH

La Figure 4.16 montre la cartographie de la densité absolue de OH généré dans le jet de plasma en interaction avec différentes surfaces (diélectrique, métallique et l'eau ultrapure) $2\mu s$ après le début de l'impulsion de tension. Les surfaces sont placées à $20 mm$ de la sortie du tube et sont connectées à la masse. Nous pouvons observer que la densité de OH générée dans le jet de plasma augmente fortement en présence d'une surface, sans tenir compte de la nature de la surface traitée. Comme en configuration jet libre, la densité de OH présente une forme annulaire à la sortie du tube diélectrique pour toutes les surfaces traitées. Dans le cas d'une surface diélectrique (Figure 4.16(a)), une forte densité de OH ($1.10^{20} m^{-3}$) se situe au niveau de la surface et s'étale sur une

distance de 3 mm de part et d'autre de l'axe du jet de plasma. Le OH est réparti de manière homogène dans le canal d'hélium où s'est propagé l'onde d'ionisation.

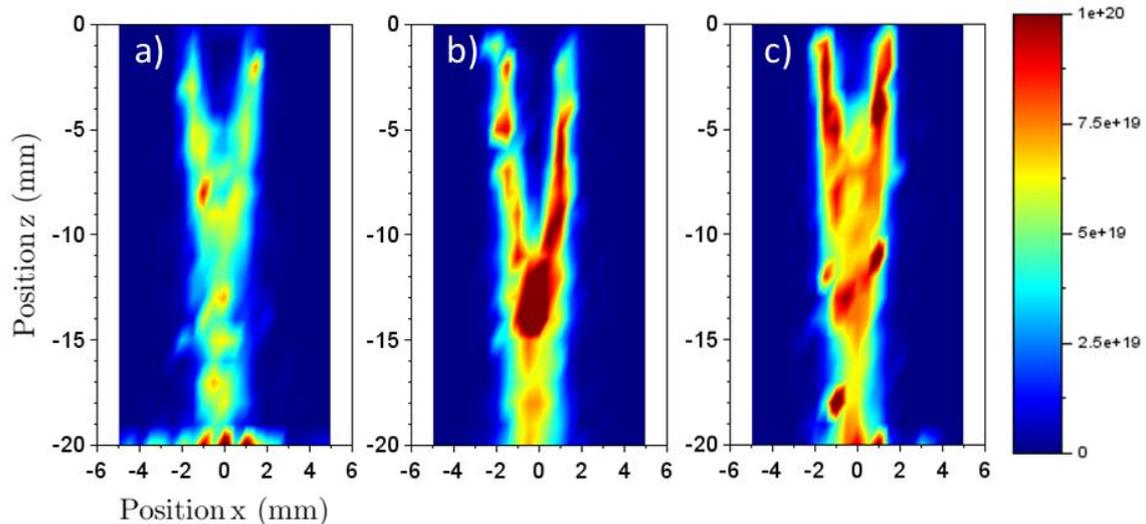


Figure 4.16 : Cartographie de la densité de OH fondamentale (m^{-3}) dans le jet de plasma en interaction avec une surface diélectrique (a), une surface métallique (b) et une surface d'eau ultrapure (c) $2\mu s$ après le début de l'impulsion de tension. Energie du laser : $2\mu J$. Distance entre les surfaces et la sortie du tube : 20 mm. Flux d'hélium $3 L.min^{-1}$. Amplitude de l'impulsion de tension = 10 kV, fréquence = 5 kHz et durée d'impulsion = $1\mu s$.

Une densité plus importante de OH est générée quand le jet de plasma interagit avec une surface métallique (Figure 4.16(b)). Dans ce cas, une forte densité de OH atteignant $1,5 \cdot 10^{20} m^{-3}$ se trouve aux alentours de $z = 13$ mm de la sortie dans l'axe du jet de plasma, et aucun étalement de la densité de OH n'est observé sur la surface métallique. Nous pouvons cependant noter une zone comprise entre $z = 15$ mm et $z = 20$ mm qui présente une faible densité de OH dans l'axe du jet ($6 \cdot 10^{19} m^{-3}$). Cette zone correspond à la zone de faible émission déjà observée dans le chapitre 3 dans les parties 3.3 et 3.4 près de la surface métallique dans le cas du OH excité et dans le domaine visible. De plus, la densité de OH conserve dans ce cas une forme annulaire sur une distance plus grande que pour les autres surfaces, jusqu'à environ $z = 9$ mm.

Dans le cas d'une surface d'eau ultrapure (Figure 4.16(c)), on obtient une densité globale de OH intermédiaire entre les deux cas précédents. Une importante densité de OH est localisée près de la surface de $x = -2$ à $x = 2$ mm ainsi qu'à l'interface entre le flux

d'hélium et l'air ambiant à la sortie du jet. Les zones présentant de fortes densités de OH se situent également à la sortie du tube de quartz avec une distribution annulaire **et entre $z = 10$ mm et $z = 15$ mm dans l'axe du jet.**

Ainsi, il apparaît que la densité de OH croît avec la conductivité et la permittivité relative de la surface traitée. Ce résultat a également été constaté par Yu *et al.* et Riès *et al.* [199], [200]. **La formation du canal de conduction dans le cas d'une surface métallique et d'une surface d'eau ultrapure, comme vu dans le chapitre 3, permet la génération d'une forte densité de OH dans le canal d'hélium. Dans le cas d'une surface diélectrique, la formation d'une onde d'ionisation de surface permet l'étalement du OH fondamental sur la surface. Le radical OH se forme alors sur le passage de l'onde d'ionisation de surface. L'eau ultrapure combine une forte densité de OH générée associé à un léger étalement des radicaux sur la surface.**

La formation d'un canal de conduction dans le cas de l'eau ultrapure et du métal permet de générer une plus grande densité de OH. Cependant, la densité de OH dans le canal d'hélium pour une surface diélectrique est également plus importante qu'en configuration jet libre malgré l'absence d'un canal de conduction dans ce cas. Nous pouvons donc supposer que la majorité du OH généré dans le canal d'hélium se forme après l'impact de l'onde d'ionisation sur les surfaces. La présence d'une surface, indépendamment de sa perméabilité relative, entraîne la modification du flux d'hélium, avec la formation d'instabilités et de vortex favorisant le mélange entre l'air ambiant et l'hélium dans le jet de plasma. Ceci peut expliquer cette augmentation de la densité de OH. Nous avons également vu dans le chapitre 3 que la présence d'une surface diélectrique renforce l'intensité des émissions visibles et des émissions du He excité, impliqué dans différents mécanismes de formation du OH.

Nous avons enregistré les émissions du OH excité à 313 nm pour une fréquence de fonctionnement du jet de 5 kHz comme dans le cas des mesures LIF de cette partie. Ainsi, nous avons pu faire une comparaison entre les cartographies des émissions du OH excité et de la densité de radicaux OH dans le jet de plasma. La Figure 4.17 montre les images intégrées **dans le temps de l'émission à 313 nm du OH excité dans le jet de plasma en interaction avec les trois surfaces étudiées mises à la masse, comme montré dans le chapitre 3. Une inversion d'Abel a été appliquée. Les maximums d'intensités observés sur les images intégrées dans le temps pour les émissions du OH excité montrent un bon accord avec les maximums de densités de OH montrés sur la Figure**

4.16. Dans tous les cas, au vu de la distribution annulaire de la densité de OH à la sortie du tube, nous pouvons affirmer que le OH à l'état fondamental se forme à partir du mélange d'espèces moléculaires de l'air ambiant, notamment H_2O , avec le flux d'hélium dans lequel se propage l'onde d'ionisation.

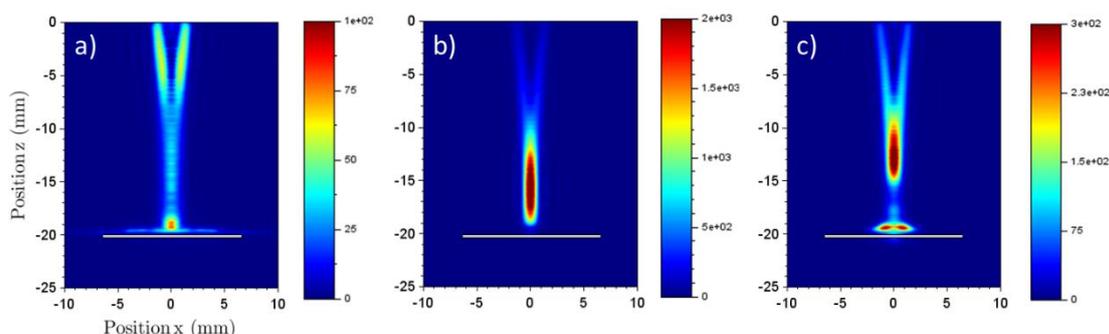


Figure 4.17 : Images intégrées dans le temps de l'émission du OH^* dans le jet de plasma en interaction avec une surface diélectrique (a), une surface métallique (b) et une surface d'eau ultrapure (c). Une inversion d'Abel est appliquée. Les surfaces sont à la masse. Distance entre les surfaces et la sortie du tube : 20 mm. Flux d'hélium $3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Amplitude de l'impulsion de tension = 10 kV, fréquence = 5 kHz et durée d'impulsion = $1 \mu\text{s}$.

L'existence d'une zone entre $z = 10 \text{ mm}$ et $z = 15 \text{ mm}$ présentant un maximum de densité de OH laisse suggérer que, comme dans le cas des espèces moléculaires excitées (OH^* et N_2^*) étudiées au chapitre 3, cette zone présente un rapport hélium/air optimal pour la formation du OH. Cette zone est observable dans le cas de la surface métallique et de la surface d'eau pure Figure 4.16. Ainsi, la présence et la valeur de la permittivité relative d'une surface ont une forte influence sur la génération du OH par le jet de plasma.

4.2.1.4 Evolution de la densité de OH en fonction du temps

Nous nous sommes par la suite intéressés à l'évolution temporelle du OH entre deux impulsions de tension. La période de répétition des impulsions est ici de $200 \mu\text{s}$. Pour ce faire, la densité de molécules OH est mesurée en un point fixe dans l'axe du jet et la décharge est retardée par rapport au flash laser pour plusieurs délais.

La Figure 4.18 montre l'évolution de la densité absolue de OH entre deux impulsions de tension dans le jet de plasma en configuration jet libre et en interaction avec une surface d'eau ultrapure placée à 20 mm de la sortie du tube. La mesure est effectuée à 5 mm de la sortie du tube dans l'axe de la décharge.

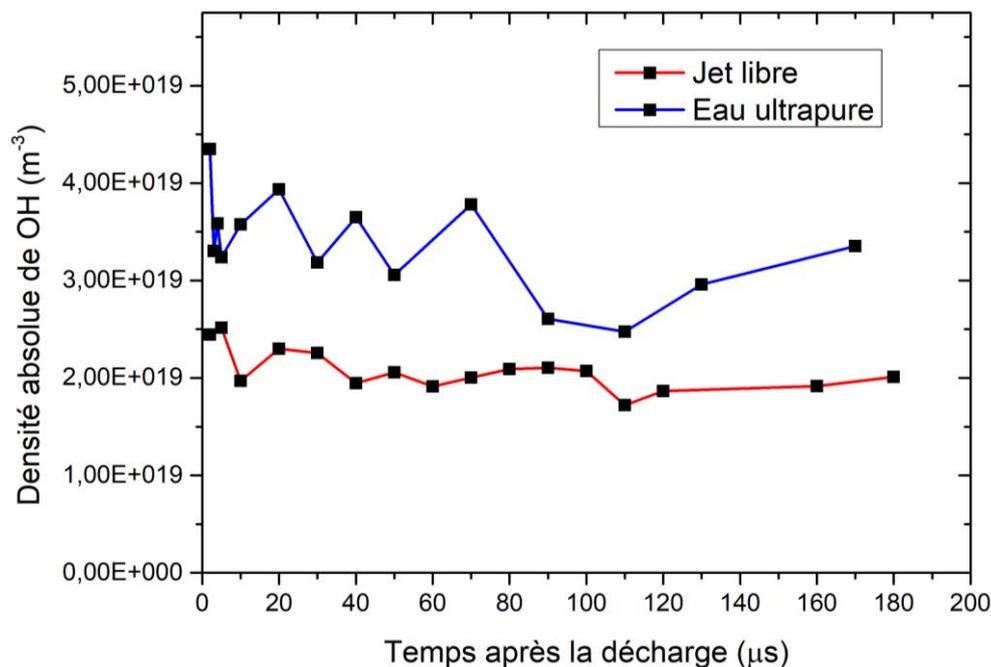


Figure 4.18 : Evolution de la densité absolue de OH dans le jet de plasma en fonction du temps après la décharge en configuration jet libre et avec une surface d'eau ultrapure à la masse. Distance entre la surface et la sortie du tube : 20 mm. Flux d'hélium 3 L.min⁻¹. Amplitude de l'impulsion de tension = 10 kV, fréquence = 5 kHz et durée d'impulsion = 1 μs.

Les mesures prises à 0 et 1 μs ne sont pas prises en compte ici car le signal LIF se mélange alors à l'émission du OH excité tant que la décharge est présente. Le premier point de mesure commence ainsi à 2 μs après le début de l'impulsion de tension. Dans le cas de la configuration jet libre, la densité de OH à 2 μs après la décharge est de 2,5.10¹⁹ m⁻³ puis décroît rapidement et atteint 2.10¹⁹ m⁻³. La densité de OH reste ensuite constante jusqu'à 180 μs après la décharge. Nous observons une évolution similaire dans le cas de l'eau ultrapure. La densité de OH à 2 μs après la décharge est de 4,5.10¹⁹ m⁻³ puis se stabilise autour de 3,5.10¹⁹ m⁻³. Une densité constante de OH a également été observée dans le cas d'une surface diélectrique et d'une surface métallique. Ces

résultats s'expliquent par la longue durée de vie du OH qui se situe autour de la milliseconde [201], [202].

4.2.2 Cartographie de la densité de radicaux OH dans le jet plasma en fonction de différents paramètres

Les mesures LIF présentées dans la partie précédente permettent l'obtention de la cartographie spatiale des densités absolues de OH dans le jet de plasma. Pour ce faire, de nombreux points de mesure ont été nécessaires, ce qui rend les expérimentations **longues et peu propices à une étude paramétrique.** Afin d'étudier l'impact de différents paramètres sur la densité de OH dans le jet de plasma, nous avons utilisé la fluorescence planaire induite par laser (PLIF), déjà présenté dans le chapitre 2. Une **lentille cylindrique permet d'obtenir une feuille laser coupant le jet de plasma par son axe.** Le signal fluorescence émit dans la totalité du jet de plasma est ensuite collecté au **moyen de la caméra rapide équipée de l'objectif UV** du filtre interférentiel centré à 313 nm. La saturation du signal LIF a été mesurée et commence aux alentours de 0,7 mJ. **La nappe laser s'étend sur 20 mm et possède une épaisseur inférieure à 1 mm.** Les résultats présentés dans cette partie ont été acquis pour une énergie du laser de 0,3 mJ et une longueur d'onde du laser de 281,925 nm. Chaque image enregistrée est **accumulée sur 200 acquisitions de la caméra avec un temps d'exposition de 300 ns.** Les échelles d'intensités sont en unité arbitraire. On mesure l'intensité relative du signal de fluorescence du OH collecté.

4.2.2.1 Influence de la mise à la masse des surfaces

La Figure 4.19 montre la cartographie du signal PLIF dans le jet de plasma pour les trois surfaces sans et avec masse. Les paramètres opératoires sont les mêmes que ceux utilisés pour les mesures LIF de la partie 4.2 précédentes. Les résultats obtenus par PLIF lorsque les surfaces sont à la masse présentés Figure 4.19 sont en bon accord avec les cartographies des densités de OH de la Figure 4.16, obtenues par LIF lorsque les surfaces sont à la masse.

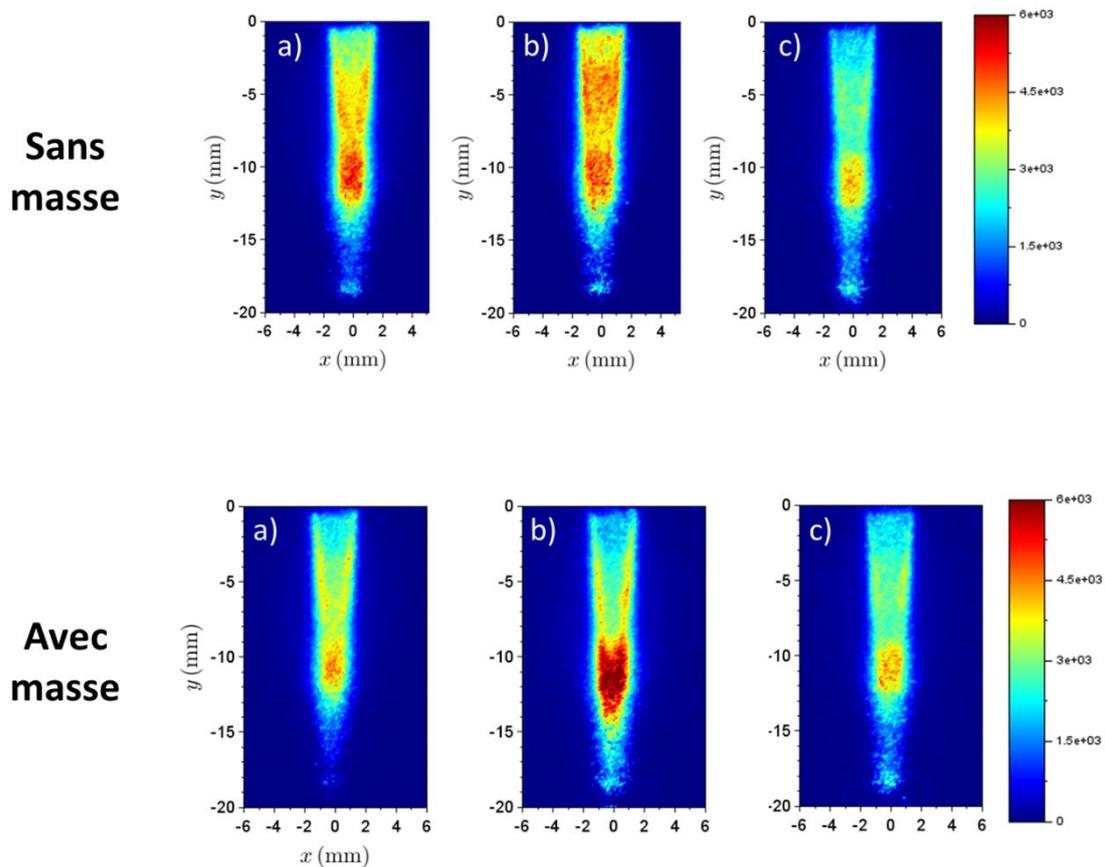


Figure 4.19 : Distribution du signal de fluorescence dans le jet de plasma en interaction avec une surface diélectrique (a), une surface métallique (b) et une surface d'eau ultrapure (c) $2 \mu\text{s}$ après le début de l'impulsion de tension. Les surfaces sont sans et avec masse. Distance entre les surfaces et la sortie du tube : 20 mm. Flux d'hélium $3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Amplitude de l'impulsion de tension = 10 kV, fréquence = 5 kHz et durée d'impulsion = 1 μs .

La distribution annulaire du signal de fluorescence est bien observable pour les trois surfaces traitées, avec un creux marqué jusqu'à $z = 10 \text{ mm}$ dans le cas de la surface métallique comme observé précédemment. De plus, la zone située entre $z = 10 \text{ mm}$ et $z = 15 \text{ mm}$ présentant une forte densité de OH est présente sur les images PLIF de la Figure 4.19. Cependant, le signal de fluorescence émit au niveau de la surface est difficile à distinguer. Ceci est dû à la nature des mesures PLIF. En effet, l'acquisition des images par une caméra intensifiée ne permet pas d'acquérir l'évolution de l'intensité de fluorescence en fonction du temps. Dès lors, il est impossible de déterminer les processus collisionnels du OH en fonction du ratio He/air dans le jet de

plasma et de déterminer les densités de radicaux OH de manière absolue. L'intensité de fluorescence est donc atténuée dès que les radicaux OH sont en présence de **molécules d'air** notamment au niveau de la surface. Le OH généré au niveau de la surface ayant déjà été observé avec une bonne résolution spatiale dans les mesures LIF précédentes, nous nous attarderons donc ici surtout à l'influence des différents paramètres opératoires sur la distribution de la densité de OH dans le jet de plasma.

Nous pouvons observer que lorsque les surfaces traitées sont à un potentiel flottant (Figure 4.19), l'intensité du signal PLIF est légèrement supérieure dans le cas de la **surface diélectrique et plus faible dans le cas de la surface métallique**. L'intensité du signal PLIF dans le cas de la surface d'eau ultrapure n'est pas significativement affectée par le potentiel de la surface. Pour les trois surfaces, les radicaux OH à l'état fondamental se répartissent de manière **plus uniforme dans le canal d'hélium**. Lorsque les surfaces sont à la masse, la distribution annulaire du OH et le pic de densité de OH présent entre $z = 10$ et $z = 15$ mm sont plus marqués, particulièrement dans le cas de la **surface métallique**. Ceci peut s'expliquer par la modification de la distribution du flux d'hélium qui entraîne un effet de canalisation vers la surface plus marquée lorsque les surfaces sont à la masse comme vu dans le chapitre 3. Le radical OH peut donc être **généré dans des zones différentes dans le canal d'hélium en fonction du potentiel de la surface, notamment dans le cas d'une surface conductrice**.

Pour les variations des autres paramètres présentés dans cette partie, nous présenteront uniquement le cas de la surface métallique. En effet, les résultats présentés par la suite sont également observés dans le cas de la surface diélectrique et **de la surface d'eau ultrapure**.

4.2.2.2 Influence de la tension appliquée

La Figure 4.20 montre la distribution du signal de fluorescence dans le jet de plasma en interaction avec une cible métallique à la masse pour différentes amplitudes de **l'impulsion de tension**. Dans nos conditions en dessous de 6 kV, il est impossible de générer le jet de plasma. L'augmentation de la tension appliquée s'accompagne d'une augmentation générale du signal de fluorescence dans le jet de plasma et donc de la densité de OH générée. Notamment, le signal de fluorescence est quasi nul après 12 mm pour une tension de 6 et 7 kV.

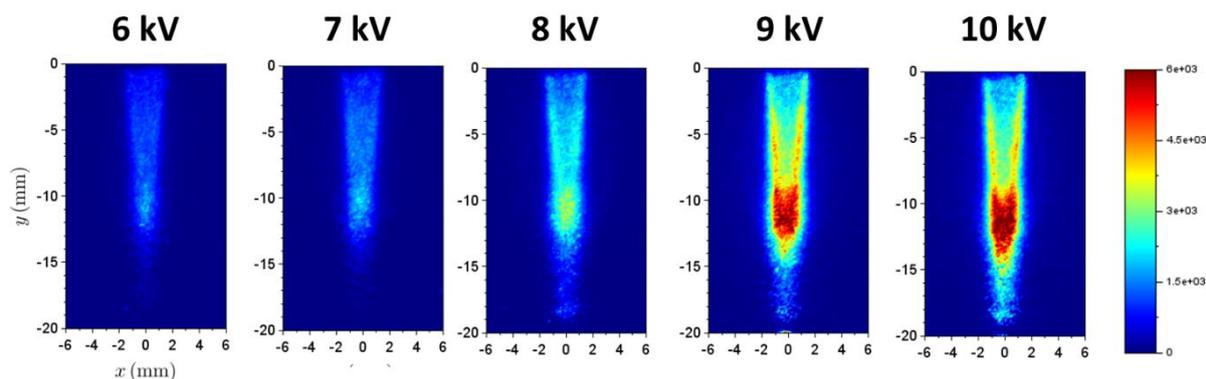


Figure 4.20 : Distribution du signal de fluorescence dans le jet de plasma en interaction avec une surface métallique à la masse $2\mu\text{s}$ après le début de l'impulsion de tension pour différentes tensions appliquées. Distance entre la surface et la sortie du tube : 20 mm. Flux d'hélium $3\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Fréquence = 5 kHz et durée d'impulsion = 1 μs .

Ceci est en accord avec nos résultats d'imagerie rapide du chapitre 3 où l'on observe que l'onde d'ionisation se propage plus lentement et plus difficilement pour de faibles tensions appliquées. Dans le cas à 6 et 7 kV, l'onde d'ionisation atteint difficilement la surface métallique et le canal de conduction généré est de faible intensité, entraînant une faible densité de OH générée notamment près de la surface où l'onde d'ionisation commence à se dissiper à cause du quenching avec les molécules de l'air à de telles distances. En effet, pour de faibles tensions l'effet canalisateur de la décharge est amoindri et la pénétration de l'air dans le canal d'hélium est plus importante, entraînant une augmentation du quenching. On observe une différence nette entre l'intensité du signal de fluorescence à 8 et 9 kV, laissant suggérer que la propagation de l'onde d'ionisation et le canal de conduction permettent la génération d'électrons avec suffisamment d'énergie pour générer le radical OH par dissociation de H_2O .

De plus, la réduction de la tension appliquée entraîne une diminution du champ électrique au niveau du front d'ionisation de l'onde, qui génère alors moins d'espèces excitées et moins de OH à l'état fondamental. La diminution de la densité de OH avec la diminution de la tension appliquée a également été constatée pour la surface diélectrique et la surface d'eau ultrapure.

4.2.2.3 Influence du débit d'hélium

La Figure 4.21 montre l'influence du débit d'hélium injecté sur la distribution de la fluorescence du OH dans le jet de plasma en interaction avec une surface métallique à la masse. A $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, l'onde d'ionisation atteint difficilement la cible métallique à 20 mm et aucun canal de conduction ne se forme, malgré l'effet de canalisation entraînant le contact entre le flux d'hélium et la surface (cf. chapitre 3 partie 3.2). Dans ce cas, la pénétration de l'air ambiant dans le canal d'hélium entraîne un quenching trop important qui va atténuer l'onde d'ionisation et engendrer une faible densité de OH. A partir de $2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, la formation d'un canal de conduction a lieu, ce qui entraîne une forte augmentation de la densité de OH générée. Après 15 mm, l'intensité du signal de fluorescence est difficilement perceptible à cause de l'importante pénétration de l'air ambiant dans le canal d'hélium à partir de cette distance.

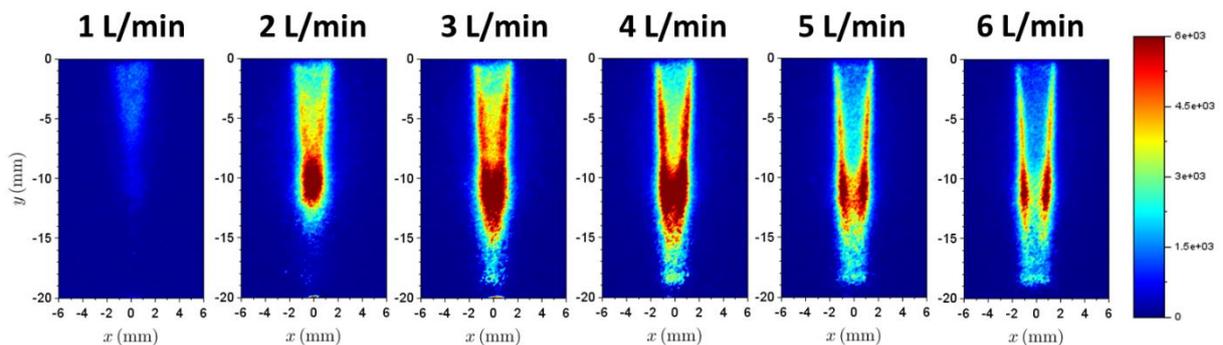


Figure 4.21 : Distribution du signal de fluorescence dans le jet de plasma en interaction avec une surface métallique à la masse $2\mu\text{s}$ après le début de l'impulsion de tension pour différents débits d'hélium. Distance entre la surface et la sortie du tube : 20 mm. Amplitude de l'impulsion de tension = 10 kV, fréquence = 5 kHz et durée d'impulsion = 1 μs .

Avec l'augmentation du débit d'hélium, nous pouvons observer que le signal de fluorescence devient de plus en plus intense et de plus en plus large près de la surface après 15 mm. Un fort débit d'hélium permet de limiter le quenching près de la surface et d'augmenter la production de OH en favorisant le ratio hélium/air. Cependant, nous pouvons voir que l'augmentation de la densité de OH après $z = 15 \text{ mm}$ se fait au détriment de la densité de OH généré dans le canal d'hélium au niveau de l'axe du jet de plasma. La distribution du OH conserve alors sa forme annulaire sur une distance

plus importante pour de forts débits. Le ratio hélium/air est alors plus important dans l'axe du jet de plasma ce qui entraîne une forte diminution de la densité de OH généré dans la zone située entre $z = 10$ et $z = 15$ mm. Ces résultats peuvent également **s'expliquer avec les mesures de courant effectuées au niveau de la surface métallique pour différents débits d'hélium dans le chapitre 3. Des débits supérieurs à $3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$** entraîne une saturation du courant mesuré au niveau de la surface lorsque celle-ci est en contact avec le jet de plasma. Ainsi, un débit proche de $3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ peut favoriser la **génération d'espèces chargées impliquées** dans la génération du OH. Des résultats similaires ont été observés par **Voráč *et al.* dans le cas d'un jet de plasma d'argon** [191]. La modification de la distribution de la densité de OH dans le jet de plasma a également été constatée dans **le cas d'une surface diélectrique et d'une surface d'eau ultrapure.**

4.2.2.4 Influence du délai entre la décharge et l'impulsion laser.

Dans la partie 4.2.1.4, nous avons mesuré la densité absolue de OH en un point du jet, **situé à $z = 5$ mm dans l'axe du jet de plasma, pour différents délais entre l'impulsion laser et le début de l'impulsion de tension afin d'étudier l'évolution de la densité de OH** entre deux impulsions de tension. Par la suite, nous avons exploité la PLIF afin **d'obtenir le signal de fluorescence généré dans l'ensemble du jet de plasma pour différents délais. Les résultats obtenus dans le cas d'une interaction du jet de plasma** avec une surface métallique à la masse sont montrés dans la Figure 4.22. Nous pouvons observer une légère **diminution de la densité de OH dans l'ensemble du jet de plasma** en fonction du temps après la décharge. Dans la zone située entre $z = 0$ mm et $z = 5$ mm **dans l'axe de la décharge, la densité de OH semble rester stable dans le temps,** comme observé précédemment par LIF. La diminution de la densité de OH est réellement significative dans la zone présentant une densité maximale entre $z = 10$ mm et $z = 15$ mm.

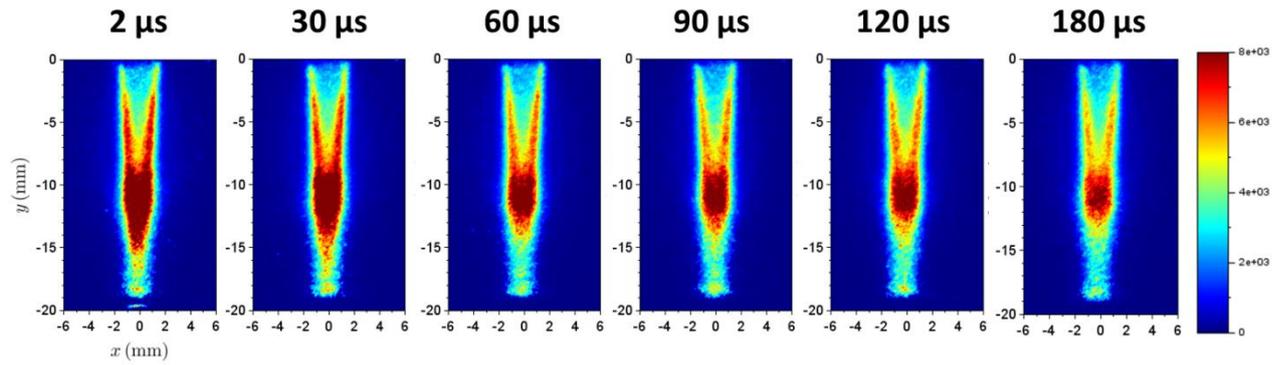


Figure 4.22 : Distribution du signal de fluorescence dans le jet de plasma en interaction avec une surface métallique à la masse pour différents délais après l'allumage de la décharge. Distance entre la surface et la sortie du tube : 20 mm. Flux d'hélium 3 L.min⁻¹. Amplitude de l'impulsion de tension = 10 kV, fréquence = 5 kHz et durée d'impulsion = 1 μs.

Nous pouvons supposer que dans cette zone la recombinaison du OH par différents mécanismes impliquant différentes espèces tel que le O, le H, le N ou le HO₂ peut être plus importante [203]. En effet, nous avons pu voir que cette zone présente une forte émission lors de l'étude des différentes émissions du jet de plasma par imagerie rapide, ce qui révèle la présence d'un grand nombre d'espèces et d'électrons dans cette zone et donc d'une forte activité chimique.

4.2.2.5 Discussion sur les mécanismes de génération du OH dans le jet de plasma

Nous avons observé que la densité de OH à l'état fondamental est grande dans les zones où l'émission du OH* est également grande. Les principaux mécanismes emmenant à la production de OH dans des plasmas froids en présence d'air humide sont la dissociation électronique avec la molécule H₂O pour des électrons ayant une température électronique supérieur à 2 eV et la recombinaison dissociative électronique avec des ions positifs de l'eau [203] :

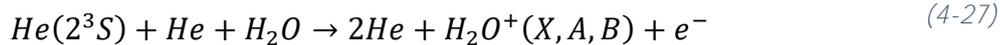
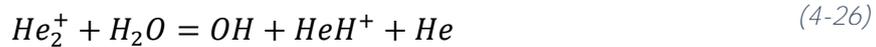




Dans les plasmas froids d'air, les radicaux tel que le $O(^1D)$ peuvent produire du OH à travers des mécanismes de dissociation [13] :



Enfin, dans les plasmas d'hélium à la pression atmosphérique, le transfert de charge à partir de He_2^{+} et l'ionisation Penning impliquant les métastables $He_2(a)$ et $He(2^3S)$ sont d'efficaces voies de production de OH [175] :



Nous rappelons également les principales vois de pertes de OH dans l'air saturé [183] :



Il apparait clairement d'après les réactions présentées que les voies de production de OH impliquent la présence d'électron énergétique et de molécules de H_2O [186], [202]. La distribution annulaire du OH à la sortie du tube de quartz peut s'expliquer par la présence d'une importante densité électronique en tête de l'onde d'ionisation possédant une forme annulaire et se propageant dans le canal d'hélium. De plus, l'humidité dans l'air ambiant est plus importante que dans l'hélium injecté qui possède une pureté de 4,5 (99.995%). L'interface entre le canal d'hélium et l'air ambiant est une

région où l'air humide se mélange au flux d'hélium. C'est dans cette zone que se propage l'onde d'ionisation de forme annulaire, avec une densité électronique importante en tête de l'onde, en suivant cette interface. C'est en effet dans ces zones d'interfaces entre l'hélium et l'air ambiant que la densité de OH est la plus importante à la sortie du tube dans nos résultats.

Pour la même raison, on observe une forte densité de OH présente dans l'axe de la décharge entre $z = 10$ mm et $z = 15$ mm, notamment dans le cas des surfaces métalliques et d'eau ultrapure. Cette zone correspond également à la zone présentant un maximum des émissions visibles et des émissions du OH* dans jet de plasma dans les résultats du chapitre 3. Après 10 mm, le mélange du flux d'hélium avec l'air ambiant devient plus important et permet la génération de fortes densités de OH lors du passage de l'onde d'ionisation qui perd sa forme annulaire à cette distance et adopte une forme de balle. La formation d'un canal de conduction entraîne une production de OH plus importante. En effet, la décharge est alors maintenue du début jusqu'à la fin de l'impulsion de tension et de fortes densités électroniques sont alors générées comme vu dans le chapitre 3. Dans le cas d'une surface diélectrique, il n'y a pas de canal de conduction et une importante densité de OH est générée près de la surface dans le passage de l'onde d'ionisation de surface. Près de la surface, l'onde d'ionisation de surface se propage en effet dans une région présentant un mélange important d'air ambiant humide avec le flux d'hélium ainsi qu'un champs électrique important généré par la charge de la surface.

Nous avons vu que le OH généré par le jet de plasma reste présent entre deux décharges consécutives et présente une faible diminution. Ainsi, aucune accumulation du OH dans le canal d'hélium n'est observée et fur et à mesure des décharges successives. Ceci s'explique par la génération d'espèces par le jet de plasma impliquées dans des réactions de pertes du OH impliquant des espèces tel que O, O₃, H, HO₂ et H₂O₂ [178], [204]. Un équilibre est alors conservé dans la production du OH entre réactions de production et réactions de perte.

4.3 Conclusion du chapitre

La mesure de densité absolue de OH à l'état fondamental générée dans le jet de plasma a été effectuée par LIF en tenant compte de la composition du gaz et des phénomènes de quenching dans le volume de mesure. La distribution du OH a été étudiée en configuration jet libre et en présence de trois surfaces de différentes permittivités relatives (diélectrique, eau ultrapure et métal) en interaction avec le jet de plasma. Nous avons mis en évidence que **la présence d'une surface entraîne une forte augmentation de la densité de OH générée dans le canal d'hélium et qu'elle augmente avec la permittivité de la surface traitée. Dans le cas d'une surface diélectrique, le radical OH s'étale sur la surface dans le passage de l'onde d'ionisation de surface.** Le radical OH adopte une distribution annulaire à la sortie du tube diélectrique, en suivant l'interface entre le flux d'hélium et l'air ambiant, et présente une importante densité entre $z = 10$ et $z = 15$ mm. Ces zones se caractérisent par la présence **d'air ambiant humide dans le flux d'hélium et permettent la génération du radical OH à partir de molécules de H₂O dans le passage de l'onde d'ionisation. La formation d'un canal de conduction dans le cas de surfaces conductrices permet une plus grande génération de OH.**

Au moyen de mesures PLIF, nous avons étudié l'impact de différents paramètres sur la densité et la distribution du OH dans le jet de plasma. La mise à la masse **d'une surface conductrice entraîne une forte densité de OH et un mélange plus important de l'air ambiant avec le flux d'hélium, ce qui mène à une distribution du OH localisé aux interfaces entre le canal d'hélium et l'air ambiant.** Au contraire, lorsque la surface conductrice est à un potentiel flottant, le OH se répartit de manière plus uniforme dans le canal d'hélium. **La tension appliquée a une influence directe sur la densité électronique de l'onde d'ionisation. L'étude de la tension appliquée a révélé que plus la tension appliquée est importante, plus la densité de OH générée est grande, ce qui est dû à l'augmentation de la densité électronique dans l'onde d'ionisation. La variation du débit d'hélium utilisé a montré que la distribution du OH dans le canal d'hélium est fortement affectée par le débit utilisé. Pour de faibles débits, la pénétration de l'air dans le flux d'hélium est trop importante, ce qui entraîne un quenching important et une atténuation de l'onde d'ionisation, ce qui conduit à une faible densité de OH générée. Pour des débits d'hélium plus importants, dans notre cas supérieurs à 4**

L.min⁻¹, la pénétration de l'air dans le canal d'hélium est amoindrie et le OH se forme alors principalement à l'interface du canal d'hélium et de l'air ambiant sur toute la distance séparant la sortie du tube et la surface traitée. Nous avons également montré que le radical OH reste présent entre deux décharges consécutives avec une légère diminution des densités mesurées en fonction du temps après la décharge.

Nos résultats ont mis en évidence l'importance des paramètres d'utilisation du jet de plasma d'hélium sur la production de OH. La densité de OH générée peut varier radicalement d'une application à l'autre en fonction des conditions d'utilisations du jet de plasma. Par exemple, dans les applications directes du jet plasma comme pour la cicatrisation de plaies, l'évolution de la cicatrisation dans le temps induit un changement de la nature de la surface. Comme l'ont montré Isbary *et al.*, la réépithélialisation intervient au fur et à mesure des traitements plasmas des plaies chroniques. Le jet plasma passe donc d'une interaction avec la chair à vif des plaies à une interaction avec la peau des patients. Nos résultats ont montré que la densité de OH varie en fonction de la nature de la surface traitée. Il est donc nécessaire d'adapter les paramètres du jet durant le traitement afin d'assurer une dose d'espèces réactives constantes.

Chapitre 5
Analyse des concentrations
d'espèces réactives à longue durée
de vie dans l'eau activée par
plasma

Nous avons vu dans le chapitre 1 que de nombreuses applications des jets de **plasma impliquent la génération d'espèces actives à longue durée de vie dans de l'eau exposée au plasma, aussi appelée PAW pour Plasma Activated Water. L'eau activée est notamment largement utilisée en plasma agriculture où des espèces telles que les nitrites NO_2^- et les nitrates NO_3^- présentes dans l'eau activée jouent un rôle majeur dans l'amélioration du taux de germination des graines** [88], [95], [128], [205], [206]. La **génération du peroxyde d'hydrogène H_2O_2** , connu pour ses propriétés germinicides et comme molécule de signalisation dans les processus redox en biologie, peut également favoriser la croissance des plantes et **peut permettre la dépollution de l'eau** par traitement plasma [90], [92], [207], [208].

Dans les chapitres précédents, nous avons mis en évidence la capacité du jet de plasma **d'hélium à générer différentes espèces actives** en phase gazeuse, telles que des espèces excitées et des **espèces radicalaires de l'oxygène, ainsi que l'influence de différents paramètres** sur la production de ces espèces. Dans ce chapitre, on étudie la production **d'espèces à longue durée de vie dans l'eau** ultrapure traitée par le jet de plasma d'hélium. L'eau ultrapure étant un milieu simple, nous pouvons supposer que les modifications apportées au liquide et les concentrations d'espèces mesurées sont **issues de l'interaction directe avec le jet de plasma.**

Dans ce chapitre, nous présenterons d'abord l'influence du jet de plasma sur la modification du pH et de la conductivité électrique **de l'eau ultrapure traitée.** Les concentrations de peroxydes **d'hydrogène H_2O_2** , de nitrites NO_2^- et de nitrates NO_3^- seront mesurées pour différents paramètres opératoires du jet de plasma. Pour tous les **résultats qui suivent, le volume d'eau traité par mesure est fixé à 30 mL.** Toutes les **mesures (concentration d'espèces, de pH et de conductivité électrique) sont effectuées** immédiatement après le traitement par jet de plasma. Chaque mesure est réalisée en **triplicats afin d'estimer l'incertitude de mesure.**

5.1 Evolution des caractéristiques de l'eau ultrapure traitée par jet de plasma

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'étude des caractéristiques de l'eau ultrapure traitée afin d'observer l'influence de l'exposition au jet de plasma sur la phase liquide.

5.1.1 Evolution de la conductivité électrique

La Figure 5.1 **montre l'évolution de la conductivité électrique de l'eau ultrapure**, dont les caractéristiques électriques sont données dans le chapitre 2 partie 2.1.3, en fonction du temps de traitement avec et sans masse. Les paramètres du jet pour le traitement **de l'eau** sont les suivants ; **Distance entre la surface et le tube 20 mm. Flux d'hélium 3 L.min⁻¹. Amplitude de l'impulsion de tension = 10 kV, fréquence = 10 kHz et durée d'impulsion = 1 μ s.** La conductivité électrique croit en fonction du temps de traitement **de manière linéaire. La mise à la masse de l'eau ultrapure pendant le traitement par jet de plasma conduit à une plus grande conductivité électrique de l'eau traitée.**

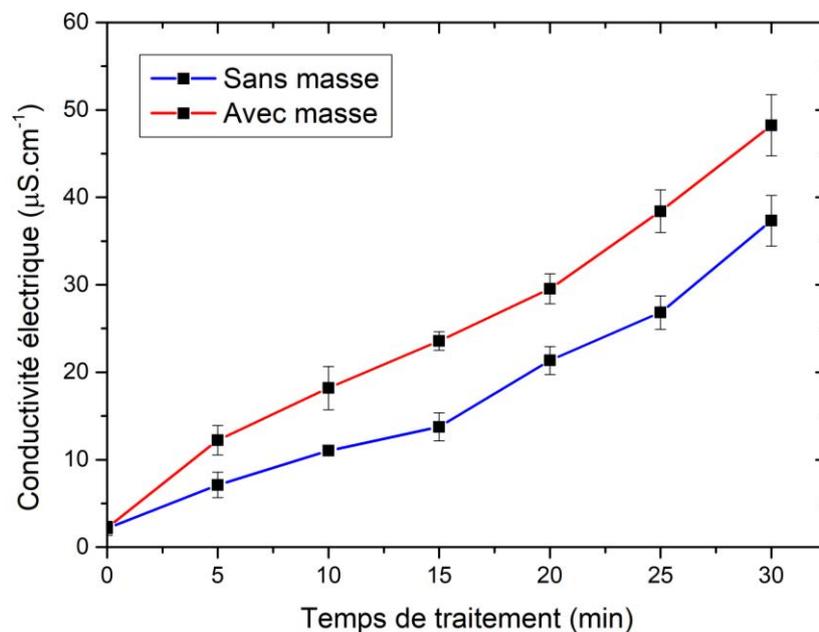


Figure 5.1 : Evolution de la conductivité électrique de l'eau ultrapure avec et sans masse en fonction du temps de traitement. Volume d'eau traité 30 mL. Distance entre la surface et le tube 20 mm. Flux d'hélium 3 L.min⁻¹. Amplitude de l'impulsion de tension = 10 kV, fréquence = 10 kHz et durée d'impulsion = 1 μs.

L'augmentation de la conductivité électrique de l'eau ultrapure est due à la génération d'espèces ionique dans l'eau pendant le traitement par jet de plasma comme par exemple le $N_2^+(B^2\Sigma_u^+) \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ observé à 391,4 nm (cf. chapitre 3 partie 3.4). Plus le temps de traitement augmente, plus la concentration des ions augmente et donc la conductivité de l'eau.

5.1.2 Evolution du pH

La Figure 5.2 montre l'évolution du pH de l'eau ultrapure en fonction du temps de traitement par le jet de plasma. Le traitement a été effectué avec et sans masse. Dans les deux cas, nous pouvons voir que le traitement par jet de plasma induit une **acidification** de l'eau ultrapure en fonction du temps de traitement.

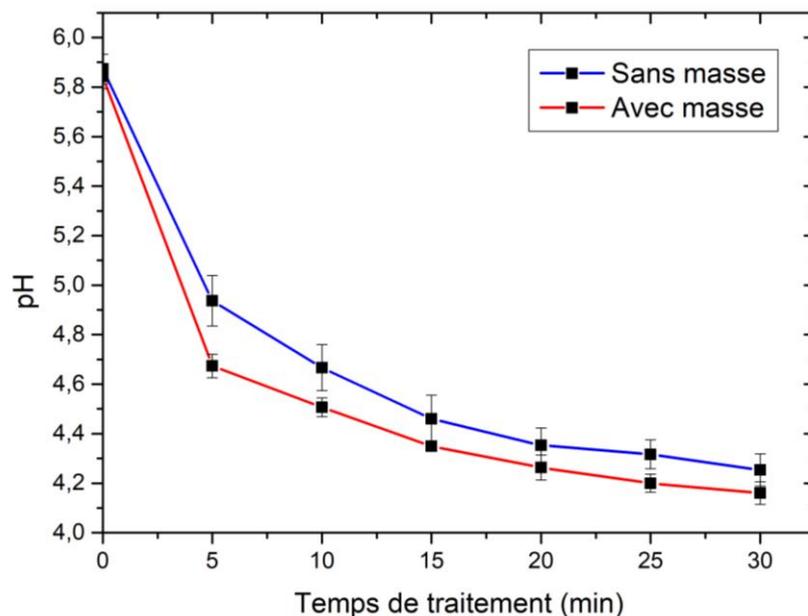


Figure 5.2 : Evolution du pH de l'eau ultrapure avec et sans masse en fonction du temps de traitement. Volume d'eau traité 30 mL Distance entre la surface et le tube 20 mm. Flux d'hélium 3 L.min⁻¹. Amplitude de l'impulsion de tension = 10 kV, fréquence = 10 kHz et durée d'impulsion = 1 μ s.

Dès 5 minutes de traitement, le pH de l'eau diminue brusquement et commence à se stabiliser autour de 4,3 après 20 min de traitement. La mise à la masse de l'eau entraîne une acidification plus forte de l'eau par le traitement plasma les premières 5 minutes. Cet écart se réduit quand on augmente la durée du traitement. Ceci est confirmé par les travaux de Ma *et al.* [209]. Leurs travaux ont montré que le pH diminue rapidement durant la phase initiale du traitement de l'eau par jet de plasma puis atteint un palier à partir d'un certain temps de traitement. Selon Oehmigen *et al.*, l'acidification de l'eau traitée est causée par la génération de peroxyde d'hydrogène, d'acide nitrique et d'acide peroxy-nitrique lors du traitement plasma [210].

5.2 Concentrations d'espèces réactives à longue durée de vie

Au moyen d'un spectrophotomètre, les concentrations d'espèces réactives à longue durée de vie générées dans l'eau ultrapure par le traitement plasma ont été mesurés. Les concentrations d'espèces sont obtenues par mesure d'absorbance UV des solutions traitées comme décrit dans le dispositif expérimental du chapitre 2.

5.2.1 Concentration de H_2O_2 , NO_2^- et NO_3^-

Les concentrations en H_2O_2 , NO_2^- et NO_3^- **dans l'eau ultrapure traitée par plasma** en fonction du temps de traitement sont montrées Figure 5.3.

Nous pouvons observer que les concentrations des trois espèces étudiées augmentent avec le temps de traitement. La concentration en H_2O_2 augmente linéairement tandis que la concentration en NO_2^- atteint un plateau à partir de 20 minutes de traitement. La concentration en NO_3^- **dans l'eau traitée est particulièrement importante et atteint** 9 mg.L^{-1} après 30 minutes de traitement. Les tendances des courbes de concentration présentées sont en bonne adéquation avec les résultats obtenus par Kutasi *et al.* pour un jet de plasma alimenté avec une tension sinusoïdale à 28 kHz [211].

L'influence de la mise à la masse de l'eau ultrapure lors du traitement sur la concentration de H_2O_2 , NO_2^- et NO_3^- est montré Figure 5.4. Les courbes de concentrations obtenues sans masse sont présentes sur les graphiques pour comparaison.

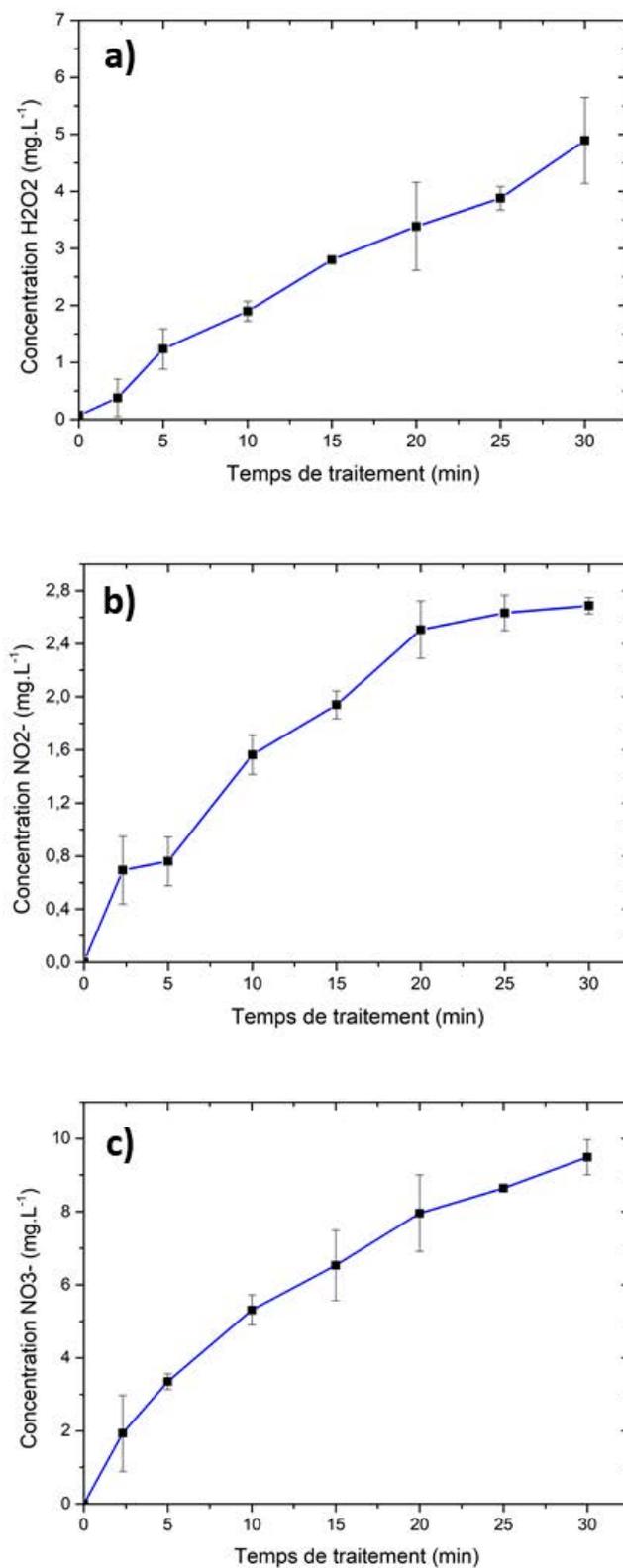


Figure 5.3 : Evolution de la concentration en H_2O_2 (a), NO_2^- (b) et NO_3^- (c) dans l'eau ultrapure sans masse en fonction du temps de traitement. Volume d'eau traité 30 mL, Distance entre la surface et le tube 20 mm. Flux d'hélium 3 L.min⁻¹. Amplitude de l'impulsion de tension = 10 kV, fréquence = 10 kHz et durée d'impulsion = 1 μs .

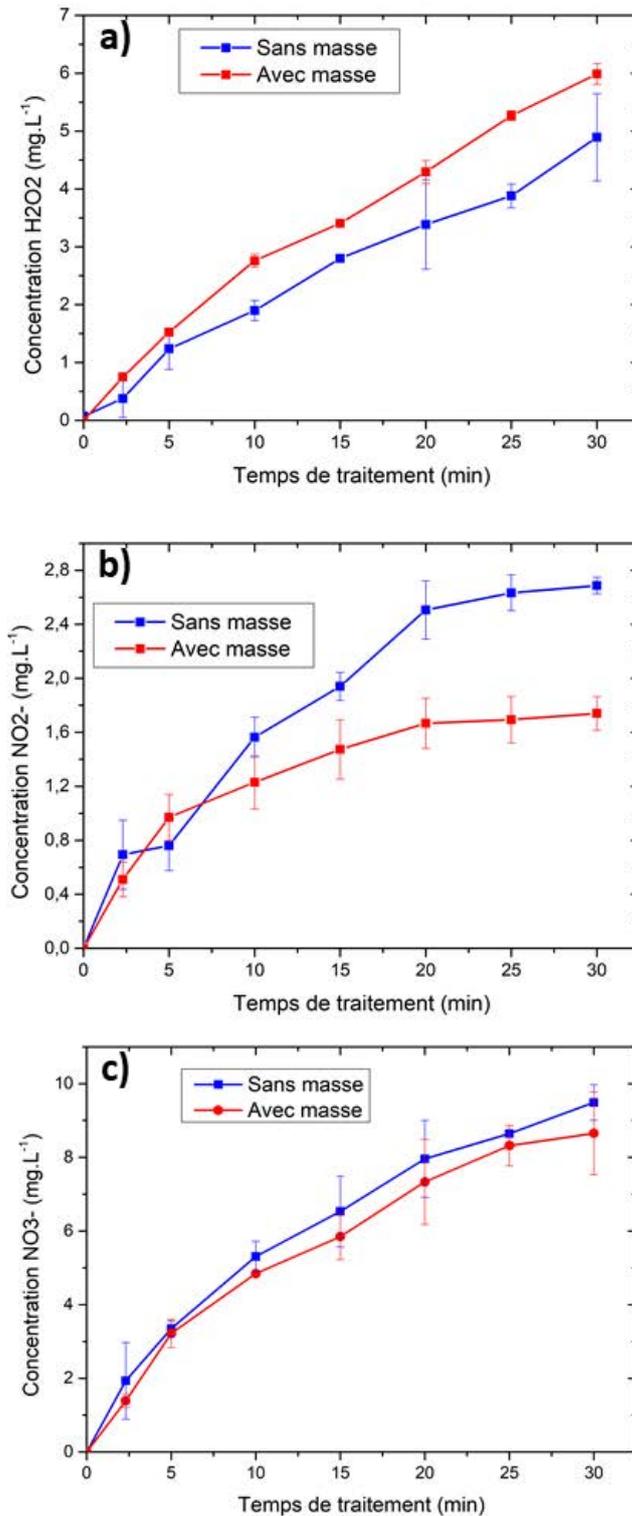


Figure 5.4 : Evolution de la concentration en H₂O₂ (a), NO₂⁻ (b) et NO₃⁻ (c) dans l'eau ultrapure avec masse en fonction du temps de traitement. Volume d'eau traité 30 mL, Distance entre la surface et le tube 20 mm. Flux d'hélium 3 L.min⁻¹. Amplitude de l'impulsion de tension = 10 kV, fréquence = 10 kHz et durée d'impulsion = 1 μs.

La mise à la masse permet **ainsi l'augmentation de la concentration de H_2O_2 dans l'eau ultrapure** traitée comme montré Figure 5.4 (a). Au contraire, la concentration de NO_2^- diminue à partir de 10 minutes de traitement **lorsque l'eau est mise à la masse et atteint un plateau** à partir de 20 minutes de traitement. En ce qui concerne la concentration en NO_3^- , la mise à la masse **de l'eau ultrapure n'entraîne aucune variation significative** de sa concentration.

La diminution du pH peut être corrélée à l'augmentation de la concentration en nitrites NO_2^- [211]–[213]. En effet, nous pouvons observer une augmentation du pH et de la concentration de NO_2^- en fonction du temps de traitement puis une stagnation de ces deux grandeurs à partir de 20 minutes de traitement. Cependant, nous pouvons **également observer que le pH de l'eau diminue légèrement lorsque l'eau est mise à la masse pendant le traitement** tandis que la concentration en NO_2^- est plus faible dans **ces conditions. Nous pouvons alors supposer que l'acidification de l'eau est également liée à la concentration de H_2O_2 présent dans l'eau ultrapure en plus grande quantité que le NO_2^- et qui peut réagir avec ce dernier pour former d'autres espèces impliquées dans des processus d'acidification de l'eau traitée.**

5.2.2 Influence du débit d'hélium et de la distance de traitement sur les concentrations de H_2O_2 , NO_2^- et NO_3^-

Dans le chapitre 3, l'impact du débit d'hélium et de la distance entre la sortie du tube du dispositif et de la surface sur les caractéristiques du jet de plasma a été étudié. Nous nous sommes donc ensuite intéressés à l'impact de ces paramètres sur les **concentrations d'espèces réactives générées dans l'eau ultrapure traitée.** Dans ces expérimentations, le temps de traitement est fixé à 10 min et l'eau ultrapure est à la masse. Ce temps d'exposition a été choisi afin de permettre la **génération de suffisamment d'espèces à longue durée de vie pour avoir une bonne** sensibilité de mesure sans que les expérimentations ne soient trop longues.

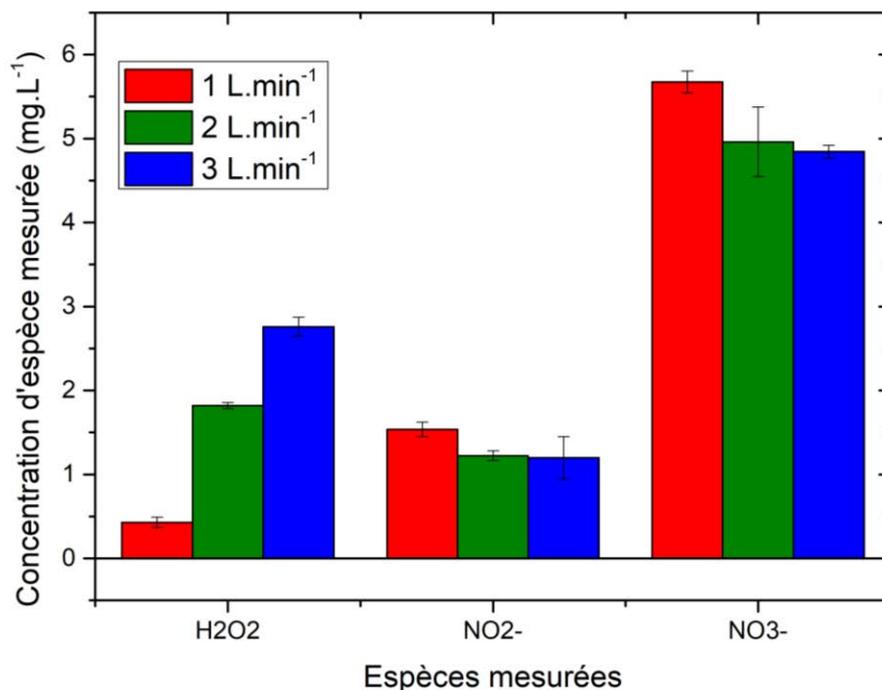


Figure 5.5 : Concentration en H₂O₂, NO₂⁻ et NO₃⁻ dans l'eau ultrapure avec masse pour différents débits d'hélium. Volume d'eau traité 30 mL Temps de traitement 10 min. Distance entre la surface et le tube 20 mm. Amplitude de l'impulsion de tension = 10 kV, fréquence = 10 kHz et durée d'impulsion = 1 μs.

D'après la Figure 5.5, la concentration en H₂O₂ est fortement influencée par le débit d'hélium utilisé lors du traitement plasma. Moins de 0,5 mg.L⁻¹ de H₂O₂ est généré pour un débit de 1 L.min⁻¹ tandis que la concentration s'élève à 2,9 mg.L⁻¹ pour un débit de 3 L.min⁻¹. Au contraire, une concentration légèrement supérieure en NO₂⁻ et NO₃⁻ est obtenue pour un débit de 1 L.min⁻¹ par rapport à la concentration obtenue pour un traitement avec un débit de 2 et 3 L.min⁻¹. Dans le cas des espèces NO₂⁻ et NO₃⁻ la différence entre les concentrations obtenues pour un débit de 2 et 3 L.min⁻¹ n'est pas significative.

L'influence de la distance entre la surface d'eau ultrapure traitée et la sortie du tube sur les concentrations d'espèces radicalaires générées est montrée Figure 5.6.

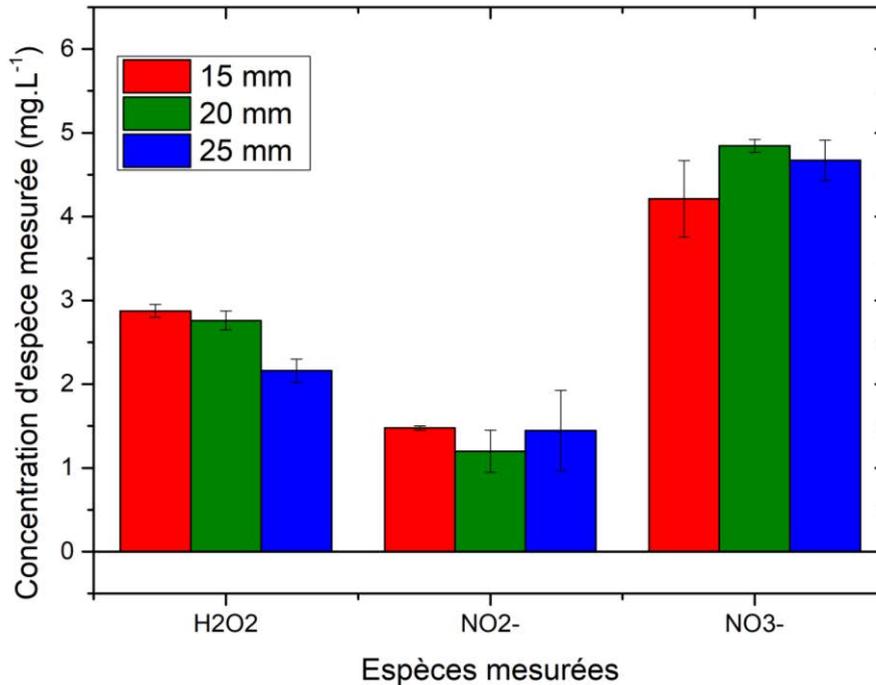


Figure 5.6 : Concentration en H₂O₂, NO₂⁻ et NO₃⁻ dans l'eau ultrapure avec masse pour différentes distances entre la surface et le tube. Volume d'eau traité 30 mL Temps de traitement 10 min. Flux d'hélium 3 L.min⁻¹. Amplitude de l'impulsion de tension = 10 kV, fréquence = 10 kHz et durée d'impulsion = 1 μs.

La concentration en H₂O₂ augmente lorsque la distance entre le tube et l'eau ultrapure diminue. D'un autre côté, nous pouvons observer que dans le cas du NO₂⁻ et NO₃⁻ la distance n'a pas d'effet significatif sur les concentrations mesurées. Ce résultat a également été observé par Kutasi *et al.* pour qui les concentrations de NO₂⁻ et NO₃⁻ dans de l'eau pure changent peu pour différentes distances de traitement avec un jet plasma kHz [211].

Dans les chapitres 3 et 4, nous avons montré que la production de OH fondamental et excité est liée à l'intensité du canal de conduction formé entre la surface et le tube diélectrique. L'intensité du canal augmente lorsque l'on diminue la distance de traitement. Au contraire, l'intensité du canal, et donc la production de OH, diminue lorsque l'on diminue le débit d'hélium. Nous pouvons donc supposer qu'une diminution du flux d'hélium entraîne une diminution de la production de H₂O₂ dans l'eau traitée tandis qu'une diminution de la distance de traitement augmente la production de H₂O₂.

Norberg *et al.* ont montré que la quantité de H_2O_2 et de OH présents dans le liquide traitée est plus importante lorsque la plume plasma touche la surface, et que **l'onde d'ionisation atteint** donc bien la surface en limitant les phénomènes de quenching durant sa propagation [214], [215]. **D'après nos résultats** du chapitre 3 partie 3.3.3, **c'est en effet** le cas lorsque la surface est suffisamment proche de la sortie du tube et **que le débit d'hélium est suffisamment important pour permettre à l'onde d'ionisation de se propager dans un canal d'hélium avec peu de pénétration d'air en son centre.** Ainsi, **une distance entre le tube et la surface réduite et un débit d'hélium important permet la formation d'un canal de conduction intense dans ces conditions, avec de fortes émissions au niveau de la surface, une densité électrique importante et la génération d'une importante concentration de H_2O_2 dans l'eau traitée comme montré dans cette partie.**

Ces résultats montrent la possibilité de générer le H_2O_2 ou les anions NO_2^- et NO_3^- **préférentiellement en fonction des paramètres du traitement dans l'eau ultrapure activée par plasma selon les applications ciblées.**

5.2.3 Influence du pourcentage d'oxygène ajouté au flux d'hélium

5.2.3.1 Densités d'espèces à longue durée de vie en fonction du pourcentage d'oxygène

Dans la littérature, il est admis que les jets de plasma sont également des sources **efficaces d'oxygène atomique et d'oxygène singulet O_2^* , d'autres espèces radicalaires de l'oxygène connues pour leurs rôles d'agent oxydant et impliquées** dans différents mécanismes de production du OH [216]–[222]. De plus, différents travaux ont pointé **l'influence que pouvait avoir les impuretés des gaz plasmagènes utilisés dans la génération de jets de plasma sur la production d'espèces radicalaires** [187], [223]–[227]. **Nous avons étudié dans cette partie l'influence de l'ajout de différents pourcentages d'oxygène dans le flux d'hélium sur les concentrations d'espèces à longue durée de vie générées dans l'eau ultrapure.**

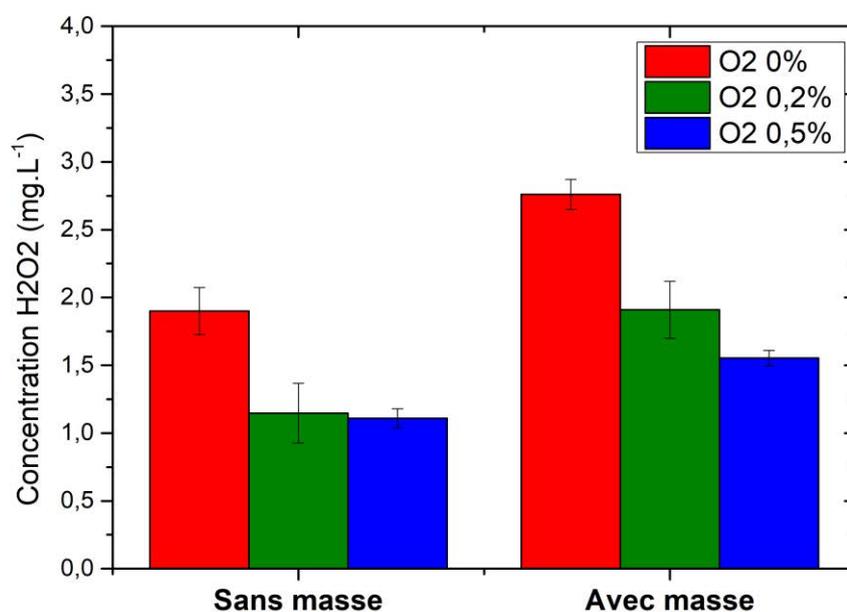


Figure 5.7 : Concentration en H_2O_2 de l'eau ultrapure traitée sans et avec masse pour différents pourcentages d'oxygène ajoutés au flux d'hélium. Volume d'eau traité 30 mL Temps de traitement 10 min. Distance entre la surface et le tube 20 mm. Flux d'hélium 3 L.min⁻¹. Amplitude de l'impulsion de tension = 10 kV, fréquence = 10 kHz et durée d'impulsion = 1 μ s.

La Figure 5.7 montre l'influence de trois différents pourcentages d'oxygène ajoutés au flux d'hélium sur les concentrations de H_2O_2 générées dans l'eau ultrapure traitée sans et avec masse. Nous pouvons voir que la concentration en H_2O_2 diminue avec l'augmentation du pourcentage d'oxygène ajouté. Comme vu dans la partie 5.2.1, la mise à la masse de l'eau ultrapure entraîne une augmentation générale de la concentration de H_2O_2 mesurée qui diminue également avec l'ajout d'oxygène dans le flux d'hélium.

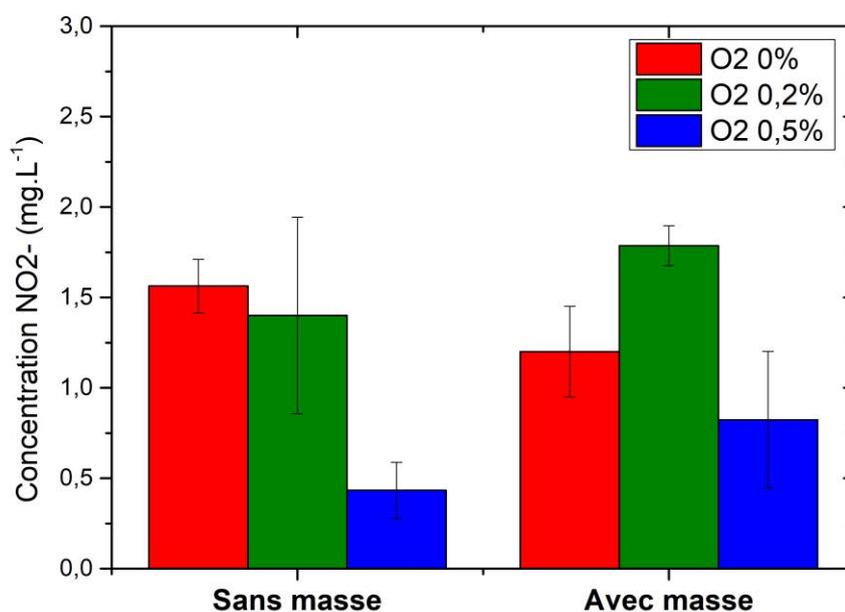


Figure 5.8 : Concentration en NO₂⁻ de l'eau ultrapure traitée sans et avec masse pour différents pourcentages d'oxygène ajoutés au flux d'hélium. Volume d'eau traité 30 mL Temps de traitement 10 min. Distance entre la surface et le tube 20 mm. Flux d'hélium 3 L.min⁻¹. Amplitude de l'impulsion de tension = 10 kV, fréquence = 10 kHz et durée d'impulsion = 1 μs.

La Figure 5.8 montre les concentrations mesurées de NO₂⁻ dans l'eau ultrapure traitée. Comme pour le H₂O₂, la concentration de NO₂⁻ diminue avec l'ajout d'oxygène, malgré une légère augmentation pour le cas avec masse avec 0,2 % d'oxygène. Cette diminution de la concentration de NO₂⁻ est particulièrement marquée à 0,5 % d'oxygène.

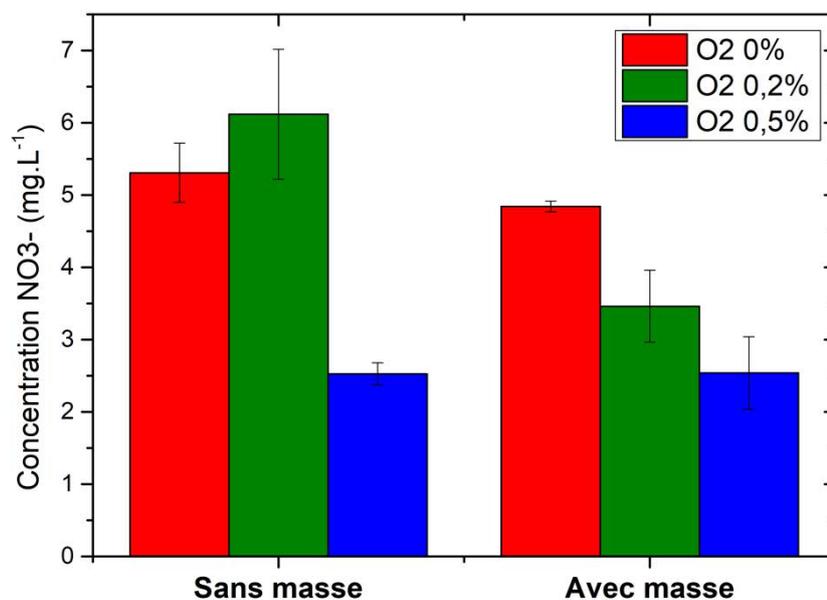


Figure 5.9 : Concentration en NO_3^- de l'eau ultrapure traitée sans et avec masse pour différents pourcentages d'oxygène ajoutés au flux d'hélium. Volume d'eau traité 30 mL Temps de traitement 10 min. Distance entre la surface et le tube 20 mm. Flux d'hélium 3 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. Amplitude de l'impulsion de tension = 10 kV, fréquence = 10 kHz et durée d'impulsion = 1 μs .

Enfin, les concentrations de NO_3^- sont montrées Figure 5.9. Comme pour les espèces précédentes, la concentration de NO_3^- dans l'eau ultrapure traitée sans et avec masse diminue avec l'ajout d'oxygène dans le flux d'hélium. En tenant compte de la marge d'erreur, la concentration de NO_3^- obtenue pour un pourcentage d'oxygène de 0,2 % dans le cas sans masse est quasiment identique rapport au cas à 0 %. La concentration en NO_3^- s'effondre pour un pourcentage de 0,5 % dans les cas sans et avec masse.

Ainsi, l'ajout de faibles pourcentages d'oxygène dans le flux d'hélium lors du traitement plasma entraîne la diminution des concentrations d'espèces réactives à longue durée de vie générées dans l'eau ultrapure. Nous pouvons émettre l'hypothèse que la diminution des concentrations d'espèces réactives à longue durée de vie peut s'expliquer par le quenching induit par l'ajout d'oxygène et la diminution de la densité électronique, et donc du précurseur OH, dans le jet de plasma.

5.2.3.2 Influence du pourcentage d'oxygène sur les caractéristiques du jet de plasma

Afin de confirmer notre hypothèse, nous avons caractérisé le jet de plasma à travers différents diagnostics déjà utilisés dans les chapitres 3 et 4 pour plusieurs pourcentages d'oxygène ajouté au flux d'hélium.

Comme le radical OH produit dans le jet de plasma est un des principaux précurseurs du H₂O₂ aqueux, nous avons suivi la densité de radicaux OH dans le jet de plasma en fonction du pourcentage d'oxygène ajouté en utilisant la PLIF comme dans le chapitre 4. Le but est de vérifier si l'ajout de faibles quantités d'oxygène au flux d'hélium peut permettre l'optimisation de la production de radicaux OH dans notre configuration.

La Figure 5.10 montre la distribution du signal de fluorescence de OH dans le jet de plasma en interaction avec une d'eau ultrapure à la masse pour différents pourcentages de O₂ ajoutés au flux d'hélium. Le débit d'hélium est fixé à 3 L.min⁻¹.

Les échelles d'intensité sont adaptées à chaque image afin d'observer au mieux la fluorescence émise en fonction du pourcentage du pourcentage d'oxygène. La variation du pourcentage d'oxygène est effectuée avec un pas de 0,1. L'intensité du signal de fluorescence collecté diminue drastiquement au fur et à mesure de l'ajout de O₂ dans le flux d'hélium. Dès l'ajout de 0,1% d'oxygène dans le flux d'hélium, l'intensité du signal de fluorescence diminue d'environ 60% et de plus de 80% pour l'ajout de 1% d'oxygène. Il est alors évident que l'ajout d'oxygène dans le flux d'hélium cause la diminution de la densité de OH généré dans le jet de plasma. Nous avons également étudié l'évolution du signal de fluorescence du OH pour des pourcentages d'oxygène plus faibles compris entre 0% et 0,1% avec un pas de 0,01. Dans ce cas nous observons également une diminution de l'intensité du signal de fluorescence en fonction du pourcentage d'oxygène injecté.

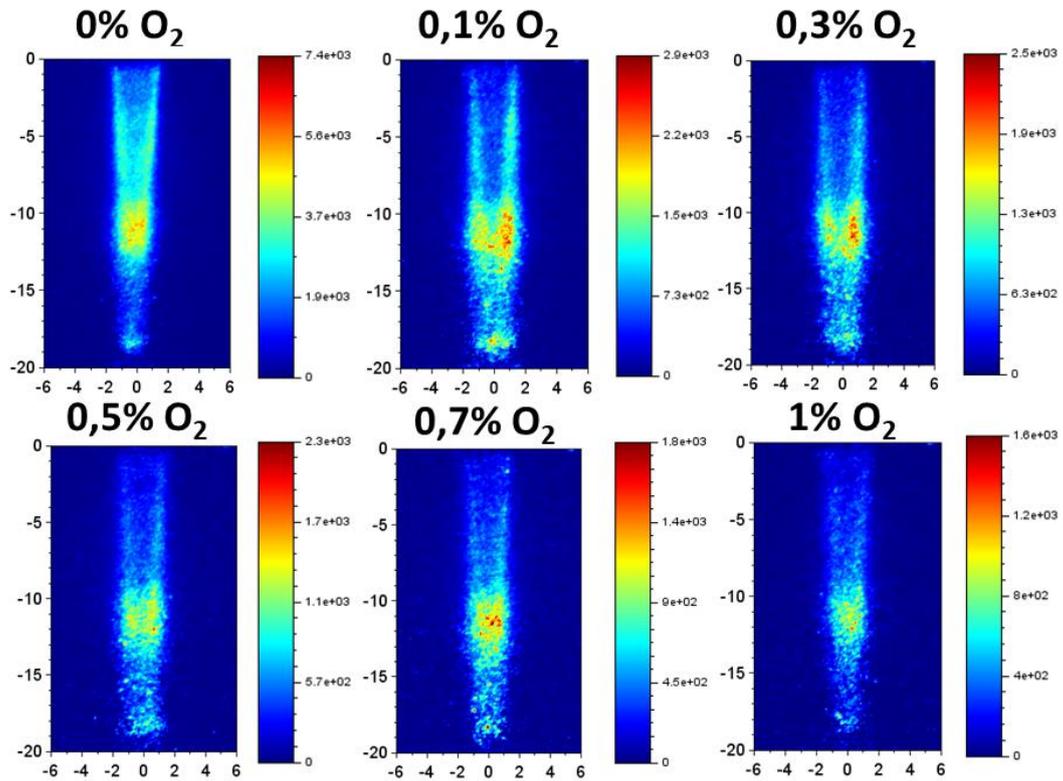


Figure 5.10 : Distribution du signal de fluorescence dans le jet de plasma en interaction avec une surface d'eau ultrapure à la masse $2\mu\text{s}$ après le début de l'impulsion de tension pour différents pourcentages d'oxygène ajoutés au flux d'hélium. Distance entre la surface et la sortie du tube : 20 mm. Flux d'hélium $3\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Amplitude de l'impulsion de tension = 10 kV, fréquence = 5 kHz et durée d'impulsion = $1\mu\text{s}$.

Nous avons ensuite réalisé des mesures d'imagerie rapide dans le domaine visible avec un dispositif identique à celui utilisé dans le chapitre 3 pour suivre la propagation de l'onde d'ionisation pour différents pourcentages d'oxygène injectés. La Figure 5.11 montre la propagation de l'onde d'ionisation dans le cas d'une surface d'eau ultrapure. La surface d'eau ultrapure est à la masse et le pourcentage d'oxygène ajouté est de 0,3%. Chaque image de la figure est obtenue avec une accumulation de 100.

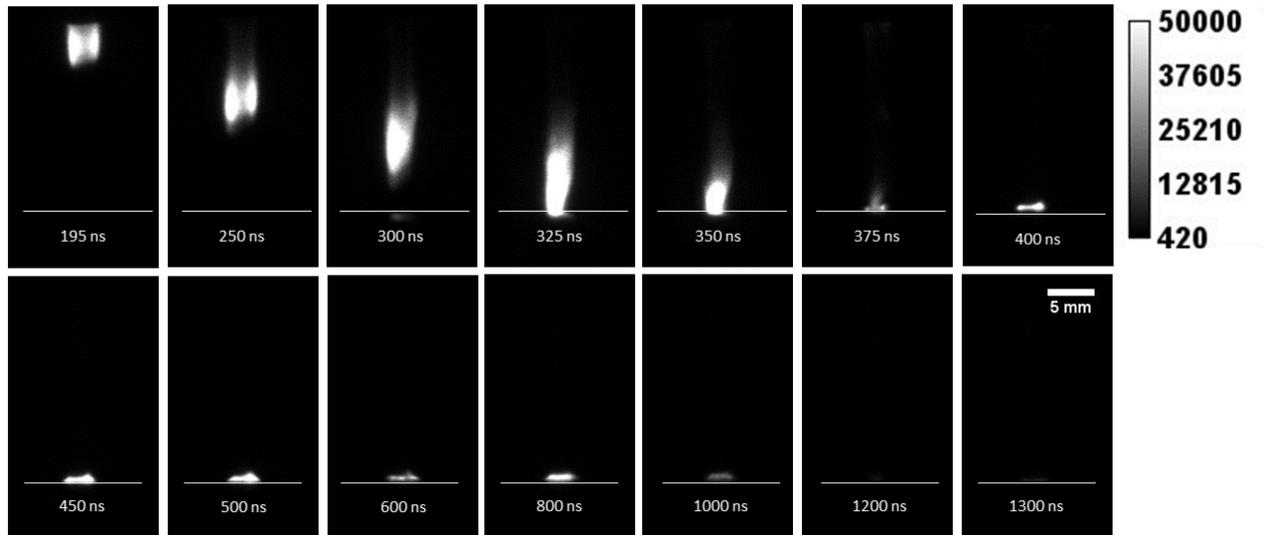


Figure 5.11 : Images ICCD du jet de plasma en interaction avec une surface d'eau ultrapure pour un pourcentage de O_2 ajouté de 0,3%. La surface est à la masse. Les intensités lumineuses sont notées en unité arbitraire. Distance entre la surface et le tube 20 mm. Flux d'hélium 3 $L.min^{-1}$. Amplitude de l'impulsion de tension = 10 kV, fréquence = 10 kHz et durée d'impulsion = 1 μs . Temps d'exposition 5 ns et accumulation 100.

Nous pouvons alors observer que l'onde d'ionisation se propage de manière instable et touche la surface d'eau ultrapure vers 325 ns au lieu de 300 ns dans le cas sans oxygène. L'ajout d'oxygène entraîne la diminution de la vitesse de l'onde d'ionisation ainsi qu'une diminution de l'intensité des émissions visibles mesurées. L'accumulation de la caméra révèle une propagation instable et moins répétable que dans le cas sans oxygène ajouté. De plus, le canal de conduction formé entre la surface d'eau ultrapure et la sortie du tube perd considérablement en intensité avec l'ajout d'oxygène et n'est pas distinguable à la sortie du tube sur les images comprises entre 350 et 1000 ns. On observe uniquement la base du canal de conduction étalée sur la surface. Ces phénomènes sont de plus en plus marqués avec l'augmentation du pourcentage d'oxygène.

La Figure 5.12 montre l'évolution du courant de décharge dans le cas de l'exposition d'une surface d'eau ultrapure à la masse pour 0 % et 0,3 % d'oxygène ajouté. Si le premier pic de courant positif est relativement peu affecté par l'ajout d'oxygène, le pic de courant négatif à la fin de l'impulsion de tension possède un pic plus faible et est retardé pour un pourcentage d'oxygène ajouté de 0,3 %.

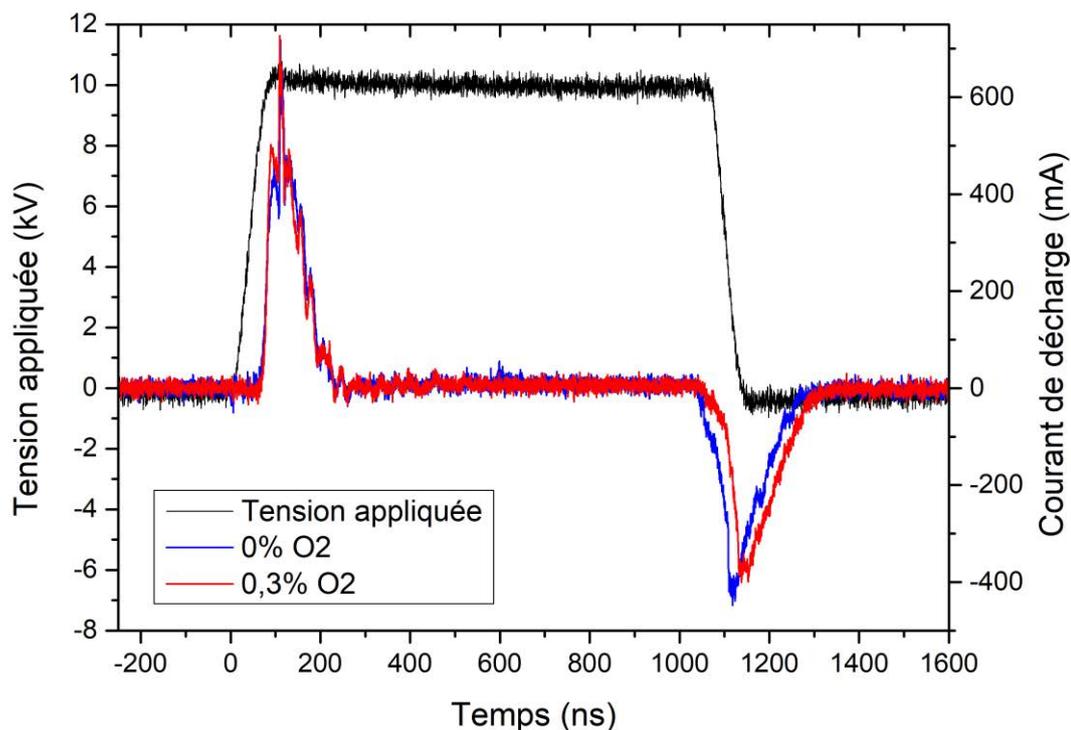


Figure 5.12 : Évolution temporelle du courant de décharge et de la tension appliquée aux électrodes du dispositif pour 0 % et 0,3 % d'oxygène ajouté lors de l'exposition d'une surface d'eau ultrapure à la masse. Flux d'hélium = 3 L.min⁻¹. Amplitude de l'impulsion de tension = 10 kV, fréquence = 10 kHz et durée d'impulsion = 1 μs.

Ceci induit une baisse de la puissance dissipée dans la décharge comme montré Figure 5.13. **La puissance moyenne dissipée diminue avec l'augmentation du pourcentage d'oxygène ajouté.**

Cette baisse de puissance peut donc expliquer la diminution de la densité de radicaux OH générés dans le jet plasma et donc de la concentration de H₂O₂ **générée dans l'eau** ultrapure exposée au jet.

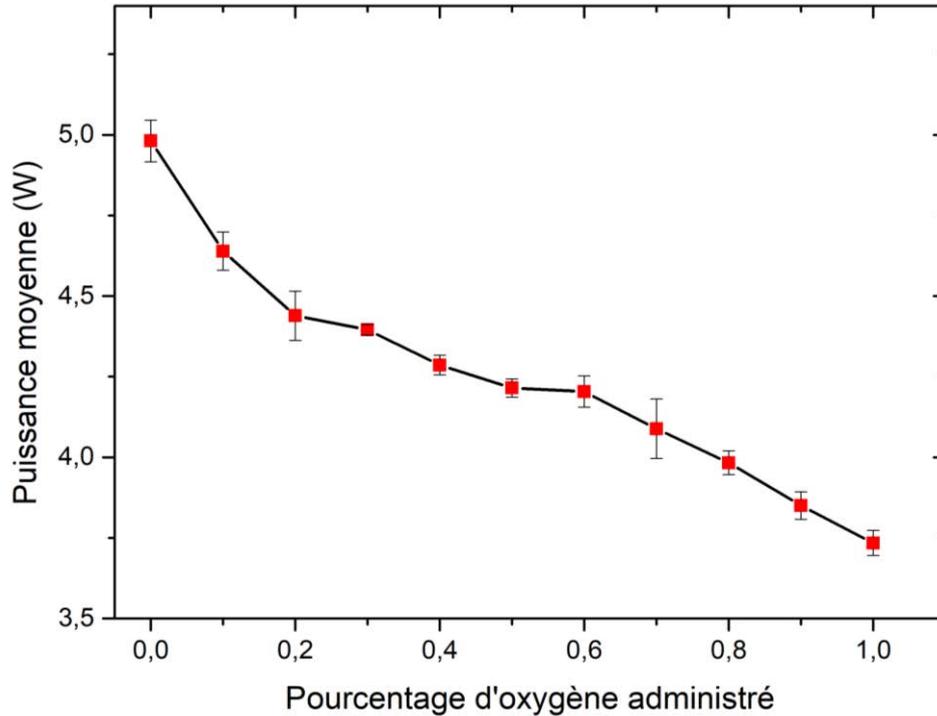


Figure 5.13 : Puissance moyenne dissipée au niveau des électrodes en fonction du pourcentage d'oxygène administré au flux d'hélium lorsque le jet plasma interagit avec une surface d'eau ultrapure à la masse. Distance entre la surface et le tube 20 mm. Flux d'hélium 3 L.min⁻¹. Amplitude de l'impulsion de tension = 10 kV, fréquence = 10 kHz et durée d'impulsion = 1 μs.

5.3 Mécanismes de production des espèces réactives à longue durée de vie dans l'eau ultrapure traitée

L'interaction entre un plasma et un milieu liquide forme un système complexe de réactions chimiques impliquant des espèces pouvant se former en phase gazeuse, en phase liquide ainsi qu'à l'interface gaz/liquide. Dans le cas d'un jet de plasma en interaction avec un liquide, des RONS sont générées en phase gazeuse et peuvent diffuser dans la phase liquide tandis des espèces chargées, excitées ainsi que des molécules dissociées, interagissent avec la surface du liquide et ne peuvent pénétrer que sur des très courtes distances dans le volume de liquide traité [228]. Afin

d'expliquer et de mettre en lien les résultats obtenus, nous nous sommes intéressés aux différentes voies de production et de pertes des espèces réactives à longue durée de vie dans l'eau ultrapure traitée par jet de plasma.

5.3.1 Peroxyde d'hydrogène (H₂O₂)

Le peroxyde d'hydrogène est une des principales espèces radicalaires de l'oxygène générées par le jet de plasma [119], [229], [230]. Il se forme dans l'eau traitée à travers deux voies de production majoritaires.

La première voie de production implique la recombinaison des radicaux •OH produit **par le plasma à l'interface gaz/liquide** à travers la réaction suivante [231]:



Une autre voie de production du H₂O₂ et étudié par Chen *et al.* **est l'électrolyse** [232]. **En effet, le traitement de l'eau par jet de plasma permet l'interaction entre les particules chargées générées dans le jet et la surface d'eau qui joue le rôle d'électrode** [228], [233], [234].

Le O₂ aqueux est produit par électrolyse et peut réagir avec les électrons pour former O₂⁻ [16]:



Le H₂O₂ aqueux est ensuite produit à travers une réaction en deux étapes impliquant O₂⁻ [232].

Ainsi, la densité de radicaux OH produits dans le jet de plasma a une influence directe sur la concentration de H₂O₂ **mesurée dans l'eau ultrapure traitée. Plus le temps de traitement est long, plus la quantité de •OH produite et se diffusant dans l'eau ultrapure est grande, ce qui explique l'augmentation linéaire de la concentration de H₂O₂**

mesurée en fonction du temps de traitement. Des résultats proches ont également été obtenus dans différents travaux expérimentaux [232], [236], [237].

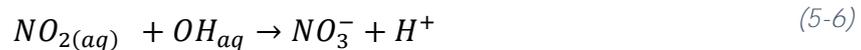
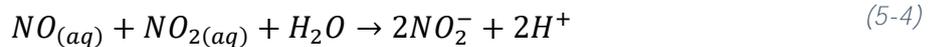
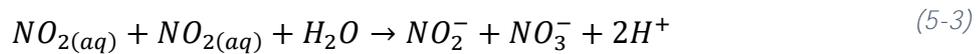
Nous avons vu dans **les chapitres 3 et 4 que les densités d'espèces actives et de OH à l'état fondamental varient selon les paramètres d'utilisation du jet et la nature de la surface traitée. Notamment dans le cas de l'eau ultrapure, la mise à la masse de l'eau, la diminution de la distance entre le tube et la surface et un flux d'hélium situé autour de 3 L.min⁻¹ permet d'obtenir une densité maximale de OH fondamental et de OH* excité par la formation d'un canal de conduction intense et d'un mélange favorable de l'air ambiant humide dans le flux d'hélium. Le gain d'intensité du canal de conduction est synonyme d'une augmentation de la densité électronique dans le jet de plasma**, ce qui peut favoriser la formation de H₂O₂ par électrolyse. Nous observons alors une bonne concordance entre ce résultat et les mesures de concentration de H₂O₂ pour ces différents paramètres. La mise à la masse entraîne une augmentation de la concentration de H₂O₂ **dans l'eau ultrapure traitée (montré Figure 5.4)**, de même que la réduction de la distance entre le tube et la surface (montré Figure 5.6). Ces résultats confirment les travaux de Kutasi *et al.* montrant que la concentration de H₂O₂ dans le liquide augmente en diminuant la distance de traitement [211].

La concentration maximale de H₂O₂ est obtenue pour un débit de 3 L.min⁻¹. Notamment, la concentration de H₂O₂ mesurée est particulièrement faible pour un débit de 1 L.min⁻¹, **ce qui s'explique par l'absence d'un canal de conduction entre le tube et la surface et une densité de OH générée très faible comme montré dans le chapitre 4.**

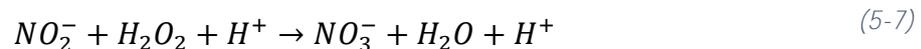
Pour ce qui est de l'influence de l'ajout de faibles pourcentages d'oxygène dans le flux d'hélium, nous avons vu que cela entraîne un canal de conduction moins intense et une densité de OH fondamental produit plus faible dans les chapitres 3 et 4. Comme le radical OH en phase gazeuse est un des principaux précurseurs du H₂O₂ aqueux, nous retrouvons une concentration de H₂O₂ **mesurée qui diminue lorsque que l'on augmente le pourcentage d'oxygène ajouté.**

5.3.2 Nitrites (NO_2^-) et nitrates (NO_3^-)

Les anions nitrite NO_2^- et nitrate NO_3^- **sont formés dans l'eau traitée par la dissolution d'oxydes nitrogène NO_x formés dans le jet de plasma par la dissociation des espèces moléculaires de l'air tel que N_2 et O_2 [231]. La dissolution des NO_x dans l'eau traitée entraîne par la suite la formation des anions nitrite NO_2^- et nitrate NO_3^- ainsi que la production d'ions H^+ responsables de l'acidification de l'eau selon les réactions suivantes [211], [238]:**



Comme observé dans nos résultats, la concentration de NO_2^- est relativement faible par rapport à la concentration de NO_3^- **dans l'eau activé. En effet, la formation de nitrates NO_3^- implique également la réaction (5-7) qui entraîne d'importantes concentrations de NO_3^- à travers la consommation de H_2O_2 :**



Lukes et al. ont démontré que l'ion NO_2^- est instable en milieu acide [231]. Comme la mise à la masse de l'eau ultrapure pendant le traitement entraîne une diminution plus importante du pH et une diminution de la concentration de NO_2^- par rapport au traitement sans masse, nous pouvons supposer l'existence de phénomènes de recombinaison du NO_2^- dans ces conditions. Parmi les voies de recombinaison connues, la formation de NO_3^- à partir du NO_2^- à travers la formation d'acide peroxy-nitrique (HO_2NO) et de peroxy-nitrite (ONOO^-) est un des principaux processus de pertes du NO_2^- [239]. Cependant dans nos résultats, la diminution de la

concentration de NO_2^- dans l'eau traitée avec masse ne s'accompagne pas d'une augmentation de la concentration de NO_3^- mesurée. Néanmoins ces résultats doivent être mis en perspective par rapport aux ordres de grandeurs des concentrations mesurées qui sont de $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ pour le NO_2^- et de $8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ pour le NO_3^- après 20 minutes de traitement. Ainsi l'impact de certains paramètres sur la variation de la concentration de NO_2^- est plus marquée que pour le NO_3^- .

La variation de la distance entre la surface et le tube et du flux d'hélium ont montré de faibles variations des concentrations de NO_2^- et NO_3^- mesurées tandis que la concentration de H_2O_2 est fortement affectée. Kutasi *et al.* ont observé une faible variation des densités de NO_2^- et NO_3^- générées dans l'eau pour différentes distances de traitement [211]. Wang *et al.* ont eux montré pour un dispositif DBD que la concentration de H_2O_2 augmente avec le débit de gaz tandis que les concentrations de NO_2^- et NO_3^- augmentent à bas débit puis diminuent à partir d'un certain débit autour d'une valeur moyenne [240]. Ainsi, nous pouvons supposer que la formation du NO est moins affectée par la variation de la distance de traitement et du débit d'hélium alors que les densités du OH fondamental et excité diminuent en augmentant le débit et la distance (comme montré dans les chapitres 3 et 4) et mène donc à de plus faibles concentrations de H_2O_2 . Nous avons observé une diminution générale des concentrations mesurées de NO_2^- et NO_3^- avec l'ajout de pourcentages d'oxygène dans le flux d'hélium. Comme pour la formation de H_2O_2 , le quenching induit par l'oxygène et la baisse d'intensité du canal de conduction peut entraîner la diminution de la génération des précurseurs du NO_2^- dans la phase gazeuse tel que le NO. Ainsi, nous observons une diminution des concentrations de NO_2^- et NO_3^- dans l'eau ultrapure traitée par rapport au cas sans oxygène.

Afin de poursuivre l'analyse de ces résultats, les mécanismes de pertes du NO_2^- en phase liquide doivent donc être explorés à travers la mesure de concentration d'autres espèces pouvant être impliquées dans ces processus, notamment les espèces à courte durée de vie. De plus, un suivi des densités de NO, de HNO_2 et HNO_3 générée dans le jet de plasma, qui comptent parmi les principaux précurseurs de NO_2^- et NO_3^- dans l'eau activée, pour différents paramètres d'utilisation pourrait permettre de mieux comprendre l'influence des paramètres sur les concentrations de mesurées de $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$ dans l'eau traitée. Le NO est une espèce moléculaire dont la densité peut également être aussi déterminée par LIF comme pour le OH [241].

5.4 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, la quantification d'espèces à longue durée de vie telles que le peroxyde d'hydrogène et les anions nitrites/nitrates générées dans de l'eau ultrapure activée par plasma a été effectuée. Nous avons supposé que les modifications apportées à l'eau ultrapure et les concentrations d'espèces mesurées sont directement issues de la diffusion d'espèces réactives de la phase gazeuse dans le liquide traité. Gorbanev *et al.* ont en effet démontré que la majorité des espèces se forment dans la phase gazeuse du jet lors du traitement d'une surface liquide [242].

Après avoir constaté une diminution du pH et une augmentation de la conductivité électrique, les concentrations de ces espèces dans l'eau traitée ont été étudiées en fonction du temps de traitement. L'étude de différents paramètres sur la production de ces espèces dans l'eau activée a révélé la possibilité de former le peroxyde d'hydrogène et les anions nitrites/nitrates de manière préférentielle selon les applications visées. La mise à la masse de l'eau ultrapure pendant le traitement induit la formation d'une plus grande quantité de H_2O_2 et la diminution de la concentration en NO_2^- . Le traitement de l'eau ultrapure avec un faible débit d'hélium et une distance entre la surface et le tube importante permet de limiter la génération de H_2O_2 dans l'eau traité tout en préservant la génération des anions NO_2^-/NO_3^- . Enfin, nous avons vu que l'ajout de faibles pourcentages d'oxygène dans le flux d'hélium mène à une diminution des concentrations mesurées pour les trois espèces. En effet, le quenching induit par l'oxygène entraîne une baisse de la densité électronique du jet de plasma et l'établissement d'un canal de conduction peu intense après impact de l'onde d'ionisation sur la surface. Ainsi l'intensité du canal de conduction, qui dépend fortement de ces derniers paramètres, permet d'influer sur la quantité de H_2O_2 générée sans modifier significativement les concentrations de NO_2^- et NO_3^- .

Conclusions et Perspectives

Le travail mené dans cette thèse a porté sur la caractérisation d'un jet de plasma froid d'hélium à la pression atmosphérique en se rapprochant des conditions réelles d'utilisation du jet. L'influence des surfaces en interaction avec le jet de plasma et des paramètres opératoires du jet sur la dynamique des ondes d'ionisation et la production d'espèces actives ont été étudiées afin d'optimiser les traitements par jet de plasma. Les surfaces utilisées dans ce travail sont : une surface diélectrique ($\epsilon_r = 5$, $\sigma = 1 \times 10^{-13} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$), une surface métallique ($\epsilon_r = \infty$, $\sigma = 1 \times 10^6 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$) et une surface d'eau ultrapure ($\epsilon_r = 80$, $\sigma = 5,5 \times 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$).

Nous avons tout d'abord mis en évidence la génération de deux décharges par impulsion de tension au moyen de mesures électriques et d'imagerie rapide. La première décharge génère une onde d'ionisation qui se développe dans l'espace inter-électrode dans le tube de quartz du dispositif. L'onde d'ionisation se propage ensuite le long des parois du tube de quartz puis dans l'air ambiant en suivant le canal d'hélium à la sortie du tube. La première décharge est responsable d'environ 90% de la puissance totale dissipée tandis que la seconde décharge ne contribue qu'à hauteur de 10 %, indépendamment de la surface traitée. Nous avons montré que l'intensité et la vitesse de propagation de l'onde d'ionisation augmente avec la tension appliquée aux électrodes. Ainsi l'intensité du champ électrique dans l'espace inter-électrode est un paramètre important régissant le développement de l'onde d'ionisation.

La distribution du flux d'hélium à la sortie du tube pour différents paramètres d'utilisation et différentes surfaces traitées a été visualisée par imagerie Schlieren. Nous avons mis en évidence l'accélération du flux d'hélium et la formation de turbulence en présence de la décharge. L'effet canalisateur de la décharge sur le flux d'hélium a été montré lorsque l'allumage de la décharge permet le contact du flux d'hélium avec la surface dans certaines conditions. Nous avons observé l'étalement du flux d'hélium sur les surfaces en interactions avec le jet de plasma et l'influence de différents paramètres tel que la mise à la masse de la surface, la distance entre la sortie du tube et le flux d'hélium utilisé. La nature électrique de la force exercée par le jet de plasma sur le flux d'hélium a été mise en évidence. Les ions générés dans le jet de plasma et présents dans le canal d'hélium contrebalancent la force de flottabilité de l'hélium sous l'effet du champ électrique du plasma. La dérive des ions dans le champ électrique génère un vent ionique permettant l'accélération du flux d'hélium et améliorant ainsi son étalement sur les surfaces traitées.

L'interaction entre l'onde d'ionisation et les différentes surfaces a été observée après impact par imagerie rapide et trois comportements distincts ont été observés en fonction de la nature de la surface exposée au jet de plasma :

- Pour une surface diélectrique avec une faible permittivité relative, la surface se **charge et l'onde d'ionisation forme une onde de surface maintenue par un champ électrique horizontal généré par l'accumulation de charges sur le diélectrique. L'onde d'ionisation de surface se propage ainsi radialement autour de la zone d'impact.**
- Pour une surface possédant une forte permittivité relative, la surface ne peut se **charger et l'onde d'ionisation de surface n'est pas générée. L'établissement d'un canal de conduction entre la surface et le tube de quartz est observé. En effet, le champ électrique entre la tête de l'onde d'ionisation et la surface devient suffisamment important pour entraîner un réamorçage de la décharge dans le canal ionisé laissé dans le passage de l'onde d'ionisation. La formation du canal de conduction entraîne une forte augmentation des émissions visibles du jet de plasma.**
- Dans le cas de l'eau ultrapure, nous observons un comportement hybride : un réamorçage de la décharge et l'établissement d'un canal de conduction à lieu **simultanément avec l'étalement de l'onde d'ionisation sur la surface. En effet, l'eau ultrapure possède une permittivité relative intermédiaire et combine donc ces deux phénomènes.**

Nous avons mis en évidence que la formation du canal de conduction et de l'onde d'ionisation de surface est fortement influencée par les paramètres opératoires du jet de plasma. Une faible distance de traitement, un débit d'hélium proche de $3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ et la mise à la masse des surfaces permet **d'obtenir un canal de conduction/onde d'ionisation de surface plus intense.**

Les principales espèces excitées produites par le jet de plasma (OH^* , N_2^* , N_2^+ , He^* et O^*) ont été identifiées par spectroscopie d'émission. Nous avons par la suite observé la distribution et l'intensité des émissions de ces différentes espèces en fonction de la surface traitée et des paramètres utilisés au moyen de mesures d'imagerie rapide filtrées en longueur d'onde. Nous avons vu que les espèces sont générées dans le passage de l'onde d'ionisation et dans le canal ionisé laissé sur son passage. Ainsi, dans le cas d'une surface diélectrique, les émissions s'étalent sur la surface tandis que la

présence d'un canal de conduction entraîne une forte augmentation de l'intensité des émissions. L'inversion d'Abel sur les images obtenues nous a permis de mettre en évidence la distribution annulaire des espèces excités à la sortie du tube.

Afin d'observer et de quantifier la production des radicaux OH à l'état fondamental produits par le jet de plasma, des mesures de Fluorescence Induite par Laser (LIF) ont été effectuées lors de l'interaction du jet avec les différentes surfaces. Le radical OH est généré dans le canal ionisé laissé après le passage de l'onde d'ionisation et confiné dans le canal d'hélium. Nous avons vu que la présence d'une surface entraîne une forte augmentation de la densité de radicaux OH générés dans le jet de plasma. Comme pour les espèces excités, nous avons constaté que les radicaux OH s'étalent sur une surface diélectrique et sont formés en plus grande quantité pour une surface conductrice du fait de la présence d'un canal de conduction. Ainsi la densité de OH générée augmente avec la permittivité relative de la surface en contact avec le jet plasma. D'après la distribution des radicaux OH, nous avons montré qu'ils se forment dans les régions où l'hélium et l'air ambiant humide se mélange. Ainsi, la distribution du OH présente une forme annulaire à la sortie du tube et est maximale dans les zones présentant un ratio hélium/air favorable à la génération du OH. L'influence des paramètres opératoires du jet de plasma sur la production des radicaux OH a été étudiée par Fluorescence Planaire Induite par Laser (PLIF). L'augmentation de la tension appliquée, jusqu'à 10 kV, induit l'augmentation de la densité de radicaux OH générés. Nous avons montré que la densité maximale de radicaux OH est obtenue dans le cas d'une surface conductrice à la masse pour un débit d'hélium proche de 3 L.min⁻¹.

Après avoir caractérisé le jet de plasma d'hélium, notamment lors de l'interaction avec une surface d'eau pure, nous nous sommes intéressés à l'évolution des concentrations d'espèces réactives à longue durée de vie générées dans l'eau ultrapure après traitement par jet de plasma. On constate une diminution du pH et une augmentation de la conductivité électrique de l'eau ultrapure traitée. Les concentrations des espèces réactives à longue durée de vie telles que H₂O₂, NO₂⁻ et NO₃⁻ augmentent avec le temps de traitement. Nous avons mis en évidence qu'en fonction des paramètres opératoires du jet, il est possible de former le H₂O₂ ou le NO₂⁻/ NO₃⁻ dans l'eau ultrapure de manière préférentielle.

L'influence de différents pourcentages d'oxygène ajoutés au flux d'hélium a été étudié. Les densités d'espèces réactives à longue durée de vie générées dans l'eau ultrapure traitée diminuent avec l'augmentation du pourcentage d'oxygène ajouté. Nous avons constaté que l'ajout d'oxygène dans le flux d'hélium entraîne une baisse de vitesse et d'intensité de l'onde d'ionisation ainsi qu'une diminution de la densité de radicaux OH dans le jet de plasma. Ces résultats s'expliquent par l'accroissement du phénomène de quenching induit par l'électronégativité de l'oxygène.

Nos résultats ont mis en évidence l'influence de la nature de trois surfaces traitées et de différents paramètres sur les caractéristiques du jet de plasma d'hélium. Afin de compléter cette étude, il serait intéressant de caractériser le jet de plasma d'hélium en interaction avec des surfaces plus complexes et plus proches des types de surfaces traitées dans certaines applications tel que des échantillons ou modèles de peaux humaines ou certains milieux de cultures utilisés pour le traitement de modèles de tumeur 3D.

Il serait également intéressant de poursuivre les mesures de densités d'espèces réactives par LIF en étudiant d'autres espèces générées par le jet de plasma. Parmi ces espèces, les densités de monoxyde d'azote NO produites par le jet, qui à l'instar du radical hydroxyle OH joue un rôle majeur dans de nombreux mécanismes biologiques, peuvent être mesurées. De même, l'oxygène atomique O est une espèce hautement réactive pouvant être suivi par TALIF.

Enfin, dans le contexte actuel, la raréfaction de l'hélium et l'augmentation de son prix pourrait être un frein au développement de jets de plasma d'hélium dans le futur. Il est alors essentiel de développer et d'optimiser des jets de plasma fonctionnement avec d'autres types de gaz, tel que l'argon et l'azote, tout en conservant les propriétés des jets de plasma d'hélium.

Annexe A

A.1 Diagnostiques électriques du jet de plasma

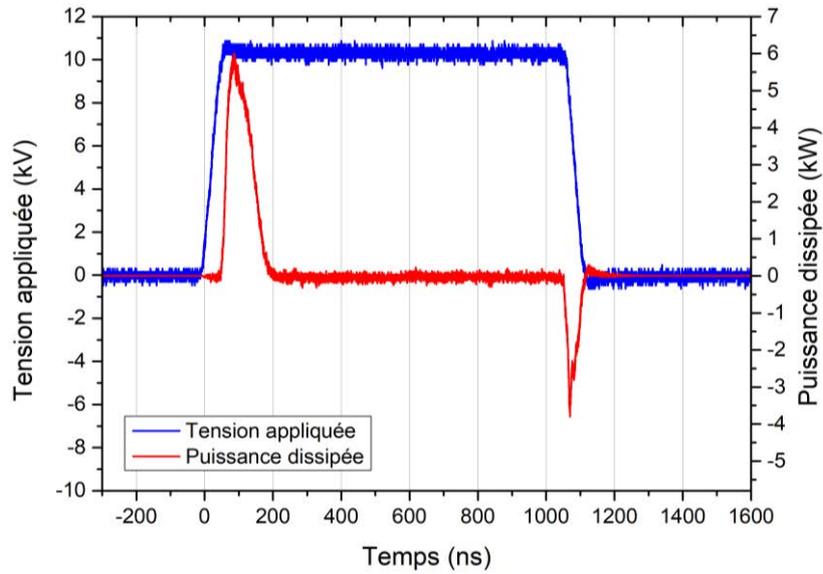


Figure A.1 : Évolution temporelle de la puissance fournie et de la tension appliquée aux électrodes du dispositif. Jet plasma en configuration jet libre. Flux d'hélium = 3 L.min⁻¹. Amplitude de l'impulsion de tension = 10 kV, fréquence = 10 kHz et durée d'impulsion = 1 μ s.

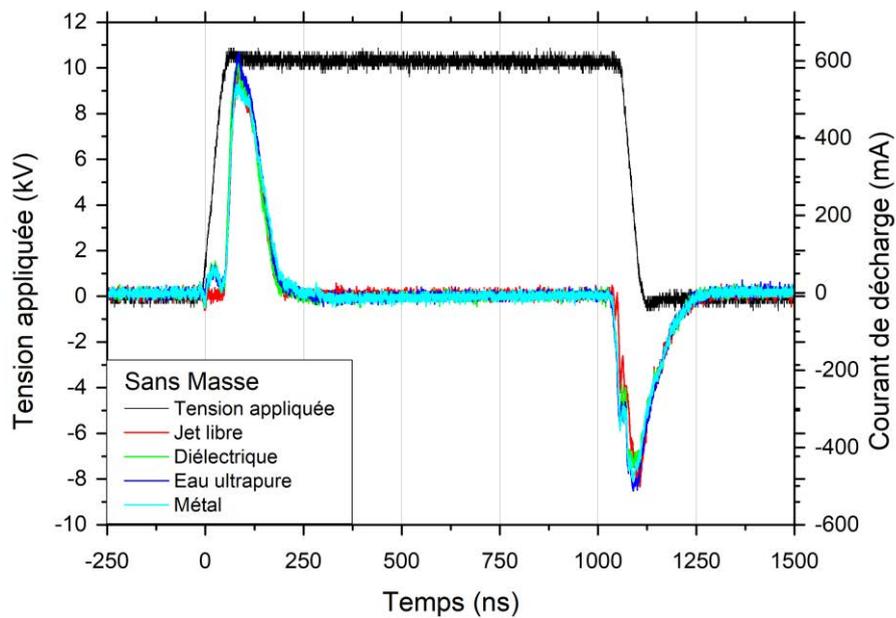


Figure A.2 : Évolution temporelle du courant de décharge et de la tension appliquée aux électrodes du dispositif en jet libre et pour une surface diélectrique, une surface d'eau pure et une surface métallique. Les surfaces sont à un potentiel flottant. Distance entre les surfaces et la sortie du tube : 20 mm. Flux d'hélium = 3 L.min⁻¹. Amplitude de l'impulsion de tension = 10 kV, fréquence = 10 kHz et durée d'impulsion = 1 μ s.

A.2 Distribution et modification du flux d'hélium

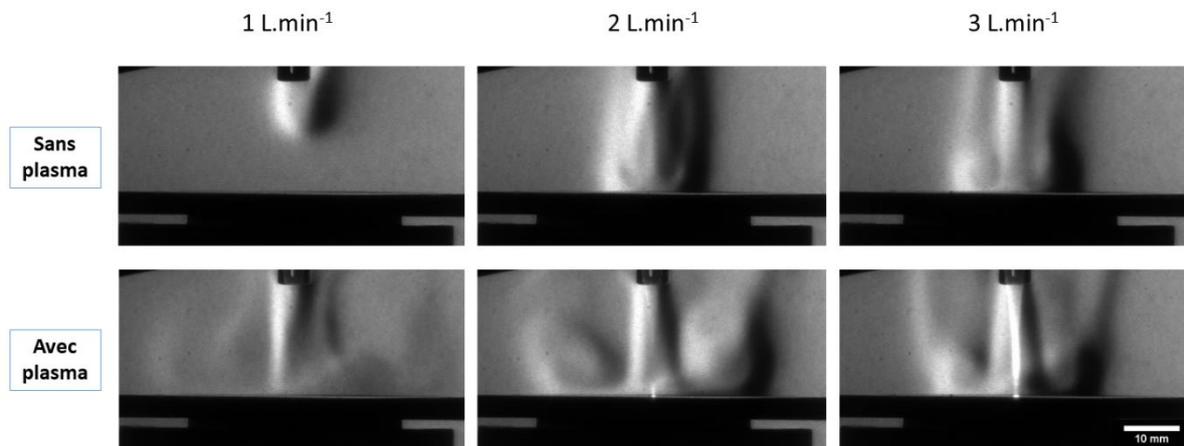


Figure A.3 : Images Schlieren du jet de plasma en interaction une surface métallique pour différents débits d'hélium avec et sans plasma. La surface est à la masse. Distance entre la surface et le tube : 20 mm. Amplitude de l'impulsion de tension = 10 kV, fréquence = 10 kHz et durée d'impulsion = 1 μ s.

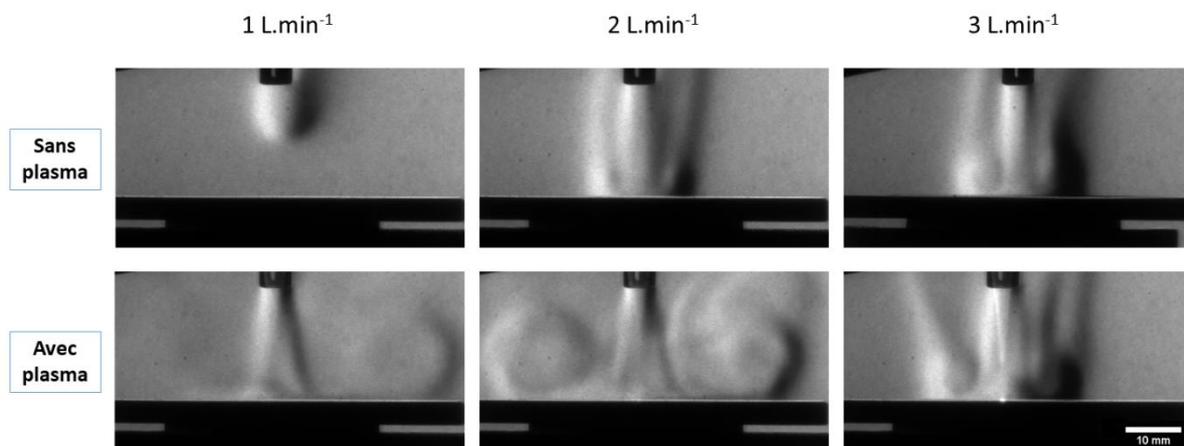


Figure A.4 : Images Schlieren du jet de plasma en interaction une surface métallique pour différents débits d'hélium avec et sans plasma. La surface est à un potentiel flottant. Distance entre la surface et le tube : 20 mm. Amplitude de l'impulsion de tension = 10 kV, fréquence = 10 kHz et durée d'impulsion = 1 μ s.

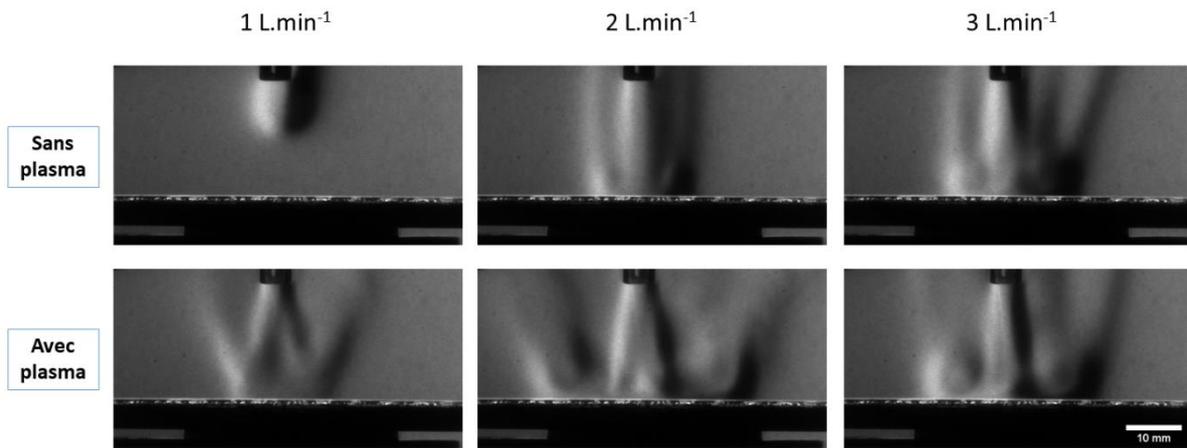


Figure A.5 : Images Schlieren du jet de plasma en interaction une surface diélectrique pour différents débits d'hélium avec et sans plasma. La surface est à la masse. Distance entre la surface et le tube : 20 mm. Amplitude de l'impulsion de tension = 10 kV, fréquence = 10 kHz et durée d'impulsion = 1 μ s.

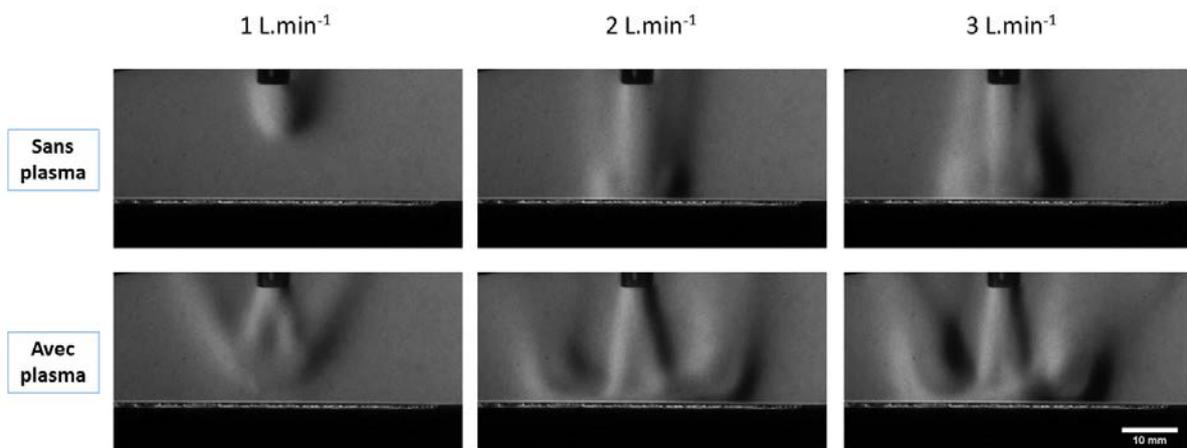


Figure A.6 : Images Schlieren du jet de plasma en interaction une surface métallique pour différents débits d'hélium avec et sans plasma. La surface est à la masse. Distance entre la surface et le tube : 20 mm. Amplitude de l'impulsion de tension = 10 kV, fréquence = 10 kHz et durée d'impulsion = 1 μ s.

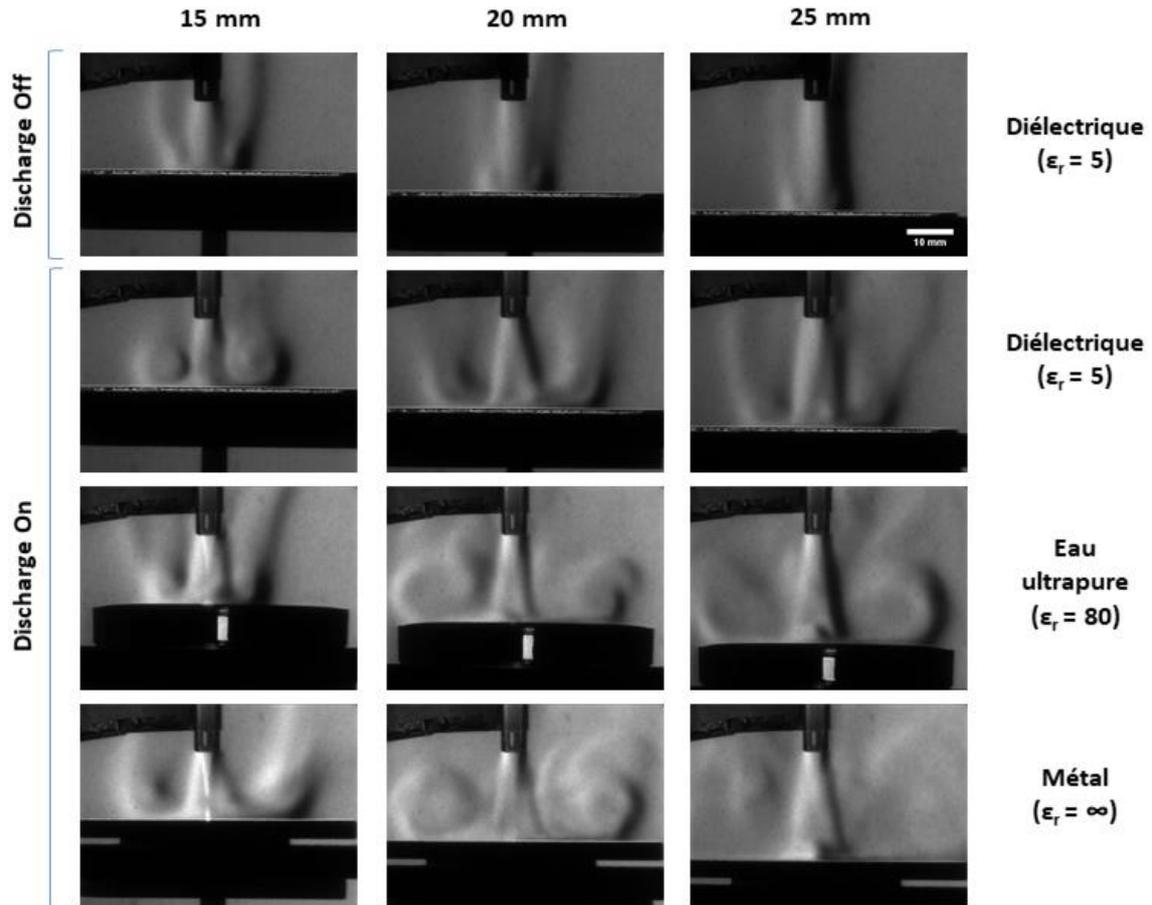


Figure A.7 : Images Schlieren du jet de plasma en interaction une surface diélectrique, une surface d'eau pure et une surface métallique pour différentes distances entre la surface et la sortie du tube avec et sans plasma. Les surfaces sont à un potentiel flottant. Flux d'hélium 2 L.min^{-1} . Amplitude de l'impulsion de tension = 10 kV , fréquence = 10 kHz et durée d'impulsion = $1 \mu\text{s}$.

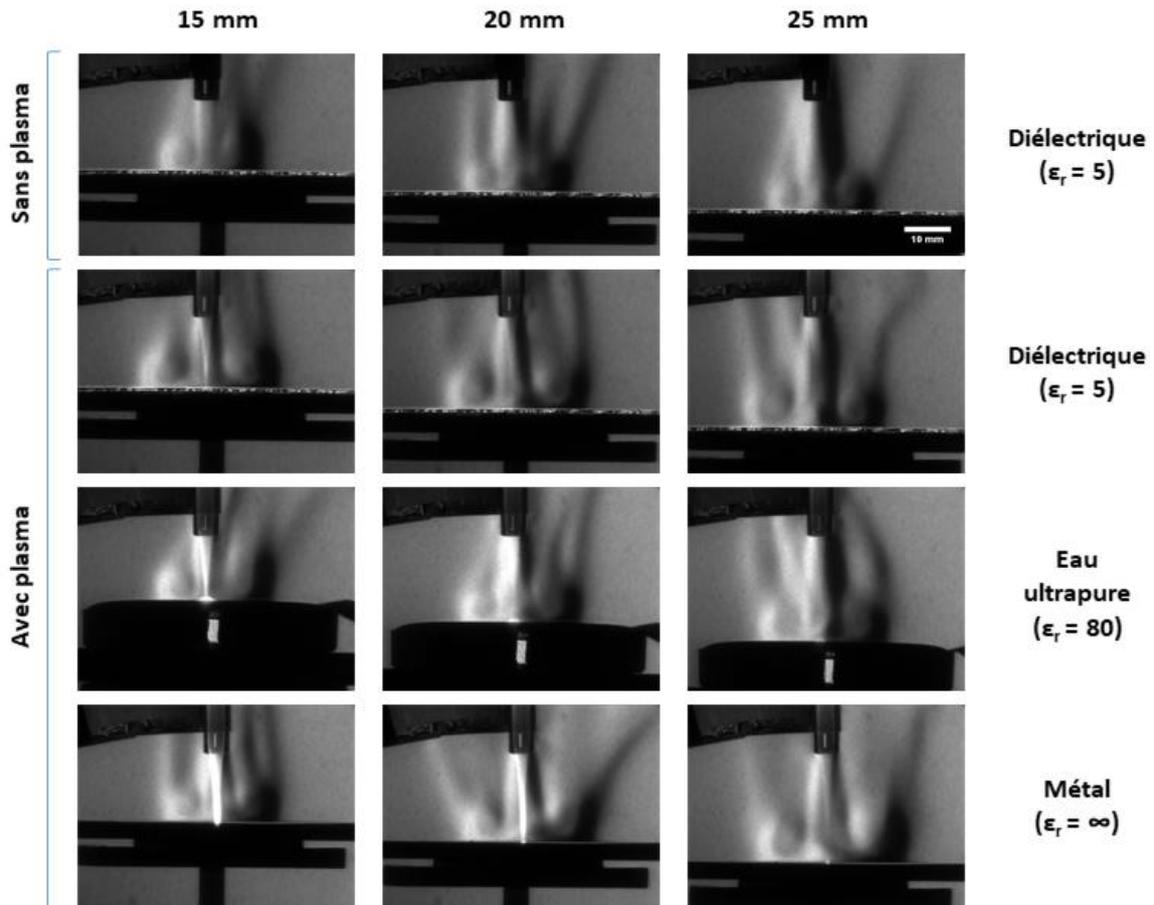


Figure A.8 : Images Schlieren du jet de plasma en interaction une surface diélectrique, une surface d'eau pure et une surface métallique pour différentes distances entre la surface et la sortie du tube avec et sans plasma. Les surfaces sont à la masse. Flux d'hélium $3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Amplitude de l'impulsion de tension = 10 kV, fréquence = 10 kHz et durée d'impulsion = 1 μs .

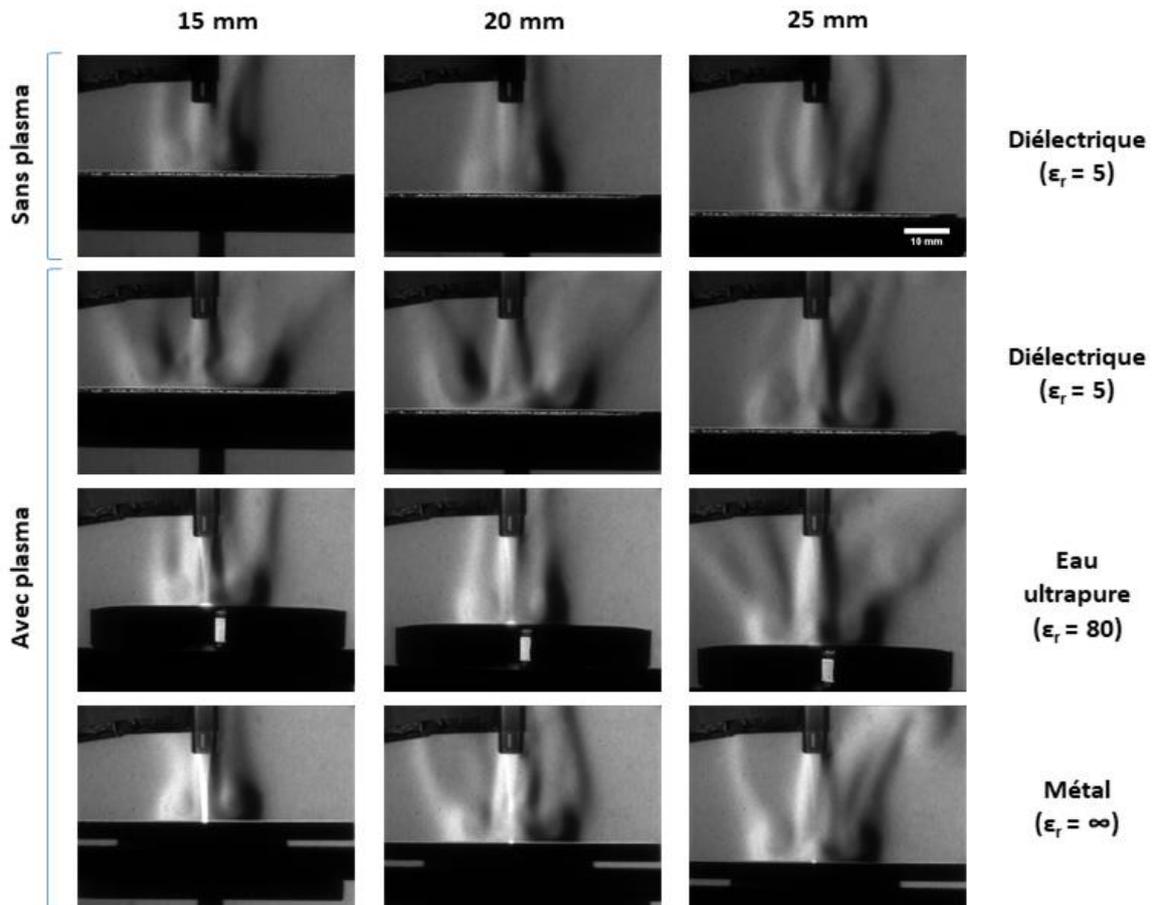


Figure A.9 : Images Schlieren du jet de plasma en interaction une surface diélectrique, une surface d'eau pure et une surface métallique pour différentes distances entre la surface et la sortie du tube avec et sans plasma. Les surfaces sont à un potentiel flottant. Flux d'hélium 3 L.min^{-1} . Amplitude de l'impulsion de tension = 10 kV, fréquence = 10 kHz et durée d'impulsion = 1 μs .

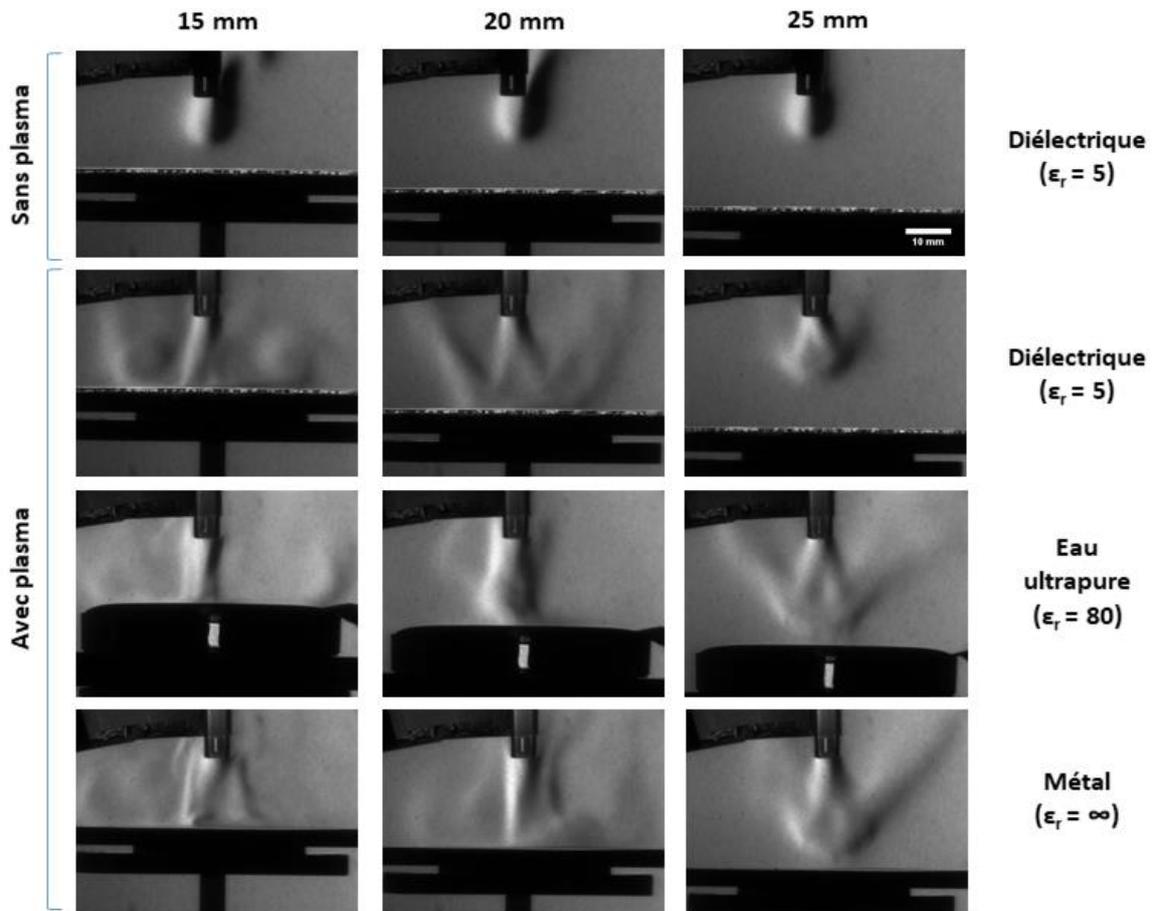


Figure A.10 : Images Schlieren du jet de plasma en interaction une surface diélectrique, une surface d'eau pure et une surface métallique pour différentes distances entre la surface et la sortie du tube avec et sans plasma. Les surfaces sont à la masse. Flux d'hélium $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Amplitude de l'impulsion de tension = 10 kV, fréquence = 10 kHz et durée d'impulsion = $1 \mu\text{s}$.

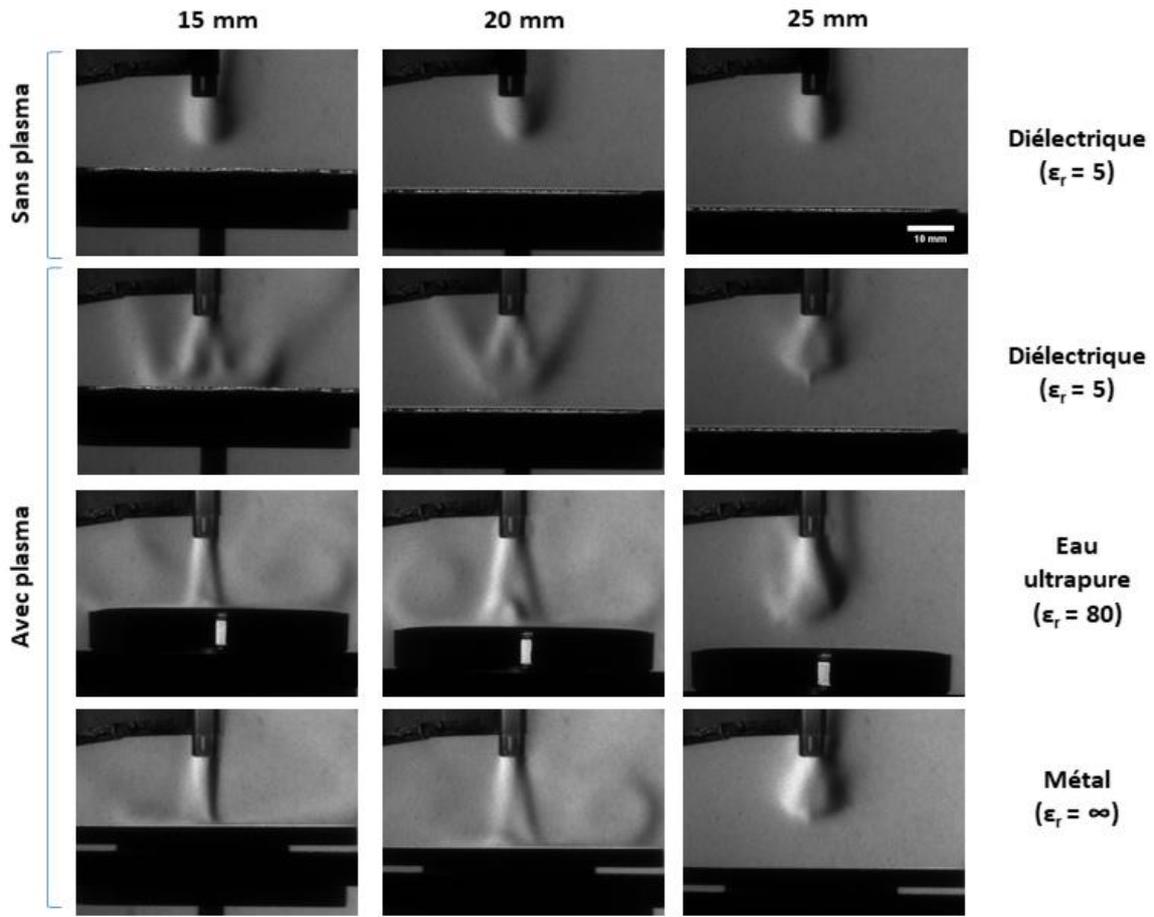


Figure A.11 : Images Schlieren du jet de plasma en interaction une surface diélectrique, une surface d'eau pure et une surface métallique pour différentes distances entre la surface et la sortie du tube avec et sans plasma. Les surfaces sont à un potentiel flottant. Flux d'hélium $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Amplitude de l'impulsion de tension = 10 kV , fréquence = 10 kHz et durée d'impulsion = $1 \mu\text{s}$.

A.3 Propagation du jet de plasma d'hélium

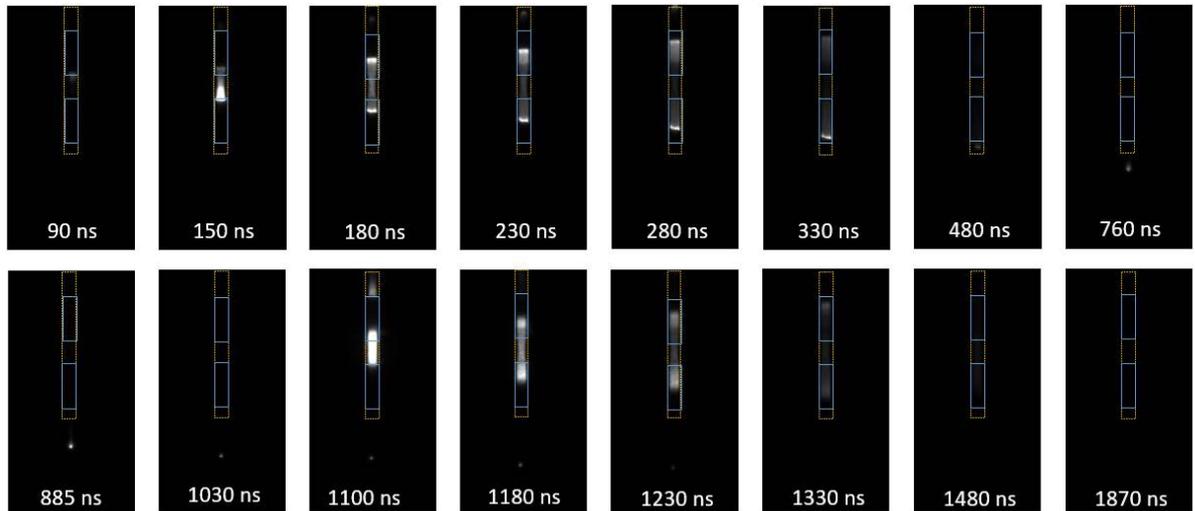


Figure A.12 : Images ICCD du jet de plasma avec électrodes transparentes durant l'évolution de l'impulsion de tension. Flux d'hélium 3 L.min^{-1} . Amplitude de l'impulsion de tension = 6 kV , fréquence = 10 kHz et durée d'impulsion = $1 \mu\text{s}$. Temps d'exposition 5 ns , incrémentation temporelle de 5 ns et l'accumulation est de 1000 .

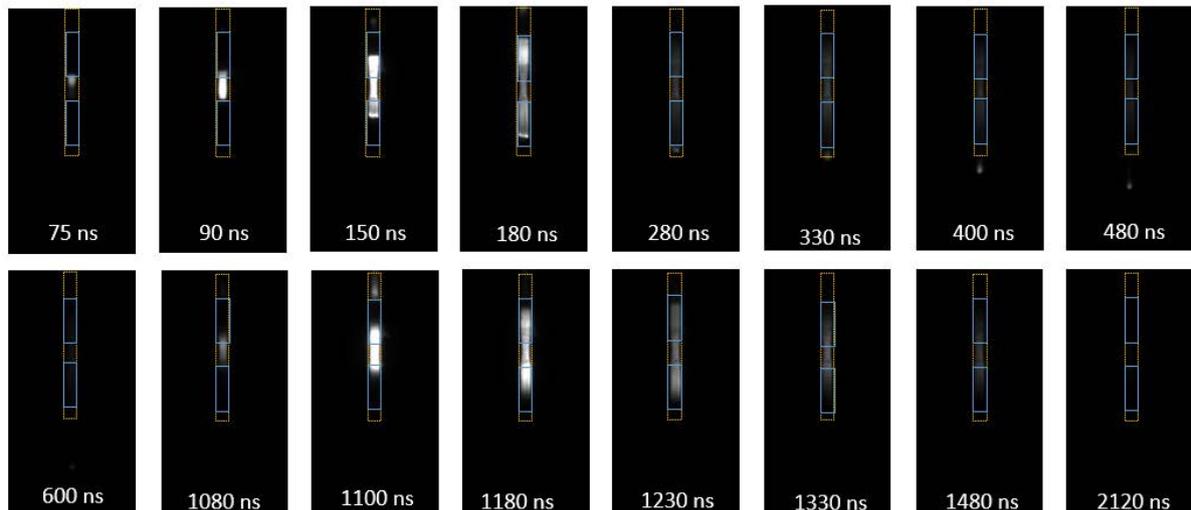


Figure A.13 : Images ICCD du jet de plasma avec électrodes transparentes durant l'évolution de l'impulsion de tension. Flux d'hélium 3 L.min^{-1} . Amplitude de l'impulsion de tension = 8 kV , fréquence = 10 kHz et durée d'impulsion = $1 \mu\text{s}$. Temps d'exposition 5 ns , incrémentation temporelle de 5 ns et l'accumulation est de 1000 .

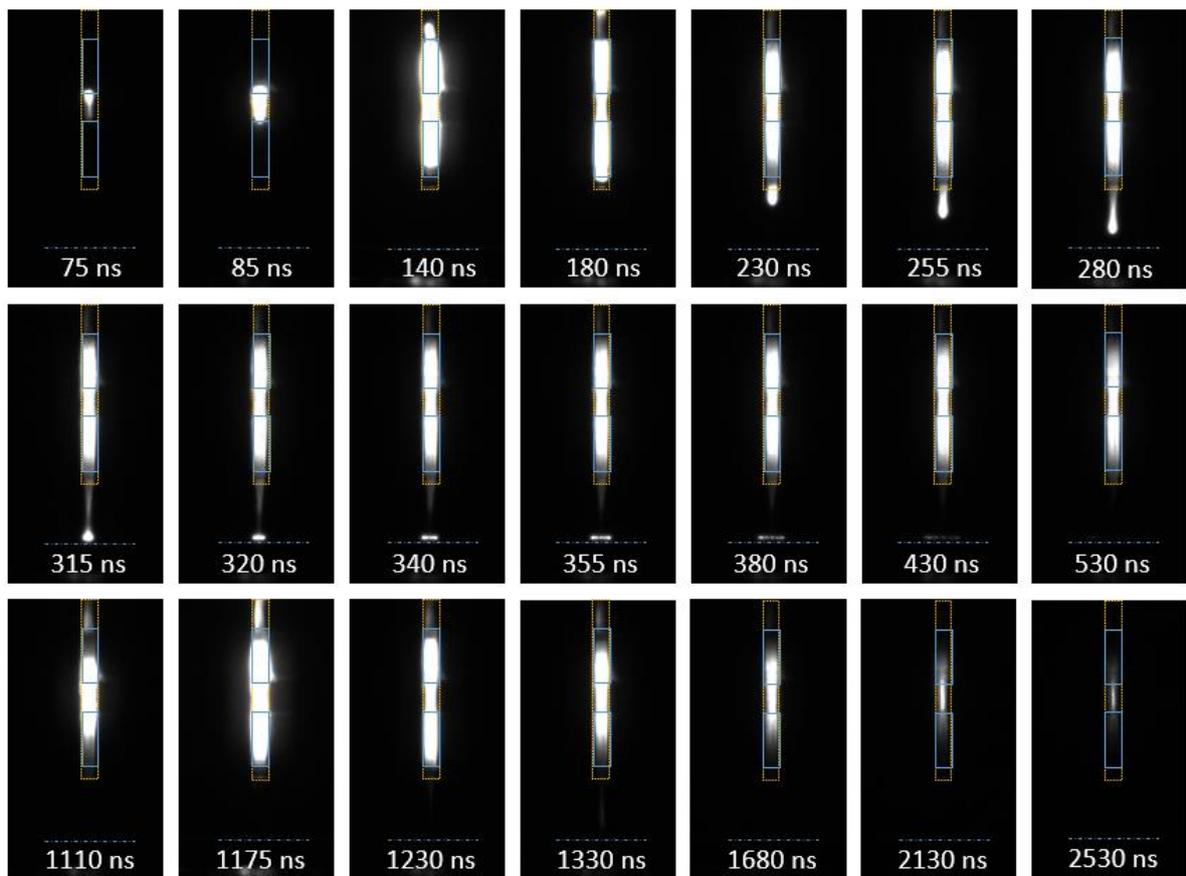


Figure A.14 : Images ICCD du jet de plasma avec électrodes transparentes en interaction avec une surface diélectrique. La surface est à un potentiel flottant. Distance entre la surface et le tube 20 mm. Flux d'hélium 3 L.min^{-1} . Amplitude de l'impulsion de tension = 10 kV, fréquence = 10 kHz et durée d'impulsion = $1 \mu\text{s}$. Temps d'exposition de 5 ns et l'accumulation est de 1000.

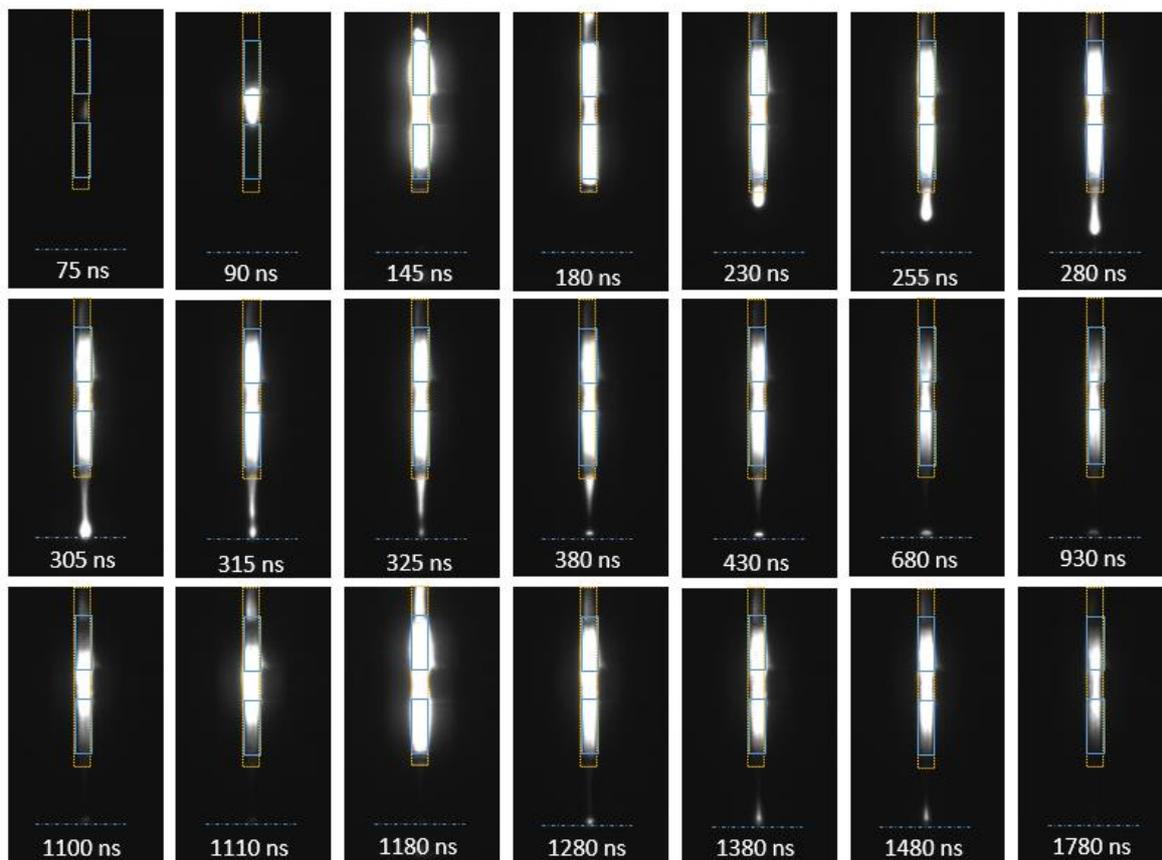


Figure A.15 : Images ICCD du jet de plasma avec électrodes transparentes en interaction avec une surface d'eau ultrapure. La surface est à un potentiel flottant. Distance entre la surface et le tube 20 mm. Flux d'hélium 3 L.min^{-1} . Amplitude de l'impulsion de tension = 10 kV, fréquence = 10 kHz et durée d'impulsion = $1 \mu\text{s}$. Le temps d'exposition 5 ns et l'accumulation est de 1000.

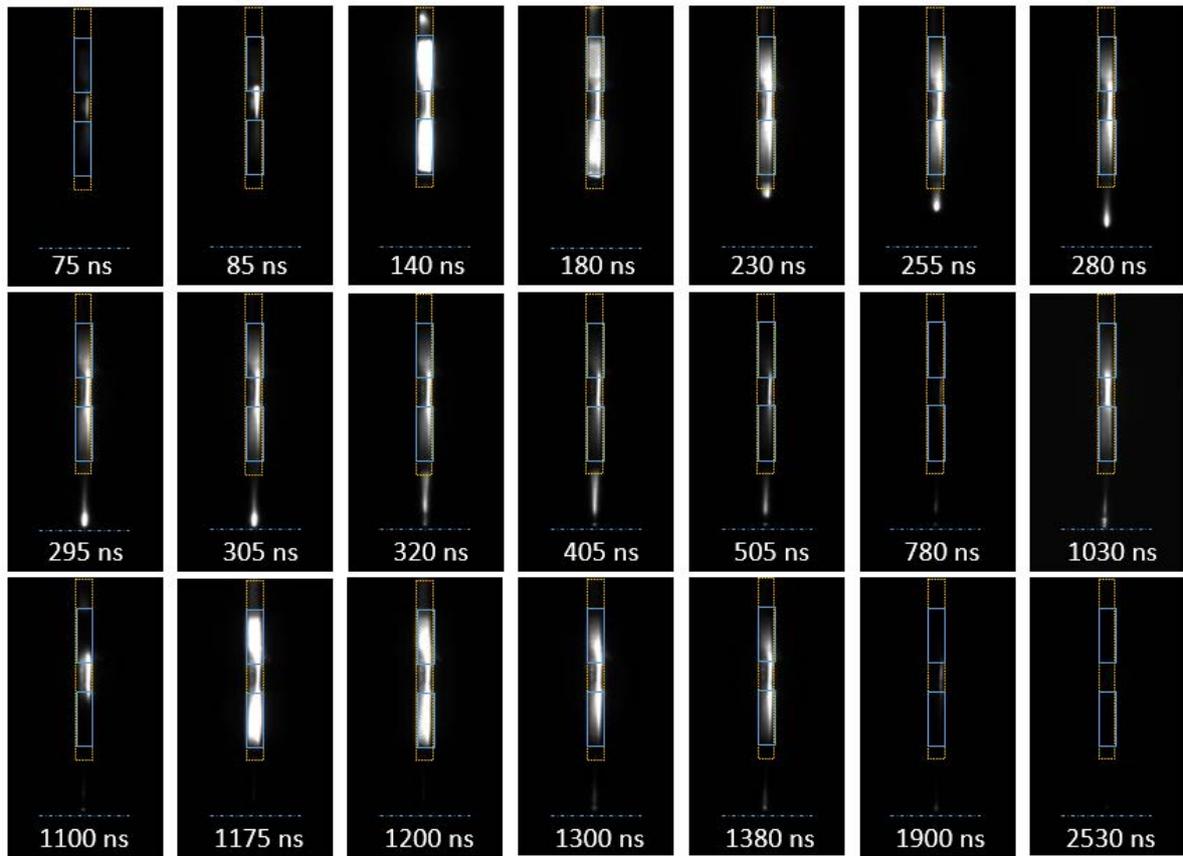


Figure A.16 : Images ICCD du jet de plasma avec électrodes transparentes en interaction avec une surface métallique. La surface est un potentiel flottant. Distance entre la surface et le tube 20 mm. Flux d'hélium 3 L.min^{-1} . Amplitude de l'impulsion de tension = 10 kV, fréquence = 10 kHz et durée d'impulsion = $1 \mu\text{s}$. Temps d'exposition 5 ns et l'accumulation est de 1000.

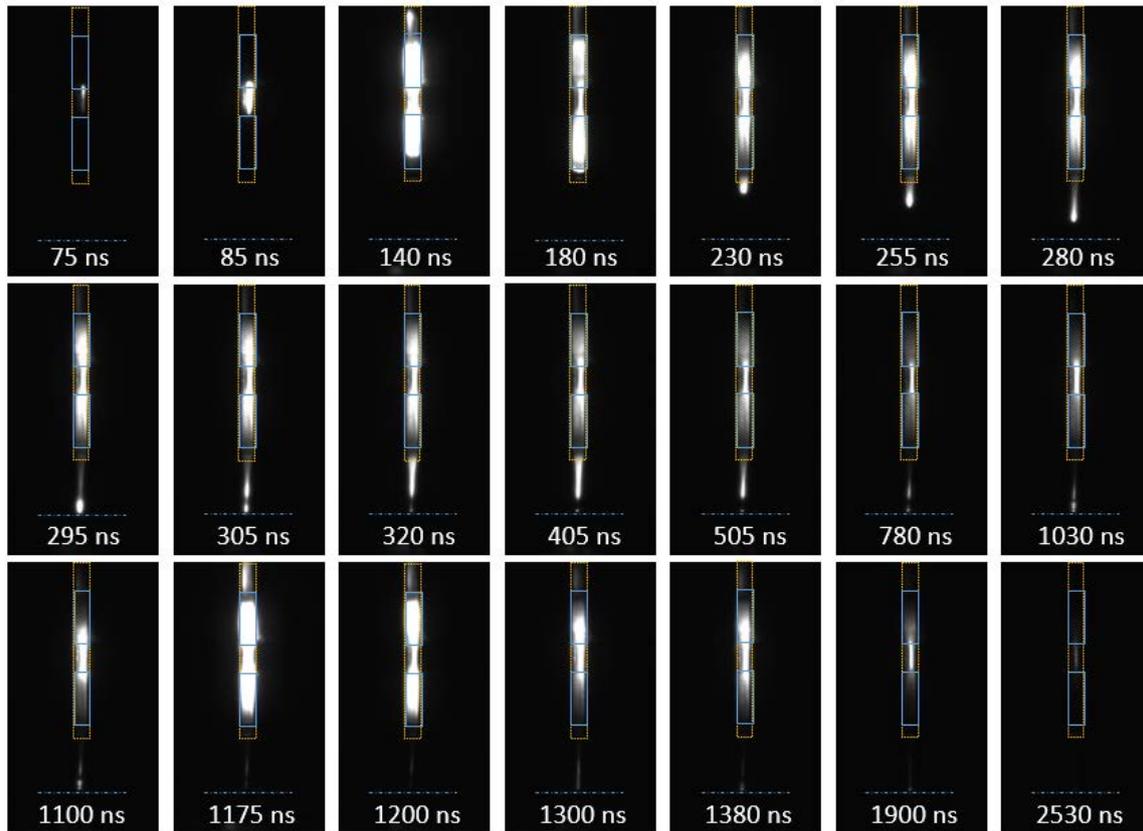


Figure A.17 : Images ICCD du jet de plasma avec électrodes transparentes en interaction avec une surface d'eau ultrapure. La surface est à la masse. Distance entre la surface et le tube 20 mm. Flux d'hélium 3 L.min⁻¹. Amplitude de l'impulsion de tension = 10 kV, fréquence = 10 kHz et durée d'impulsion = 1 μ s. Temps d'exposition 5 ns et accumulation est de 10.

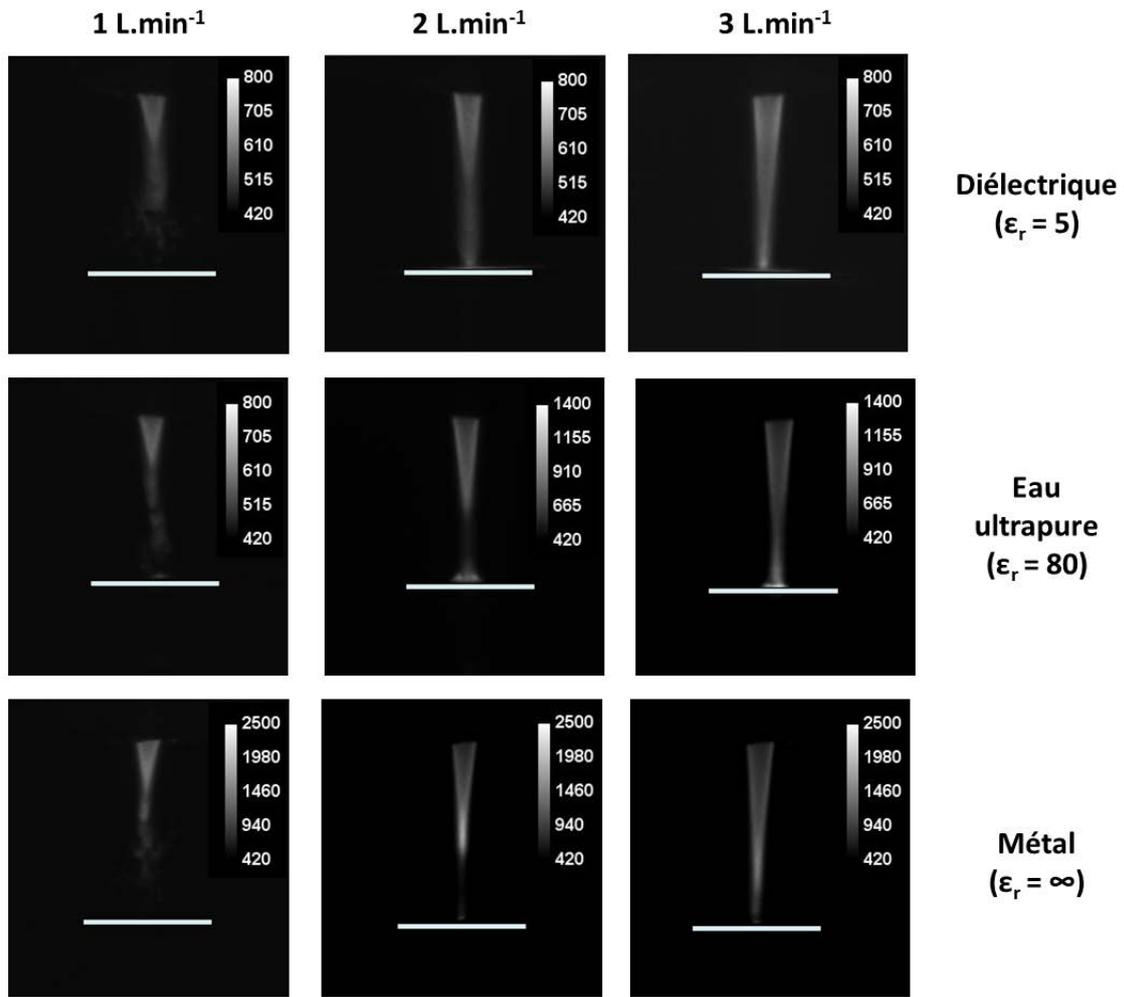


Figure A.18 : Images ICCD intégrées dans le temps du jet de plasma en interaction avec une surface diélectrique, une surface d'eau ultrapure et une surface métallique pour différents débits d'hélium. Distances d'exposition 20 mm. Les surfaces sont à un potentiel flottant. Les intensités lumineuses sont notées en unité arbitraire. Flux d'hélium 3 L.min⁻¹. Amplitude de l'impulsion de tension = 10 kV, fréquence = 10 kHz et durée d'impulsion = 1 μ s. Temps d'exposition 5 μ s et 991 accumulations.

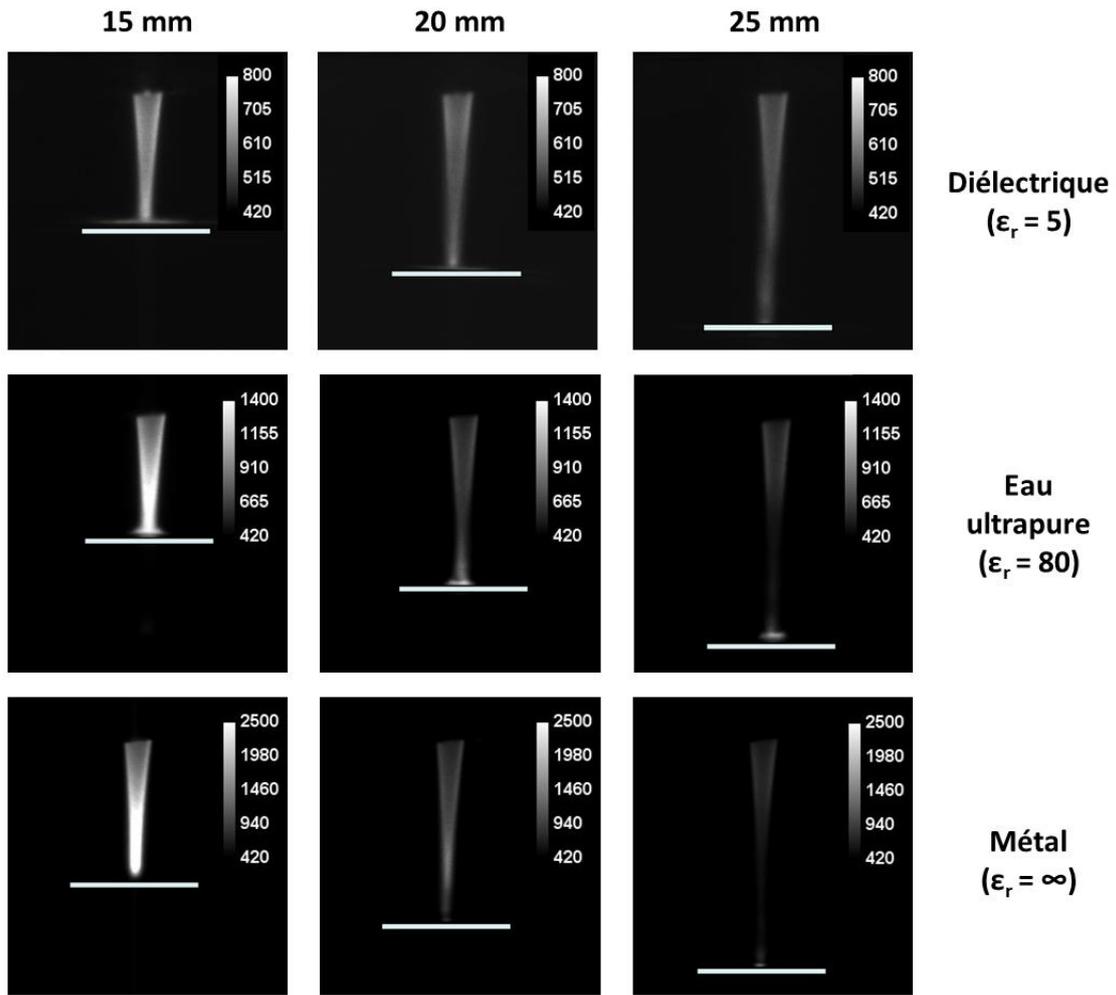


Figure A.19 : Images ICCD intégrées dans le temps du jet de plasma en interaction avec une surface diélectrique, une surface d'eau ultrapure et une surface métallique pour différentes distances entre la sortie du tube et la surface traitée. Les surfaces sont à un potentiel flottant. Les intensités lumineuses sont notées en unité arbitraire. Flux d'hélium $3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Amplitude de l'impulsion de tension = 10 kV, fréquence = 10 kHz et durée d'impulsion = $1 \mu\text{s}$. Temps d'exposition $5 \mu\text{s}$ et 991 accumulations.

A.4 Distribution des espèces excitées

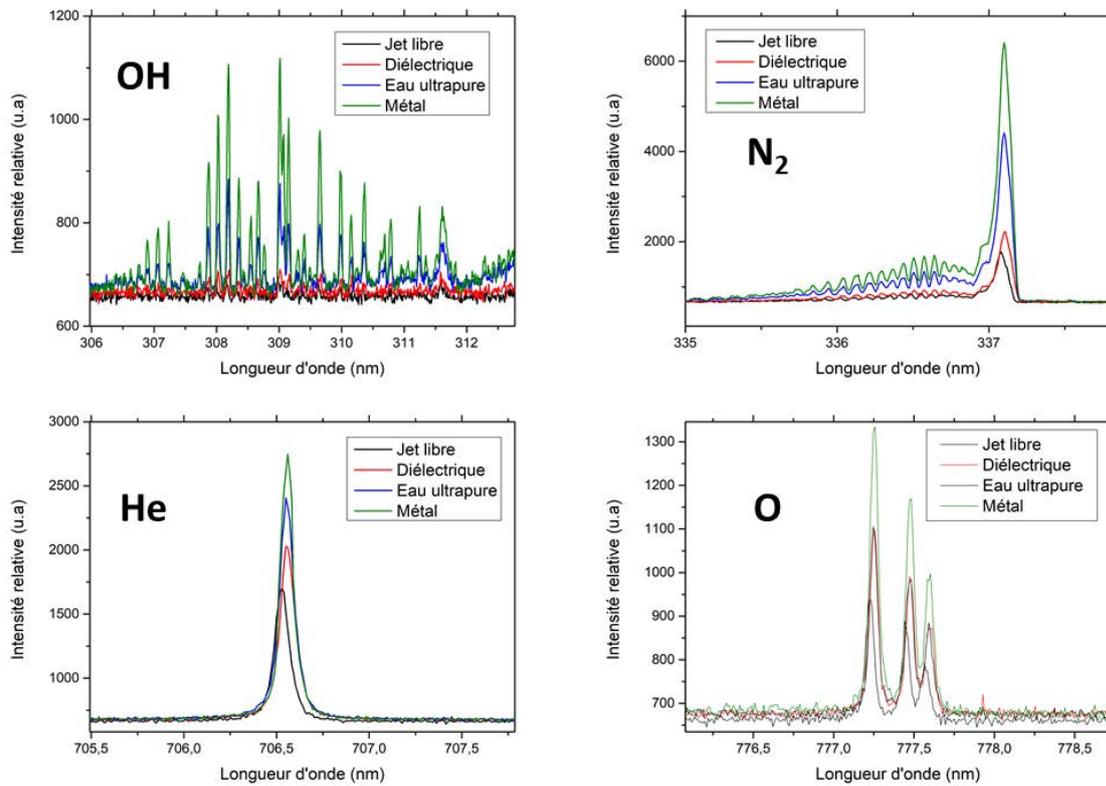


Figure A.20 : Spectre d'émission de différentes espèces excitées du jet de plasma à 15 mm de la sortie du tube en interaction avec une surface diélectrique, une surface d'eau ultrapure et une surface métallique. Les surfaces sont à un potentiel flottant. Flux d'hélium 3 L.min⁻¹. Distance entre la surface et le tube 20 mm. Amplitude de l'impulsion de tension = 10 kV, fréquence = 10 kHz et durée d'impulsion = 1 μs.

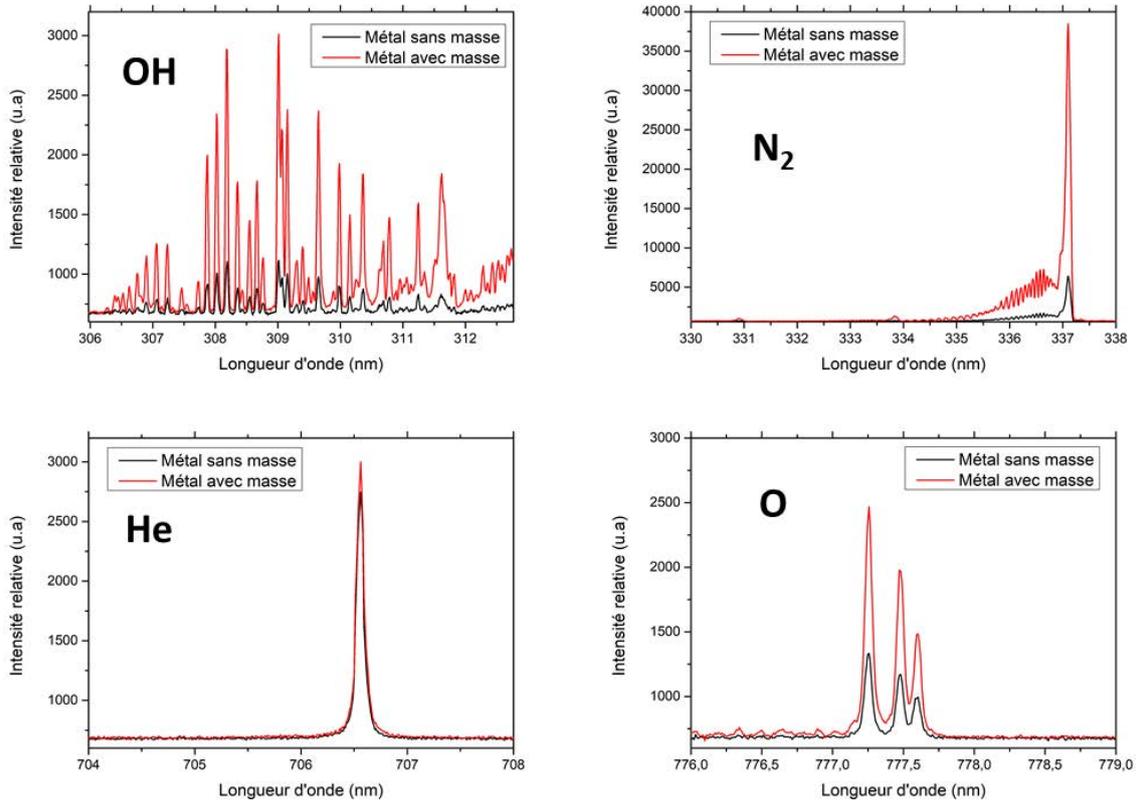


Figure A.21 : Spectre d'émission de différentes espèces excitées du jet de plasma à 15 mm de la sortie du tube en interaction avec une surface métallique. La surface est soit à la masse, soit à un potentiel flottant. Flux d'hélium $3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Distance entre la surface et le tube 20 mm. Amplitude de l'impulsion de tension = 10 kV, fréquence = 10 kHz et durée d'impulsion = 1 μs .

Annexe B

B.1 Spectres d'émission de fluorescence

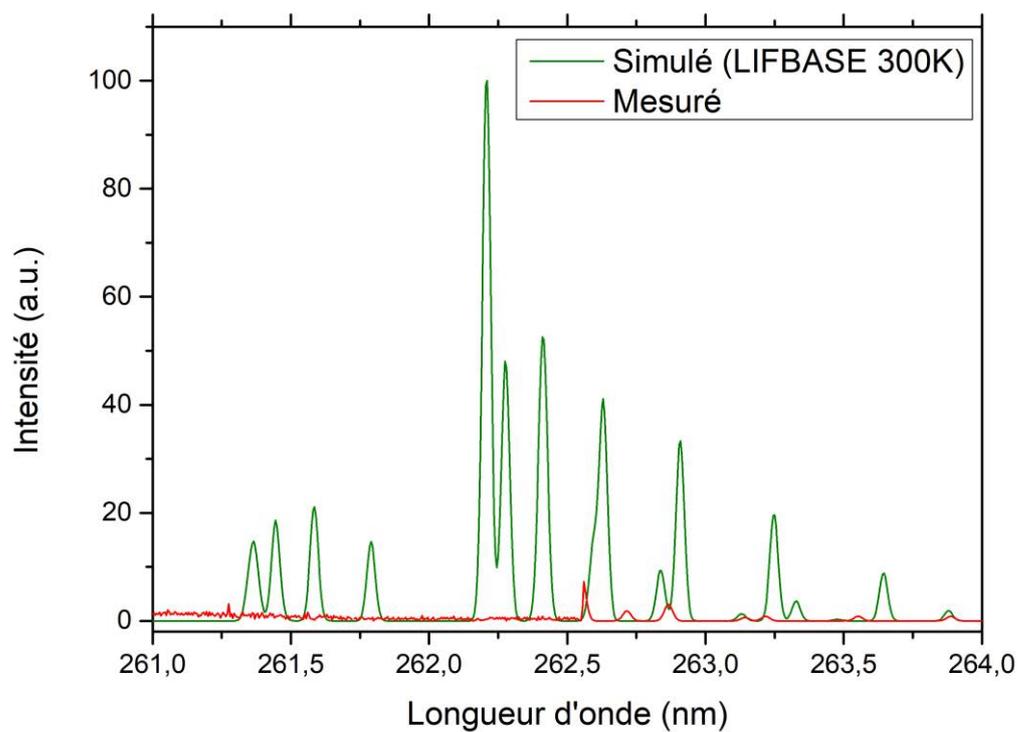


Figure B.1 : Spectre de fluorescence du système $OH A(v'=2) \rightarrow OH X(v''=0)$.

B.2 Mesure de la composition du gaz dans le volume de détection

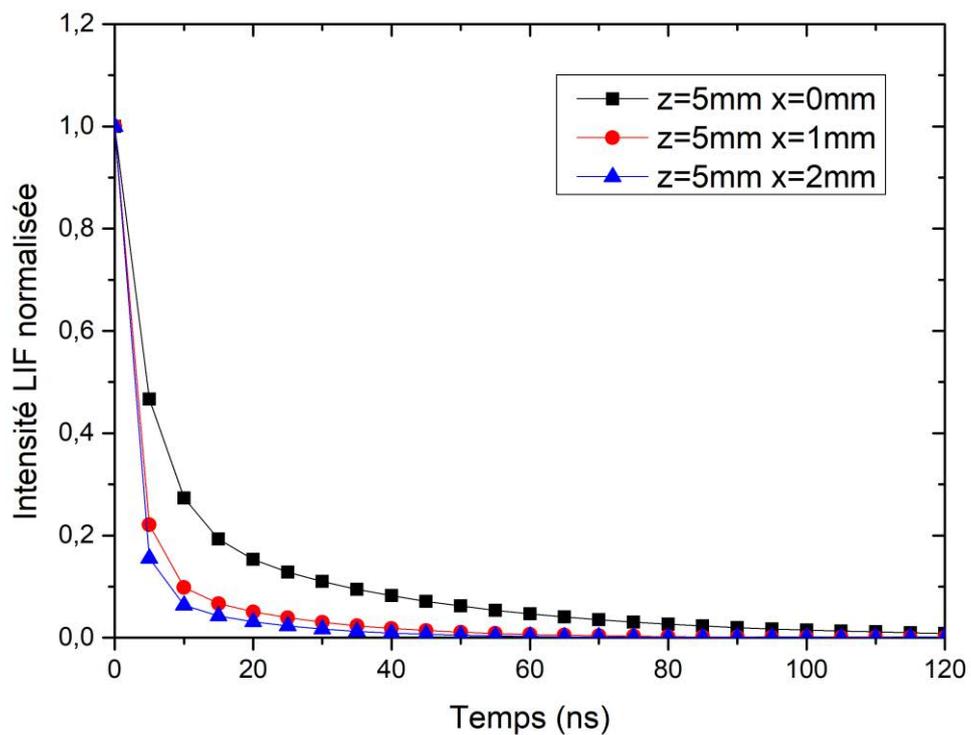


Figure B.2 : Déclin de l'intensité du signal LIF en fonction du temps pour différentes position en x dans le jet de plasma à $z = 5\text{ mm}$ de la sortie du tube. $X=0\text{ mm}$ correspond à l'axe vertical du jet de plasma.

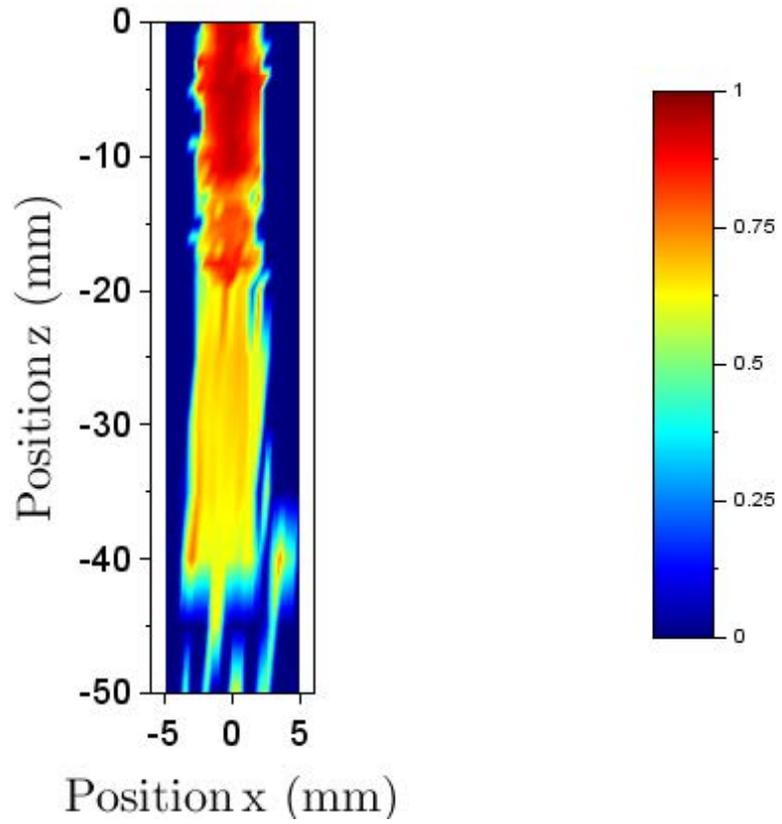


Figure B.3 : Ratio He/air déterminé expérimentalement à partir des déclins de fluorescence. Le jet de plasma est en configuration jet libre pour un débit d'hélium de $3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

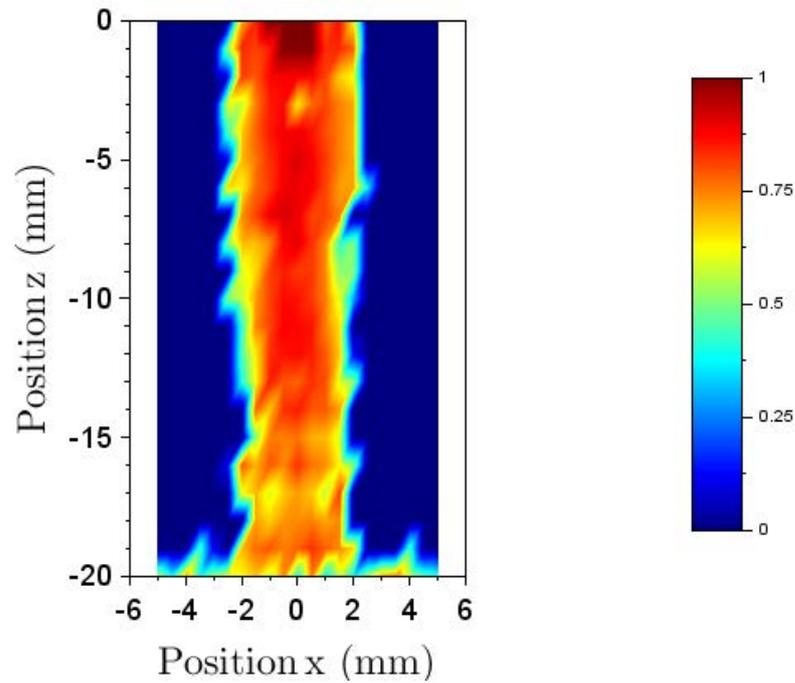


Figure B.4 : Ratio He/air déterminé expérimentalement à partir des déclins de fluorescence. Le jet de plasma interagit ici avec une surface diélectrique à la masse à 20 mm de la sortie du tube pour un débit d'hélium de $3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

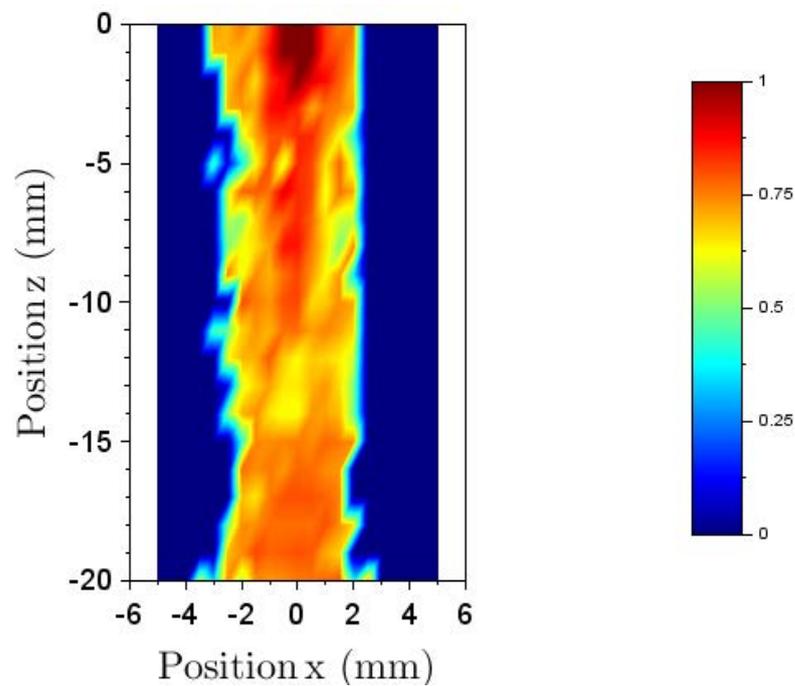


Figure B.5 : Ratio He/air déterminé expérimentalement à partir des déclins de fluorescence. Le jet de plasma interagit ici avec une surface d'eau ultrapure à la masse à 20 mm de la sortie du tube pour un débit d'hélium de $3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

Bibliographie

- [1] A. Fridman, *Plasma Chemistry*. Cambridge University Press, 2008.
- [2] R. J. Goldston et P. H. Rutherford, *Introduction to Plasma Physics*. CRC Press, 1995.
- [3] J.-M. Rax, *Physique des plasmas: Cours et applications*. Dunod, 2005.
- [4] J.-L. DELCROIX, « Caz ionisés et plasmas », *Ref: TIP301WEB - « Conversion de l'énergie électrique »*, sept. 10, 1980. <https://www-techniques--ingenieur-fr-s.docadis.ups-tlse.fr/base-documentaire/tiadb-archives-convertisseurs-et-machines-electriques/download/d320/1/caz-ionises-et-plasmas.html> (consulté le avr. 14, 2020).
- [5] J. A. Bittencourt, *Fundamentals of Plasma Physics*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [6] M. A. Lieberman et A. J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*. John Wiley & Sons, 2005.
- [7] A. Niehaus, « Penning Ionization », *Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.*, vol. 77, n° 8, p. 632-640, août 1973, doi: 10.1002/bbpc.19730770811.
- [8] W. C. Richardson et D. W. Setser, « Penning ionization optical spectroscopy: Metastable helium (He 2 3S) atoms with nitrogen, carbon monoxide, oxygen, hydrogen chloride, hydrogen bromide, and chlorine », *J. Chem. Phys.*, vol. 58, n° 5, p. 1809, août 2003, doi: 10.1063/1.1679437.
- [9] W. B. Hurt et W. C. Grable, « Excitation Transfer and Penning Ionization Reactions between Helium Metastables and Carbon Monoxide », *J. Chem. Phys.*, vol. 57, n° 2, p. 734-737, juill. 1972, doi: 10.1063/1.1678307.
- [10] J. A. Coxon, M. A. A. Clyne, et D. W. Setser, « Penning ionization optical spectroscopy: Metastable helium (He23S) with nitric oxide », *Chem. Phys.*, vol. 7, n° 2, p. 255-266, févr. 1975, doi: 10.1016/0301-0104(75)87007-8.
- [11] J. Meichsner, M. Schmidt, R. Schneider, et H.-E. Wagner, *Nonthermal Plasma Chemistry and Physics*. CRC Press, 2012.
- [12] P. FAUCHAIS, « Gaz ionisés et plasmas », *Ref: TIPO53WEB - « Physique Chimie »*, juill. 10, 2000. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/sciences-fondamentales-th8/etats-de-la-matiere-42109210/gaz-ionises-et-plasmas-af3560/> (consulté le juin 01, 2018).
- [13] V. Léveillé et S. Coulombe, « Atomic Oxygen Production and Exploration of Reaction Mechanisms in a He-O₂ Atmospheric Pressure Glow Discharge Torch », *Plasma Process. Polym.*, vol. 3, n° 8, p. 587-596, 2006, doi: 10.1002/ppap.200600051.
- [14] K. H. Becker, U. Kogelschatz, K. H. Schoenbach, et R. J. Barker, *Non-Equilibrium Air Plasmas at Atmospheric Pressure*. CRC Press, 2004.
- [15] U. Kogelschatz, « FILAMENTARY AND DIFFUSE BARRIER DISCHARGES », *IEEE Trans Plasma Sci*, vol. 30, n° 4, p. 1400-1408.
- [16] A. Fridman, A. Chirokov, et A. Gutsol, « Non-thermal atmospheric pressure discharges », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 38, n° 2, p. R1-R24, janv. 2005, doi: 10.1088/0022-3727/38/2/R01.
- [17] M. M. Nudnova et A. Y. Starikovskii, « Streamer head structure: role of ionization and photoionization », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 41, n° 23, p. 234003, nov. 2008, doi: 10.1088/0022-3727/41/23/234003.

- [18] A. A. Kulikovskiy, « The role of photoionization in positive streamer dynamics », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 33, n° 12, p. 1514, juin 2000, doi: 10.1088/0022-3727/33/12/314.
- [19] N. Liu et V. P. Pasko, « Effects of photoionization on propagation and branching of positive and negative streamers in sprites », *J. Geophys. Res. Space Phys.*, vol. 109, n° A4, avr. 2004, doi: 10.1029/2003JA010064.
- [20] O. Eichwald *et al.*, « Experimental analysis and modelling of positive streamer in air: towards an estimation of O and N radical production », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 41, n° 23, p. 234002, nov. 2008, doi: 10.1088/0022-3727/41/23/234002.
- [21] W. Siemens, « Ueber die elektrostatische Induction und die Verzögerung des Stroms in Flaschendrähnen », *Ann. Phys.*, vol. 178, n° 9, p. 66-122, janv. 1857, doi: 10.1002/andp.18571780905.
- [22] M. Yousfi, N. Merbahi, A. Pathak, et O. Eichwald, « Low-temperature plasmas at atmospheric pressure: toward new pharmaceutical treatments in medicine », *Fundam. Clin. Pharmacol.*, vol. 28, n° 2, p. 123-135, avr. 2014, doi: 10.1111/fcp.12018.
- [23] M. Laroussi et T. Akan, « Arc-Free Atmospheric Pressure Cold Plasma Jets: A Review », *Plasma Process. Polym.*, vol. 4, n° 9, p. 777-788, nov. 2007, doi: 10.1002/ppap.200700066.
- [24] X. Lu et K. (Ken) Ostrikov, « Guided ionization waves: The physics of repeatability », *Appl. Phys. Rev.*, vol. 5, n° 3, p. 031102, sept. 2018, doi: 10.1063/1.5031445.
- [25] J. Winter, R. Brandenburg, et K.-D. Weltmann, « Atmospheric pressure plasma jets: an overview of devices and new directions », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 24, n° 6, p. 064001, oct. 2015, doi: 10.1088/0963-0252/24/6/064001.
- [26] T. Verreycken et P. J. Bruggeman, « Laser-induced fluorescence of OH radicals in a dielectric barrier discharge », *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 34, n° 3, p. 605-619, mai 2014, doi: 10.1007/s11090-014-9523-7.
- [27] A. Sarani, A. Yu. Nikiforov, et C. Leys, « Atmospheric pressure plasma jet in Ar and Ar/H₂O mixtures: Optical emission spectroscopy and temperature measurements », *Phys. Plasmas*, vol. 17, n° 6, p. 063504, juin 2010, doi: 10.1063/1.3439685.
- [28] Y. Xian, P. Zhang, X. Pei, et X. Lu, « Study on Plasma Jets Generated With Different Working Gases and Propagating in Different Surrounding Gases », *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 42, n° 10, p. 2448-2449, oct. 2014, doi: 10.1109/TPS.2014.2320581.
- [29] M. Laroussi, X. Lu, et M. Keidar, « Perspective: The physics, diagnostics, and applications of atmospheric pressure low temperature plasma sources used in plasma medicine », *J. Appl. Phys.*, vol. 122, n° 2, p. 020901, juill. 2017, doi: 10.1063/1.4993710.
- [30] M. G. Kong *et al.*, « Plasma medicine: an introductory review », *New J. Phys.*, vol. 11, n° 11, p. 115012, nov. 2009, doi: 10.1088/1367-2630/11/11/115012.
- [31] K.-D. Weltmann et T. von Woedtke, « Plasma medicine—current state of research and medical application », *Plasma Phys. Control. Fusion*, vol. 59, n° 1, p. 014031, janv. 2017, doi: 10.1088/0741-3335/59/1/014031.
- [32] M. Teschke, E. Kedzierski, E. G. Finantu-Dinu, D. Korzec, et J. Engemann, « High-speed photographs of a dielectric barrier atmospheric pressure plasma jet », *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 33, n° 2, p. 310-311, avr. 2005, doi: 10.1109/TPS.2005.845377.

- [33] E. Robert *et al.*, « Experimental Study of a Compact Nanosecond Plasma Gun », *Plasma Process. Polym.*, vol. 6, n° 12, p. 795-802, nov. 2009, doi: 10.1002/ppap.200900078.
- [34] M. Yousfi, O. Eichwald, N. Merbahi, et N. Jomaa, « Analysis of ionization wave dynamics in low-temperature plasma jets from fluid modeling supported by experimental investigations », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 21, n° 4, p. 045003, 2012, doi: 10.1088/0963-0252/21/4/045003.
- [35] J.-P. Boeuf, L. L. Yang, et L. C. Pitchford, « Dynamics of a guided streamer (**plasma bullet**) in a helium jet in air at atmospheric pressure », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 46, n° 1, p. 015201, janv. 2013, doi: 10.1088/0022-3727/46/1/015201.
- [36] D. Breden, K. Miki, et L. L. Raja, « Self-consistent two-dimensional modeling of cold atmospheric-pressure plasma jets/bullets », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 21, n° 3, p. 034011, 2012, doi: 10.1088/0963-0252/21/3/034011.
- [37] D. Breden, K. Miki, et L. L. Raja, « Computational study of cold atmospheric nanosecond pulsed helium plasma jet in air », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, n° 11, p. 111501, sept. 2011, doi: 10.1063/1.3636433.
- [38] K. Urabe, T. Morita, K. Tachibana, et B. N. Ganguly, « Investigation of discharge mechanisms in helium plasma jet at atmospheric pressure by laser spectroscopic measurements », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 43, n° 9, p. 095201, 2010, doi: 10.1088/0022-3727/43/9/095201.
- [39] N. Mericam-Bourdet, M. Laroussi, A. Begum, et E. Karakas, « Experimental investigations of plasma bullets », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 42, n° 5, p. 055207, mars 2009, doi: 10.1088/0022-3727/42/5/055207.
- [40] Y. Sakiyama, D. B. Graves, J. Jarrige, et M. Laroussi, « Finite element analysis of ring-shaped emission profile in plasma bullet », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, n° 4, p. 041501, janv. 2010, doi: 10.1063/1.3298639.
- [41] E. Karakas, M. A. Akman, et M. Laroussi, « The evolution of atmospheric-pressure low-temperature plasma jets: jet current measurements », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 21, n° 3, p. 034016, 2012, doi: 10.1088/0963-0252/21/3/034016.
- [42] C. Douat, « Etude d'un micro-jet de plasma à pression atmosphérique », Thèse de Doctorat.
- [43] G. V. Naidis, « Modelling of plasma bullet propagation along a helium jet in ambient air », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 44, n° 21, p. 215203, juin 2011, doi: 10.1088/0022-3727/44/21/215203.
- [44] G. V. Naidis, « Modeling of helium plasma jets emerged into ambient air: Influence of applied voltage, jet radius, and helium flow velocity on plasma jet characteristics », *J. Appl. Phys.*, vol. 112, n° 10, p. 103304, nov. 2012, doi: 10.1063/1.4766297.
- [45] S. Wu, Q. Huang, Z. Wang, et X. Lu, « The Effect of Nitrogen Diffusion From Surrounding Air on Plasma Bullet Behavior », *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 39, n° 11, p. 2286-2287, nov. 2011, doi: 10.1109/TPS.2011.2123912.
- [46] A. Sobota, O. Guaitella, et A. Rousseau, « The influence of the geometry and electrical characteristics on the formation of the atmospheric pressure plasma jet », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 23, n° 2, p. 025016, mars 2014, doi: 10.1088/0963-0252/23/2/025016.
- [47] I. Jõgi, R. Talviste, J. Raud, K. Piip, et P. Paris, « The influence of the tube diameter on the properties of an atmospheric pressure He micro-plasma jet », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 47, n° 41, p. 415202, sept. 2014, doi: 10.1088/0022-3727/47/41/415202.

- [48] Q. Li, J.-T. Li, W.-C. Zhu, X.-M. Zhu, et Y.-K. Pu, « Effects of gas flow rate on the length of atmospheric pressure nonequilibrium plasma jets », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, n° 14, p. 141502, oct. 2009, doi: 10.1063/1.3243460.
- [49] X. Lu, Z. Jiang, Q. Xiong, Z. Tang, et Y. Pan, « A single electrode room-temperature plasma jet device for biomedical applications », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, n° 15, p. 151504, avr. 2008, doi: 10.1063/1.2912524.
- [50] K. Gazeli, P. Svarnas, P. Vafeas, P. K. Papadopoulos, A. Gkelios, et F. Clément, « Investigation on streamers propagating into a helium jet in air at atmospheric pressure: Electrical and optical emission analysis », *J. Appl. Phys.*, vol. 114, n° 10, p. 103304, sept. 2013, doi: 10.1063/1.4820570.
- [51] G. Dilecce, P. F. Ambrico, M. Simek, et S. De Benedictis, « LIF diagnostics of hydroxyl radical in atmospheric pressure He-H₂O dielectric barrier discharges », *Chem. Phys.*, vol. 398, p. 142-147, avr. 2012, doi: 10.1016/j.chemphys.2011.03.012.
- [52] S. Yonemori, Y. Nakagawa, R. Ono, et T. Oda, « Measurement of OH density and air–helium mixture ratio in an atmospheric-pressure helium plasma jet », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 45, n° 22, p. 225202, 2012, doi: 10.1088/0022-3727/45/22/225202.
- [53] C. Zou et X. Pei, « OH Radicals Distribution in a Nanosecond Pulsed Atmospheric Pressure Plasma Jet », *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 42, n° 10, p. 2484-2485, oct. 2014, doi: 10.1109/TPS.2014.2325053.
- [54] N. N. Misra, O. Schlüter, et P. J. Cullen, *Cold Plasma in Food and Agriculture: Fundamentals and Applications*. Academic Press, 2016.
- [55] K. L. Mittal, *Metallized Plastics 3: Fundamental and Applied Aspects*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [56] P. Phuku, P. Bertrand, et Y. De Puydt, « Adhesion, microstructure and composition of thermally evaporated aluminium thin layers on polyethylene terephthalate films », *Thin Solid Films*, vol. 200, n° 2, p. 263-274, mai 1991, doi: 10.1016/0040-6090(91)90198-7.
- [57] M. Sugawara, *Plasma Etching: Fundamentals and Applications*. OUP Oxford, 1998.
- [58] V. M. Donnelly et A. Kornblit, « Plasma etching: Yesterday, today, and tomorrow », *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 31, n° 5, p. 050825, sept. 2013, doi: 10.1116/1.4819316.
- [59] R. G. Poulsen, « Plasma etching in integrated circuit manufacture—A review », *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 14, n° 1, p. 266, juin 1998, doi: 10.1116/1.569137.
- [60] G. S. Oehrlein, D. Metzler, et C. Li, « Atomic Layer Etching at the Tipping Point: An Overview », *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 4, n° 6, p. N5041-N5053, 2015, doi: 10.1149/2.0061506jss.
- [61] C. G. N. Lee, K. J. Kanarik, et R. A. Gottscho, « The grand challenges of plasma etching: a manufacturing perspective », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 47, n° 27, p. 273001, juill. 2014, doi: 10.1088/0022-3727/47/27/273001.
- [62] H. B. Profijt, S. E. Potts, M. C. M. van de Sanden, et W. M. M. Kessels, « Plasma-Assisted Atomic Layer Deposition: Basics, Opportunities, and Challenges », *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 29, n° 5, p. 050801, sept. 2011, doi: 10.1116/1.3609974.
- [63] S. Kanazawa, M. Kogoma, T. Moriwaki, et S. Okazaki, « Stable glow plasma at atmospheric pressure », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 21, n° 5, p. 838-840, mai 1988, doi: 10.1088/0022-3727/21/5/028.
- [64] H. Biederman, *Plasma Polymer Films*. World Scientific, 2004.
- [65] N. Encinas, J. Abenojar, et M. A. Martínez, « Development of improved polypropylene adhesive bonding by abrasion and atmospheric plasma surface

- modifications », *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 33, p. 1-6, mars 2012, doi: 10.1016/j.ijadhadh.2011.10.002.
- [66] J. Tyczkowski, J. Balcerzak, J. Sielski, et I. Krawczyk-Klys, « Effect of Carbon Black Nanofiller on Adhesion Properties of SBS Rubber Surfaces Treated by Low-Pressure Plasma », *Polymers*, vol. 12, n° 3, Art. n° 3, mars 2020, doi: 10.3390/polym12030616.
- [67] R. J. Good, M. Islam, R. E. Baier, et A. E. Meyer, « The effect of surface hydrogen bonding (acid-base interaction) on the hydrophobicity and hydrophilicity of copolymers: variation of contact angles and cell adhesion and growth with composition », *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 19, n° 6-7, p. 1163-1173, janv. 1998, doi: 10.1080/01932699808913235.
- [68] U. Moosheimer et Ch. Bichler, « Plasma pretreatment of polymer films as a key issue for high barrier food packagings », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 116-119, p. 812-819, sept. 1999, doi: 10.1016/S0257-8972(99)00137-1.
- [69] D. J. Upadhyay, N.-Y. Cui, C. A. Anderson, et N. M. D. Brown, « A comparative study of the surface activation of polyamides using an air dielectric barrier discharge », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 248, n° 1-3, p. 47-56, nov. 2004, doi: 10.1016/j.colsurfa.2004.08.016.
- [70] M. J. Shenton, M. C. Lovell-Hoare, et G. C. Stevens, « Adhesion enhancement of polymer surfaces by atmospheric plasma treatment », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 34, n° 18, p. 2754-2760, sept. 2001, doi: 10.1088/0022-3727/34/18/307.
- [71] **M. Šíra, D. Trunec, P. Štáhel, V. Buršíková, Z. Navrátil, et J. Buršík**, « Surface modification of polyethylene and polypropylene in atmospheric pressure glow discharge », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 38, n° 4, p. 621-627, févr. 2005, doi: 10.1088/0022-3727/38/4/015.
- [72] T. J. Hook, J. A. Gardella, et L. Salvati, « Multitechnique surface spectroscopic studies of plasma-modified polymers I: H₂O/Ar plasma-modified polymethylmethacrylates », *J. Mater. Res.*, vol. 2, n° 1, p. 117-131, févr. 1987, doi: 10.1557/JMR.1987.0117.
- [73] N. De Geyter, R. Morent, C. Leys, L. Gengembre, et E. Payen, « Treatment of polymer films with a dielectric barrier discharge in air, helium and argon at medium pressure », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 201, n° 16-17, p. 7066-7075, mai 2007, doi: 10.1016/j.surfcoat.2007.01.008.
- [74] A. Vesel et M. Mozetic, « Surface modification and ageing of PMMA polymer by oxygen plasma treatment », *Vacuum*, vol. 86, n° 6, p. 634-637, janv. 2012, doi: 10.1016/j.vacuum.2011.07.005.
- [75] S. K. Pankaj *et al.*, « Applications of cold plasma technology in food packaging », *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 35, n° 1, p. 5-17, janv. 2014, doi: 10.1016/j.tifs.2013.10.009.
- [76] J. Schneider *et al.*, « Silicon Oxide Barrier Coatings Deposited on Polymer Materials for Applications in Food Packaging Industry », *Plasma Process. Polym.*, vol. 6, n° S1, p. S700-S704, 2009, doi: 10.1002/ppap.200931702.
- [77] P. Muranyi, J. Wunderlich, et M. Heise, « Sterilization efficiency of a cascaded dielectric barrier discharge », *J. Appl. Microbiol.*, vol. 103, n° 5, p. 1535-1544, 2007, doi: 10.1111/j.1365-2672.2007.03385.x.
- [78] R. N. S. Sodhi, « Application of surface analytical and modification techniques to biomaterial research », *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, vol. 81, n° 3, p. 269-284, sept. 1996, doi: 10.1016/0368-2048(95)02665-7.
- [79] P. K. Chu, J. Y. Chen, L. P. Wang, et N. Huang, « Plasma-surface modification of biomaterials », p. 64, 2002.

- [80] **S. Cheruthazhickatt, M. Černák, P. Slavíček, et J. Havel**, « Gas plasmas and plasma modified materials in medicine », *J. Appl. Biomed.*, vol. 8, n° 2, p. 55-66, juill. 2010, doi: 10.2478/v10136-009-0013-9.
- [81] H. W. Herrmann, I. Henins, J. Park, et G. S. Selwyn, « Decontamination of chemical and biological warfare (CBW) agents using an atmospheric pressure plasma jet (APPJ) », *Phys. Plasmas*, vol. 6, n° 5, p. 2284-2289, mai 1999, doi: 10.1063/1.873480.
- [82] O. Kylián, H. Rauscher, D. Gilliland, F. Brétagnol, et F. Rossi, « Removal of model proteins by means of low-pressure inductively coupled plasma discharge », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 41, n° 9, p. 095201, mai 2008, doi: 10.1088/0022-3727/41/9/095201.
- [83] H. Miao et C. Jierong, « Inactivation of Escherichia coli and properties of medical poly(vinyl chloride) in remote-oxygen plasma », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, n° 11, p. 5690-5697, mars 2009, doi: 10.1016/j.apsusc.2008.12.056.
- [84] J. R. Hollahan, B. B. Stafford, R. D. Falb, et S. T. Payne, « Attachment of amino groups to polymer surfaces by radiofrequency plasmas », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 13, n° 4, p. 807-816, avr. 1969, doi: 10.1002/app.1969.070130419.
- [85] C. Ozcan, P. Zorlutuna, V. Hasirci, et N. Hasirci, « Influence of Oxygen Plasma Modification on Surface Free Energy of PMMA Films and Cell Attachment », *Macromol. Symp.*, vol. 269, n° 1, p. 128-137, août 2008, doi: 10.1002/masy.200850916.
- [86] M. Selcuk, L. Oksuz, et P. Basaran, « Decontamination of grains and legumes infected with Aspergillus spp. and Penicillium spp. by cold plasma treatment », *Bioresour. Technol.*, vol. 99, n° 11, p. 5104-5109, juill. 2008, doi: 10.1016/j.biortech.2007.09.076.
- [87] H. Hashizume *et al.*, « Inactivation effects of neutral reactive-oxygen species on *Penicillium digitatum* spores using non-equilibrium atmospheric-pressure oxygen radical source », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, n° 15, p. 153708, oct. 2013, doi: 10.1063/1.4824892.
- [88] S. Kitazaki, K. Koga, M. Shiratani, et N. Hayashi, « Growth Enhancement of Radish Sprouts Induced by Low Pressure O₂ Radio Frequency Discharge Plasma Irradiation », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 51, n° 1, p. 01AE01, janv. 2012, doi: 10.1143/JJAP.51.01AE01.
- [89] S. Kitazaki, T. Sarinont, K. Koga, N. Hayashi, et M. Shiratani, « Plasma induced long-term growth enhancement of Raphanus sativus L. using combinatorial atmospheric air dielectric barrier discharge plasmas », *Curr. Appl. Phys.*, vol. 14, p. S149-S153, juill. 2014, doi: 10.1016/j.cap.2013.11.056.
- [90] L. Sivachandiran et A. Khacef, « Enhanced seed germination and plant growth by atmospheric pressure cold air plasma: combined effect of seed and water treatment », *RSC Adv.*, vol. 7, n° 4, p. 1822-1832, 2017, doi: 10.1039/C6RA24762H.
- [91] **N. Puač** *et al.*, « Long and short term effects of plasma treatment on meristematic plant cells », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, n° 21, p. 214106, mai 2014, doi: 10.1063/1.4880360.
- [92] **N. Puač** *et al.*, « Activity of catalase enzyme in Paulownia tomentosa seeds during the process of germination after treatments with low pressure plasma and plasma activated water », *Plasma Process. Polym.*, vol. 15, n° 2, févr. 2018, doi: 10.1002/ppap.201700082.
- [93] S. Sadhu, R. Thirumdas, R. R. Deshmukh, et U. S. Annapure, « Influence of cold plasma on the enzymatic activity in germinating mung beans (*Vigna radiate*) », *LWT*, vol. 78, p. 97-104, mai 2017, doi: 10.1016/j.lwt.2016.12.026.

- [94] S.-H. Ji *et al.*, « Effects of high voltage nanosecond pulsed plasma and micro DBD plasma on seed germination, growth development and physiological activities in spinach », *Arch. Biochem. Biophys.*, vol. 605, p. 117-128, sept. 2016, doi: 10.1016/j.abb.2016.02.028.
- [95] T. Dufour, S. Zhang, S. Simon, et A. Rousseau, « Reactive species involved in higher seeds germination and shoots vigor through direct plasma exposure and plasma-activated liquids », *ArXiv180208723 Phys. Q-Bio*, févr. 2018.
- [96] B. Kleineidam, M. Nokhbehshaim, J. Deschner, et G. Wahl, « Effect of cold plasma on periodontal wound healing—an in vitro study », *Clin. Oral Investig.*, vol. 23, n° 4, p. 1941-1950, avr. 2019, doi: 10.1007/s00784-018-2643-3.
- [97] J.-H. Lee, E.-H. Choi, K.-M. Kim, et K.-N. Kim, « Effect of non-thermal air atmospheric pressure plasma jet treatment on gingival wound healing », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 49, n° 7, p. 075402, 2016, doi: 10.1088/0022-3727/49/7/075402.
- [98] C. Chutsirimongkol, D. Boonyawan, N. Polnikorn, W. Techawatthanawisan, et T. Kundilokchai, « Non-Thermal Plasma for Acne and Aesthetic Skin Improvement », *Plasma Med.*, vol. 4, n° 1-4, 2014, doi: 10.1615/PlasmaMed.2014011952.
- [99] G. Daeschlein *et al.*, « In Vitro Killing of Clinical Fungal Strains by Low-Temperature Atmospheric-Pressure Plasma Jet », *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 39, n° 2, p. 815-821, févr. 2011, doi: 10.1109/TPS.2010.2063441.
- [100] M. J. Potter, R. Harrison, A. Ramsden, B. Bryan, P. Andrews, et D. Gault, « Facial Acne and Fine Lines: Transforming Patient Outcomes With Plasma Skin Regeneration », *Ann. Plast. Surg.*, vol. 58, n° 6, p. 608–613, juin 2007, doi: 10.1097/01.sap.0000252481.84134.fe.
- [101] H. W. Lee, G. J. Kim, J. M. Kim, J. K. Park, J. K. Lee, et G. C. Kim, « Tooth Bleaching with Nonthermal Atmospheric Pressure Plasma », *J. Endod.*, vol. 35, n° 4, p. 587-591, avr. 2009, doi: 10.1016/j.joen.2009.01.008.
- [102] S. Ognier, D. Iya-sou, C. Fourmond, et S. Cavadias, « Analysis of Mechanisms at the Plasma–Liquid Interface in a Gas–Liquid Discharge Reactor Used for Treatment of Polluted Water », *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 4, n° 29, p. 261-273, 2009, doi: 10.1007/s11090-009-9179-x.
- [103] G. Fridman *et al.*, « Comparison of Direct and Indirect Effects of Non-Thermal Atmospheric-Pressure Plasma on Bacteria », *Plasma Process. Polym.*, vol. 4, n° 4, p. 370-375, mai 2007, doi: 10.1002/ppap.200600217.
- [104] M. Laroussi, C. Tendero, X. Lu, S. Alla, et W. L. Hynes, « Inactivation of Bacteria by the Plasma Pencil », *Plasma Process. Polym.*, vol. 3, n° 6-7, p. 470-473, août 2006, doi: 10.1002/ppap.200600005.
- [105] F. Marchal *et al.*, « Inactivation of Gram-positive biofilms by low-temperature plasma jet at atmospheric pressure », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 45, n° 34, p. 345202, août 2012, doi: 10.1088/0022-3727/45/34/345202.
- [106] P. Unger *et al.*, « Cold Atmospheric Plasma (CAP) Changes Gene Expression of Key Molecules of the Wound Healing Machinery and Improves Wound Healing In Vitro and In Vivo », *PLOS ONE*, vol. 8, n° 11, p. e79325, nov. 2013, doi: 10.1371/journal.pone.0079325.
- [107] G.-M. Xu *et al.*, « Dual effects of atmospheric pressure plasma jet on skin wound healing of mice », *Wound Repair Regen.*, vol. 23, n° 6, p. 878-884, nov. 2015, doi: 10.1111/wrr.12364.
- [108] Y.-W. Hung, L.-T. Lee, Y.-C. Peng, C.-T. Chang, Y.-K. Wong, et K.-C. Tung, « Effect of a nonthermal-atmospheric pressure plasma jet on wound healing: An

- animal study », *J. Chin. Med. Assoc.*, vol. 79, n° 6, p. 320-328, juin 2016, doi: 10.1016/j.jcma.2015.06.024.
- [109] S. Fathollah *et al.*, « Investigation on the effects of the atmospheric pressure plasma on wound healing in diabetic rats », *Sci. Rep.*, vol. 6, p. 19144, févr. 2016, doi: 10.1038/srep19144.
- [110] S. A. Ermolaeva *et al.*, « Bactericidal effects of non-thermal argon plasma in vitro, in biofilms and in the animal model of infected wounds », *J. Med. Microbiol.*, vol. 60, n° 1, p. 75-83, janv. 2011, doi: 10.1099/jmm.0.020263-0.
- [111] G. Isbary *et al.*, « A first prospective randomized controlled trial to decrease bacterial load using cold atmospheric argon plasma on chronic wounds in patients », *Br. J. Dermatol.*, vol. 163, n° 1, p. 78-82, juill. 2010, doi: 10.1111/j.1365-2133.2010.09744.x.
- [112] A. Schmidt *et al.*, « Non-thermal Plasma Activates Human Keratinocytes by Stimulation of Antioxidant and Phase II Pathways », *J. Biol. Chem.*, vol. 290, n° 11, p. 6731-6750, mars 2015, doi: 10.1074/jbc.M114.603555.
- [113] A. V. Nastuta, I. Topala, C. Grigoras, V. Pohoata, et G. Popa, « Stimulation of wound healing by helium atmospheric pressure plasma treatment », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 44, n° 10, p. 105204, 2011, doi: 10.1088/0022-3727/44/10/105204.
- [114] G. Lloyd, G. Friedman, S. Jafri, G. Schultz, A. Fridman, et K. Harding, « Gas Plasma: Medical Uses and Developments in Wound Care », *Plasma Process. Polym.*, vol. 7, n° 3-4, p. 194-211, mars 2010, doi: 10.1002/ppap.200900097.
- [115] D. Lendeckel *et al.*, « Proteomic Changes of Tissue-Tolerable Plasma Treated Airway Epithelial Cells and Their Relation to Wound Healing », *BioMed Research International*, 2015. <https://www.hindawi.com/journals/bmri/2015/506059/> (consulté le janv. 25, 2018).
- [116] M. Keidar *et al.*, « Cold plasma selectivity and the possibility of a paradigm shift in cancer therapy », *Br. J. Cancer*, vol. 105, n° 9, Art. n° 9, oct. 2011, doi: 10.1038/bjc.2011.386.
- [117] X. Zhang, M. Li, R. Zhou, K. Feng, et S. Yang, « Ablation of liver cancer cells *in vitro* by a plasma needle », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, n° 2, p. 021502, juill. 2008, doi: 10.1063/1.2959735.
- [118] J. Chauvin, F. Judee, N. Merbahi, et P. Vicendo, « Effects of Plasma Activated Medium on Head and Neck FaDu Cancerous Cells: Comparison of 3D and 2D Response », 2018, doi: info:doi/10.2174/1871520617666170801111055.
- [119] F. Judée, C. Fongia, B. Ducommun, M. Yousfi, V. Lobjois, et N. Merbahi, « Short and long time effects of low temperature Plasma Activated Media on 3D multicellular tumor spheroids », *Sci. Rep.*, vol. 6, p. 21421, févr. 2016, doi: 10.1038/srep21421.
- [120] J. Chauvin *et al.*, « Elucidation of in vitro cellular steps induced by antitumor treatment with plasma-activated medium », *Sci. Rep.*, vol. 9, n° 1, Art. n° 1, mars 2019, doi: 10.1038/s41598-019-41408-6.
- [121] W. Van Boxem *et al.*, « Anti-cancer capacity of plasma-treated PBS: effect of chemical composition on cancer cell cytotoxicity », *Sci. Rep.*, vol. 7, n° 1, Art. n° 1, nov. 2017, doi: 10.1038/s41598-017-16758-8.
- [122] S. Bekeschus, A. Lin, A. Fridman, K. Wende, K.-D. Weltmann, et V. Miller, « A Comparison of Floating-Electrode DBD and kINPen Jet: Plasma Parameters to Achieve Similar Growth Reduction in Colon Cancer Cells Under Standardized Conditions », *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 38, n° 1, p. 1-12, janv. 2018, doi: 10.1007/s11090-017-9845-3.

- [123] E. Panuccio, K. Leunen, E. V. Nieuwenhuysen, P. Neven, S. Lambrechts, et I. Vergote, « Use of PlasmaJet for Peritoneal Carcinomatosis in Ovarian Cancer », *Int. J. Gynecol. Cancer*, vol. 26, n° 8, oct. 2016, doi: 10.1097/IGC.0000000000000788.
- [124] A. Dubuc *et al.*, « Use of cold-atmospheric plasma in oncology: a concise systematic review », *Ther. Adv. Med. Oncol.*, vol. 10, p. 1758835918786475, janv. 2018, doi: 10.1177/1758835918786475.
- [125] A. E. K. Loo *et al.*, « Effects of Hydrogen Peroxide on Wound Healing in Mice in Relation to Oxidative Damage », *PLOS ONE*, vol. 7, n° 11, p. e49215, nov. 2012, doi: 10.1371/journal.pone.0049215.
- [126] **A. M. Hirst, F. M. Frame, M. Arya, N. J. Maitland, et D. O'Connell**, « Low temperature plasmas as emerging cancer therapeutics: the state of play and thoughts for the future », *Tumor Biol.*, vol. 37, n° 6, p. 7021-7031, juin 2016, doi: 10.1007/s13277-016-4911-7.
- [127] B. Haertel, T. von Woedtke, K.-D. Weltmann, et U. Lindequist, « Non-Thermal Atmospheric-Pressure Plasma Possible Application in Wound Healing », *Biomol. Ther.*, vol. 22, n° 6, p. 477-490, nov. 2014, doi: 10.4062/biomolther.2014.105.
- [128] M. Bafoil *et al.*, « Effects of low temperature plasmas and plasma activated waters on Arabidopsis thaliana germination and growth », *PLOS ONE*, vol. 13, n° 4, p. e0195512, avr. 2018, doi: 10.1371/journal.pone.0195512.
- [129] S. A. Norberg, E. Johnsen, et M. J. Kushner, « Helium atmospheric pressure plasma jets touching dielectric and metal surfaces », *J. Appl. Phys.*, 20150707, doi: 10.1063/1.4923345.
- [130] D. Breden et L. L. Raja, « Computational study of the interaction of cold atmospheric helium plasma jets with surfaces », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 23, n° 6, p. 065020, 2014, doi: 10.1088/0963-0252/23/6/065020.
- [131] S. Hofmann, K. van Gils, S. van der Linden, S. Iseni, et P. Bruggeman, « Time and spatial resolved optical and electrical characteristics of continuous and time modulated RF plasmas in contact with conductive and dielectric substrates », *Eur. Phys. J. D*, vol. 68, n° 3, p. 56, mars 2014, doi: 10.1140/epjd/e2014-40430-3.
- [132] T. Darny, J.-M. Pouvesle, V. Puech, C. Douat, S. Dozias, et E. Robert, « Analysis of conductive target influence in plasma jet experiments through helium metastable and electric field measurements », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 26, n° 4, p. 045008, 2017, doi: 10.1088/1361-6595/aa5b15.
- [133] W. Yan et D. J. Economou, « Simulation of a non-equilibrium helium plasma bullet emerging into oxygen at high pressure (250–760 Torr) and interacting with a substrate », *J. Appl. Phys.*, vol. 120, n° 12, p. 123304, sept. 2016, doi: 10.1063/1.4963115.
- [134] C. Julie, « Etude des mécanismes anti-cancéreux induits par milieux activés par jet de plasma froid : vers une nouvelle approche thérapeutique. », Université de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier.
- [135] F. Judée, « Liquides activés par jet de plasma froid pour le traitement sélectif du cancer colorectal : synthèse, caractérisation et essais thérapeutiques sur modèles cellulaires 3D in vitro et in vivo », Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2016.
- [136] E. Grisetti, « Etude préclinique des effets des liquides activés par plasma froid et des champs électriques pulsés sur la croissance tumorale. », Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2020.
- [137] J. Chauvin, F. Judée, M. Yousfi, P. Vicendo, et N. Merbahi, « Analysis of reactive oxygen and nitrogen species generated in three liquid media by low temperature

- helium plasma jet », *Sci. Rep.*, vol. 7, n° 1, p. 4562, juill. 2017, doi: 10.1038/s41598-017-04650-4.
- [138] F. Judée, C. Fongia, B. Ducommun, M. Yousfi, V. Lobjois, et N. Merbahi, « Short and long time effects of low temperature Plasma Activated Media on 3D multicellular tumor spheroids », *Sci. Rep.*, vol. 6, p. 21421, févr. 2016, doi: 10.1038/srep21421.
- [139] J. Jarrige, M. Laroussi, et E. Karakas, « Formation and dynamics of plasma bullets in a non-thermal plasma jet: influence of the high-voltage parameters on the plume characteristics », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 19, n° 6, p. 065005, déc. 2010, doi: 10.1088/0963-0252/19/6/065005.
- [140] G. H. Dieke et H. M. Crosswhite, « The ultraviolet bands of OH Fundamental data », *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 2, n° 2, p. 97-199, avr. 1962, doi: 10.1016/0022-4073(62)90061-4.
- [141] S. Pellerin, J. M. Cormier, F. Richard, K. Musiol, et J. Chapelle, « A spectroscopic diagnostic method using UV OH band spectrum », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 29, n° 3, p. 726, 1996, doi: 10.1088/0022-3727/29/3/034.
- [142] C. de Izarra, « UV OH spectrum used as a molecular pyrometer », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 33, n° 14, p. 1697, 2000, doi: 10.1088/0022-3727/33/14/309.
- [143] J.-G. Lacombe, Y. Delannoy, et C. Trassy, « Modélisation des transferts radiatifs dans les plasmas thermiques », p. 6, 2007.
- [144] M. Kalal et K. Nugent, « Abel inversion using fast Fourier transforms », *Appl. Opt.*, vol. 27, n° 10, p. 1956-1959, mai 1988, doi: 10.1364/AO.27.001956.
- [145] A. Stancampiano, E. Simoncelli, M. Boselli, V. Colombo, et M. Gherardi, « Experimental investigation on the interaction of a nanopulsed plasma jet with a liquid target », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 27, n° 12, p. 125002, déc. 2018, doi: 10.1088/1361-6595/aae9d0.
- [146] O. Guaitella et A. Sobota, « The impingement of a kHz helium atmospheric pressure plasma jet on a dielectric surface », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 48, n° 25, p. 255202, 2015, doi: 10.1088/0022-3727/48/25/255202.
- [147] **R. Zaplotnik, M. Bišćan, Z. Kregar, U. Cvelbar, M. Mozetič, et S. Milošević**, « Influence of a sample surface on single electrode atmospheric plasma jet parameters », *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 103-104, p. 124-130, janv. 2015, doi: 10.1016/j.sab.2014.12.004.
- [148] M. Laroussi, X. Lu, V. Kolobov, et R. Arslanbekov, « Power consideration in the pulsed dielectric barrier discharge at atmospheric pressure », *J. Appl. Phys.*, vol. 96, n° 5, p. 3028-3030, sept. 2004, doi: 10.1063/1.1777392.
- [149] W. Yan et D. J. Economou, « Gas flow rate dependence of the discharge characteristics of a helium atmospheric pressure plasma jet interacting with a substrate », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 50, n° 41, p. 415205, 2017, doi: 10.1088/1361-6463/aa8794.
- [150] E. Robert, V. Sarron, T. Darny, D. Riès, S. Dozias, J. Fontane, L. Joly, et J.M. Pouvesle, « Rare gas flow structuration in plasma jet experiments », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 23, n° 1, p. 012003, 2014, doi: 10.1088/0963-0252/23/1/012003.
- [151] N. Jiang, J. Yang, F. He, et Z. Cao, « Interplay of discharge and gas flow in atmospheric pressure plasma jets », *J. Appl. Phys.*, vol. 109, n° 9, p. 093305, mai 2011, doi: 10.1063/1.3581067.
- [152] J.-S. Oh, O. T. Olabanji, C. Hale, R. Mariani, K. Kontis, et J. W. Bradley, « Imaging gas and plasma interactions in the surface-chemical modification of polymers using micro-plasma jets », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 44, n° 15, p. 155206, avr. 2011, doi: 10.1088/0022-3727/44/15/155206.

- [153] E. Karakas, M. Koklu, et M. Laroussi, « Correlation between helium mole fraction and plasma bullet propagation in low temperature plasma jets », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 43, n° 15, p. 155202, avr. 2010, doi: 10.1088/0022-3727/43/15/155202.
- [154] S. Hofmann, A. F. H. van Gessel, T. Verreycken, et P. Bruggeman, « Power dissipation, gas temperatures and electron densities of cold atmospheric pressure helium and argon RF plasma jets », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 20, n° 6, p. 065010, 2011, doi: 10.1088/0963-0252/20/6/065010.
- [155] E. R. W. V. Doremaele, V. S. S. K. Kondeti, et P. J. Bruggeman, « Effect of plasma on gas flow and air concentration in the effluent of a pulsed cold atmospheric pressure helium plasma jet », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 27, n° 9, p. 095006, 2018, doi: 10.1088/1361-6595/aadbd3.
- [156] J.-S. Oh, Y. Aranda-Gonzalvo, et J. W. Bradley, « Time-resolved mass spectroscopic studies of an atmospheric-pressure helium microplasma jet », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 44, n° 36, p. 365202, sept. 2011, doi: 10.1088/0022-3727/44/36/365202.
- [157] E. Robert, V. Sarron, D. Riès, S. Dozias, M. Vandamme, et J.-M. Pouvesle, « Characterization of pulsed atmospheric-pressure plasma streams (PAPS) generated by a plasma gun », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 21, n° 3, p. 034017, 2012, doi: 10.1088/0963-0252/21/3/034017.
- [158] F. Fawaz, « **Simulation multidimensionnelle d'un jet de plasma froid d'hélium pour des applications biomédicales** », These de doctorat, Toulouse 3, 2019.
- [159] J. Jansky, T. Algwari, D. O'Connell, et A. Bourdon, « Experimental–Modeling Study of an Atmospheric-Pressure Helium Discharge Propagating in a Thin Dielectric Tube », *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 40, n° 11, p. 2912-2919, nov. 2012, doi: 10.1109/TPS.2012.2209129.
- [160] G. V. Naidis, « Modelling of streamer propagation in atmospheric-pressure helium plasma jets », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 43, n° 40, p. 402001, oct. 2010, doi: 10.1088/0022-3727/43/40/402001.
- [161] L. Wang, Y. Zheng, et S. Jia, « Numerical study of the interaction of a helium atmospheric pressure plasma jet with a dielectric material », *Phys. Plasmas*, vol. 23, n° 10, p. 103504, oct. 2016, doi: 10.1063/1.4964482.
- [162] B. L. M. Klarenaar, O. Guaitella, R. Engeln, et A. Sobota, « How dielectric, metallic and liquid targets influence the evolution of electron properties in a pulsed He jet measured by Thomson and Raman scattering », *Plasma Sources Sci. Technol.*, 2018, doi: 10.1088/1361-6595/aad4d7.
- [163] P. Viegas *et al.*, « Investigation of a plasma–target interaction through electric field characterization examining surface and volume charge contributions: modeling and experiment », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 27, n° 9, p. 094002, 2018, doi: 10.1088/1361-6595/aadcc0.
- [164] Q. Xiong, A. Y. Nikiforov, M. Á. González, C. Leys, et X. P. Lu, « Characterization of an atmospheric helium plasma jet by relative and absolute optical emission spectroscopy », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 22, n° 1, p. 015011, 2013, doi: 10.1088/0963-0252/22/1/015011.
- [165] A. Sarani, A. Yu. Nikiforov, et C. Leys, « Atmospheric pressure plasma jet in Ar and Ar/H₂O mixtures: Optical emission spectroscopy and temperature measurements », *Phys. Plasmas*, vol. 17, n° 6, p. 063504, juin 2010, doi: 10.1063/1.3439685.
- [166] A. Begum, M. Laroussi, et M. R. Pervez, « Atmospheric pressure He-air plasma jet: Breakdown process and propagation phenomenon », *AIP Adv.*, vol. 3, n° 6, p. 062117, juin 2013, doi: 10.1063/1.4811464.

- [167] N. Balcon, A. Aanesland, et R. Boswell, « Pulsed RF discharges, glow and filamentary mode at atmospheric pressure in argon », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 16, n° 2, p. 217, 2007, doi: 10.1088/0963-0252/16/2/002.
- [168] R. A. Gottscho, « Glow-discharge sheath electric fields: Negative-ion, power, and frequency effects », *Phys. Rev. A*, vol. 36, n° 5, p. 2233-2242, 1987, doi: 10.1103/PhysRevA.36.2233.
- [169] H. Yamada *et al.*, « Spectroscopy of reactive species produced by low-energy atmospheric-pressure plasma on conductive target material surface », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 49, n° 39, p. 394001, 2016, doi: 10.1088/0022-3727/49/39/394001.
- [170] G. A. Khayrallah et S. J. Smith, « Radiative lifetime measurement of the 3^1S , 3^1D , 4^1D , 4^1F , and 5^1F excited states of helium », *Phys. Rev. A*, vol. 18, n° 2, p. 559-570, août 1978, doi: 10.1103/PhysRevA.18.559.
- [171] Y. Itikawa et N. Mason, « Cross Sections for Electron Collisions with Water Molecules », *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 34, n° 1, p. 1-22, févr. 2005, doi: 10.1063/1.1799251.
- [172] A. Stancampiano, E. Simoncelli, M. Boselli, V. Colombo, et M. Gherardi, « Experimental investigation on the interaction of a nanopulsed plasma jet with a liquid target », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 27, n° 12, p. 125002, déc. 2018, doi: 10.1088/1361-6595/aae9d0.
- [173] T. Darny, J.-M. Pouvesle, J. Fontane, L. Joly, S. Dozias, et É. Robert, « Plasma action on helium flow in cold atmospheric pressure plasma jet experiments », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 26, n° 10, p. 105001-105012, oct. 2017, doi: 10.1088/1361-6595/aa8877.
- [174] O. Sakai, T. Sakaguchi, Y. Ito, et K. Tachibana, « Interaction and control of millimetre-waves with microplasma arrays », *Plasma Phys. Control. Fusion*, vol. 47, n° 12B, p. B617, nov. 2005, doi: 10.1088/0741-3335/47/12B/S45.
- [175] A. Ricard, Ph. Décomps, et F. Massines, « Kinetics of radiative species in helium pulsed discharge at atmospheric pressure », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 112, n° 1, p. 1-4, févr. 1999, doi: 10.1016/S0257-8972(98)00797-X.
- [176] A. Vasile Nastuta, V. Pohoata, et I. Topala, « Atmospheric pressure plasma jet—Living tissue interface: Electrical, optical, and spectral characterization », *J. Appl. Phys.*, vol. 113, n° 18, p. 183302, mai 2013, doi: 10.1063/1.4804319.
- [177] X. Damany *et al.*, « Impact of an atmospheric argon plasma jet on a dielectric surface and desorption of organic molecules », *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, vol. 75, n° 2, p. 24713, août 2016, doi: 10.1051/epjap/2016150594.
- [178] G. Dilecce et S. D. Benedictis, « Laser diagnostics of high-pressure discharges: laser induced fluorescence detection of OH in He/Ar–H₂O dielectric barrier discharges », *Plasma Phys. Control. Fusion*, vol. 53, n° 12, p. 124006, 2011, doi: 10.1088/0741-3335/53/12/124006.
- [179] R. Ono, Y. Nakagawa, et T. Oda, « Effect of pulse width on the production of radicals and excited species in a pulsed positive corona discharge », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 44, n° 48, p. 485201, 2011, doi: 10.1088/0022-3727/44/48/485201.
- [180] R. Ono et T. Oda, « Measurement of gas temperature and OH density in the afterglow of pulsed positive corona discharge », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 41, n° 3, p. 035204, 2008, doi: 10.1088/0022-3727/41/3/035204.
- [181] S. Kanazawa, H. Tanaka, A. Kajiwara, T. Ohkubo, Y. Nomoto, M. Kocik, J. Mizeraczyk, and J.S. Chang, « LIF imaging of OH radicals in DC positive streamer

- coronas », *Thin Solid Films*, vol. 515, n° 9, p. 4266-4271, mars 2007, doi: 10.1016/j.tsf.2006.02.046.
- [182] L. Magne, S. Pasquiers, N. Blin-Simiand, et C. Postel, « Production and reactivity of the hydroxyl radical in homogeneous high pressure plasmas of atmospheric gases containing traces of light olefins », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 40, n° 10, p. 3112-3127, mai 2007, doi: 10.1088/0022-3727/40/10/015.
- [183] R. Sankaranarayanan, B. Pashaie, et S. K. Dhali, « Laser-induced fluorescence of OH radicals in a dielectric barrier discharge », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, n° 19, p. 2970-2972, nov. 2000, doi: 10.1063/1.1324002.
- [184] T. Verreycken, R. M. van der Horst, A. H. F. M. Baede, E. M. V. Veldhuizen, et P. J. Bruggeman, « Time and spatially resolved LIF of OH in a plasma filament in atmospheric pressure He–H₂O », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 45, n° 4, p. 045205, 2012, doi: 10.1088/0022-3727/45/4/045205.
- [185] Q. Xiong *et al.*, « Absolute OH density determination by laser induced fluorescence spectroscopy in an atmospheric pressure RF plasma jet », *Eur. Phys. J. D*, vol. 66, n° 11, p. 281, nov. 2012, doi: 10.1140/epjd/e2012-30474-8.
- [186] **J. Voráč, P. Dvořák, V. Procházka, J. Ehlbeck, et S. Reuter**, « Measurement of hydroxyl radical (OH) concentration in an argon RF plasma jet by laser-induced fluorescence », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 22, n° 2, p. 025016, 2013, doi: 10.1088/0963-0252/22/2/025016.
- [187] T. Verreycken, R. Mensink, R. van der Horst, N. Sadeghi, et P. J. Bruggeman, « Absolute OH density measurements in the effluent of a cold atmospheric-pressure Ar–H₂O RF plasma jet in air », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 22, n° 5, p. 055014, août 2013, doi: 10.1088/0963-0252/22/5/055014.
- [188] **M. Tański *et al.***, « Measurement of OH radicals distribution in a microwave plasma sheet using LIF method », *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 222, p. 117268, nov. 2019, doi: 10.1016/j.saa.2019.117268.
- [189] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure: Diatomic molecules*. Prentice-Hall, 1939.
- [190] **J. Voráč, P. Dvořák, et M. Mrkvičková**, « Laser-Induced Fluorescence of Hydroxyl (OH) Radical in Cold Atmospheric Discharges », *Photon Count. - Fundam. Appl.*, 2018, doi: 10.5772/intechopen.72274.
- [191] **J. Voráč, A. Obrušník, V. Procházka, P. Dvořák, et M. Talába**, « Spatially resolved measurement of hydroxyl radical (OH) concentration in an argon RF plasma jet by planar laser-induced fluorescence », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 23, n° 2, p. 025011, 2014, doi: 10.1088/0963-0252/23/2/025011.
- [192] V. L. Kasyutich, « Pressure broadening parameters of the hydroxyl radical A 2 Σ^+ ($v'=0$) \leftarrow X 2 $\Pi_{3/2}$ ($v=0$) transitions at ca. 308 nm », *Eur. Phys. J. - At. Mol. Opt. Plasma Phys.*, vol. 33, n° 1, p. 29-33, avr. 2005, doi: 10.1140/epjd/e2005-00022-0.
- [193] L. Jorge, *LIFBASE: Database and spectral simulation program version 2.1.1.* .
- [194] A. Bucholtz, « Rayleigh-scattering calculations for the terrestrial atmosphere », *Appl. Opt.*, vol. 34, n° 15, p. 2765, mai 1995, doi: 10.1364/AO.34.002765.
- [195] R. B. Miles, W. R. Lempert, et J. N. Forkey, « Laser Rayleigh scattering », *Meas. Sci. Technol.*, vol. 12, n° 5, p. R33–R51, avr. 2001, doi: 10.1088/0957-0233/12/5/201.
- [196] R. Thalman, K. J. Zarzana, M. A. Tolbert, et R. Volkamer, « Rayleigh scattering cross-section measurements of nitrogen, argon, oxygen and air », *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 147, p. 171-177, nov. 2014, doi: 10.1016/j.jqsrt.2014.05.030.

- [197] G. Dilecce, L. M. Martini, P. Tosi, M. Scotoni, et S. D. Benedictis, « Laser induced fluorescence in atmospheric pressure discharges », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 24, n° 3, p. 034007, mai 2015, doi: 10.1088/0963-0252/24/3/034007.
- [198] Y. Yue *et al.*, « A donut-shape distribution of OH radicals in atmospheric pressure plasma jets », *J. Appl. Phys.*, vol. 121, n° 3, p. 033302, janv. 2017, doi: 10.1063/1.4973796.
- [199] Y. Yue, X. Pei, D. Gidon, F. Wu, S. Wu, et X. Lu, « Investigation of plasma dynamics and spatially varying O and OH concentrations in atmospheric pressure plasma jets impinging on glass, water and metal substrates », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 27, n° 6, p. 064001, 2018, doi: 10.1088/1361-6595/aac618.
- [200] D. Riès, G. Dilecce, E. Robert, P. F. Ambrico, S. Dozias, et J.-M. Pouvesle, « LIF and fast imaging plasma jet characterization relevant for NTP biomedical applications », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 47, n° 27, p. 275401, 2014, doi: 10.1088/0022-3727/47/27/275401.
- [201] X. Pei, S. Wu, Y. Xian, X. Lu, et Y. Pan, « On OH Density of an Atmospheric Pressure Plasma Jet by Laser-Induced Fluorescence », *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 42, n° 5, p. 1206-1210, mai 2014, doi: 10.1109/TPS.2014.2306921.
- [202] S. Yonemori et R. Ono, « Flux of OH and O radicals onto a surface by an atmospheric-pressure helium plasma jet measured by laser-induced fluorescence », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 47, n° 12, p. 125401, 2014, doi: 10.1088/0022-3727/47/12/125401.
- [203] P. Bruggeman et D. C. Schram, « On OH production in water containing atmospheric pressure plasmas », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 19, n° 4, p. 045025, juill. 2010, doi: 10.1088/0963-0252/19/4/045025.
- [204] J. T. Herron et D. S. Green, « Chemical Kinetics Database and Predictive Schemes for Nonthermal Humid Air Plasma Chemistry. Part II. Neutral Species Reactions », *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 21, n° 3, p. 459-481, sept. 2001, doi: 10.1023/A:1011082611822.
- [205] F. Judée, S. Simon, C. Bailly, et T. Dufour, « Plasma-activation of tap water using DBD for agronomy applications: Identification and quantification of long lifetime chemical species and production/consumption mechanisms », *Water Res.*, vol. 133, p. 47-59, avr. 2018, doi: 10.1016/j.watres.2017.12.035.
- [206] M. Bafoil, A. L. Ru, N. Merbahi, O. Eichwald, C. Dunand, et M. Yousfi, « New insights of low-temperature plasma effects on germination of three genotypes of *Arabidopsis thaliana* seeds under osmotic and saline stresses », *Sci. Rep.*, vol. 9, n° 1, Art. n° 1, juin 2019, doi: 10.1038/s41598-019-44927-4.
- [207] R. Thirumdas *et al.*, « Plasma activated water (PAW): Chemistry, physico-chemical properties, applications in food and agriculture », *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 77, p. 21-31, juill. 2018, doi: 10.1016/j.tifs.2018.05.007.
- [208] R. Laurita, D. Barbieri, M. Gherardi, V. Colombo, et P. Lukes, « Chemical analysis of reactive species and antimicrobial activity of water treated by nanosecond pulsed DBD air plasma », *Clin. Plasma Med.*, vol. 3, n° 2, p. 53-61, déc. 2015, doi: 10.1016/j.cpme.2015.10.001.
- [209] R. Ma, G. Wang, Y. Tian, K. Wang, J. Zhang, et J. Fang, « Non-thermal plasma-activated water inactivation of food-borne pathogen on fresh produce », *J. Hazard. Mater.*, vol. 300, p. 643-651, déc. 2015, doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.07.061.
- [210] K. Oehmigen, M. Hähnel, R. Brandenburg, Ch. Wilke, K.-D. Weltmann, et Th. von Woedtke, « The Role of Acidification for Antimicrobial Activity of Atmospheric Pressure Plasma in Liquids », *Plasma Process. Polym.*, vol. 7, n° 3-4, p. 250-257, mars 2010, doi: 10.1002/ppap.200900077.

- [211] **K. Kutasi, D. Popović, N. Krstulović, et S. Milošević**, « Tuning the composition of plasma-activated water by a surface-wave microwave discharge and a kHz plasma jet », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 28, n° 9, p. 095010, sept. 2019, doi: 10.1088/1361-6595/ab3c2f.
- [212] J. Chauvin, F. Judée, M. Yousfi, P. Vicendo, et N. Merbahi, « Analysis of reactive oxygen and nitrogen species generated in three liquid media by low temperature helium plasma jet », *Sci. Rep.*, vol. 7, n° 1, p. 4562, juill. 2017, doi: 10.1038/s41598-017-04650-4.
- [213] J.-L. Brisset et E. Hnatiuc, « Peroxynitrite: A Re-examination of the Chemical Properties of Non-thermal Discharges Burning in Air Over Aqueous Solutions », *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 4, n° 32, p. 655-674, 2012, doi: 10.1007/s11090-012-9384-x.
- [214] S. A. Norberg, W. Tian, E. Johnsen, et M. J. Kushner, « Atmospheric pressure plasma jets interacting with liquid covered tissue: touching and not-touching the liquid », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 47, n° 47, p. 475203, 2014, doi: 10.1088/0022-3727/47/47/475203.
- [215] S. A. Norberg, G. M. Parsey, A. M. Lietz, E. Johnsen, et M. J. Kushner, « Atmospheric pressure plasma jets onto a reactive water layer over tissue: pulse repetition rate as a control mechanism », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 52, n° 1, p. 015201, 2019, doi: 10.1088/1361-6463/aae41e.
- [216] **J. S. Sousa, K. Niemi, L. J. Cox, Q. Th. Algwari, T. Gans, et D. O'Connell**, « Cold atmospheric pressure plasma jets as sources of singlet delta oxygen for biomedical applications », *J. Appl. Phys.*, vol. 109, n° 12, p. 123302, juin 2011, doi: 10.1063/1.3601347.
- [217] **D. O'Connell et al.**, « Cold atmospheric pressure plasma jet interactions with plasmid DNA », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, n° 4, p. 043701, janv. 2011, doi: 10.1063/1.3521502.
- [218] S. Reuter *et al.*, « Atomic oxygen in a cold argon plasma jet: TALIF spectroscopy in ambient air with modelling and measurements of ambient species diffusion », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 21, n° 2, p. 024005, avr. 2012, doi: 10.1088/0963-0252/21/2/024005.
- [219] J.-L. Ravanat, G. R. Martinez, M. H. G. Medeiros, P. Di Mascio, et J. Cadet, « **Singlet oxygen oxidation of 2'-deoxyguanosine. Formation and mechanistic insights** », *Tetrahedron*, vol. 62, n° 46, p. 10709-10715, nov. 2006, doi: 10.1016/j.tet.2006.08.097.
- [220] C. Schweitzer et R. Schmidt, « Physical Mechanisms of Generation and Deactivation of Singlet Oxygen », *Chem. Rev.*, vol. 103, n° 5, p. 1685-1758, mai 2003, doi: 10.1021/cr010371d.
- [221] A. F. H. van Gessel, S. C. van Grootel, et P. J. Bruggeman, « Atomic oxygen TALIF measurements in an atmospheric-pressure microwave plasma jet with *in situ* xenon calibration », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 22, n° 5, p. 055010, août 2013, doi: 10.1088/0963-0252/22/5/055010.
- [222] J. Dedrick *et al.*, « Controlled production of atomic oxygen and nitrogen in a pulsed radio-frequency atmospheric-pressure plasma », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 50, n° 45, p. 455204, nov. 2017, doi: 10.1088/1361-6463/aa8da2.
- [223] D. San-Xi, C. Cheng, N. Guo-Hua, M. Yue-Dong, et C. Hua, « The interaction of an atmospheric pressure plasma jet using argon or argon plus hydrogen peroxide vapour addition with bacillus subtilis », *Chin. Phys. B*, vol. 19, n° 10, p. 105203, oct. 2010, doi: 10.1088/1674-1056/19/10/105203.

- [224] N. Srivastava et C. Wang, « Effects of water addition on OH radical generation and plasma properties in an atmospheric argon microwave plasma jet », *J. Appl. Phys.*, vol. 110, n° 5, p. 053304, sept. 2011, doi: 10.1063/1.3632970.
- [225] N. Knake, S. Reuter, K. Niemi, V. Schulz-von der Gathen, et J. Winter, « Absolute atomic oxygen density distributions in the effluent of a microscale atmospheric pressure plasma jet », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 41, n° 19, p. 194006, oct. 2008, doi: 10.1088/0022-3727/41/19/194006.
- [226] M. Thiyagarajan, A. Sarani, et C. Nicula, « Optical emission spectroscopic diagnostics of a non-thermal atmospheric pressure helium-oxygen plasma jet for biomedical applications », *J. Appl. Phys.*, vol. 113, n° 23, p. 233302, juin 2013, doi: 10.1063/1.4811339.
- [227] T. Verreycken et P. J. Bruggeman, « OH Dynamics in a Nanosecond Pulsed Plasma Filament in Atmospheric Pressure He–H₂O upon the Addition of O₂ », *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 34, n° 3, p. 605-619, mai 2014, doi: 10.1007/s11090-014-9523-7.
- [228] P. Rumbach, D. M. Bartels, R. M. Sankaran, et D. B. Go, « The solvation of electrons by an atmospheric-pressure plasma », *Nat. Commun.*, vol. 6, p. 7248, juin 2015, doi: 10.1038/ncomms8248.
- [229] J. Florian, N. Merbahi, et M. Yousfi, « Genotoxic and Cytotoxic Effects of Plasma-Activated Media on Multicellular Tumor Spheroids », *Plasma Med.*, vol. 6, n° 1, 2016, doi: 10.1615/PlasmaMed.2016015823.
- [230] D. Yan, N. Nourmohammadi, K. Bian, F. Murad, J. H. Sherman, et M. Keidar, « Stabilizing the cold plasma-**stimulated medium by regulating medium's** composition », *Sci. Rep.*, vol. 6, n° 1, p. 26016, mai 2016, doi: 10.1038/srep26016.
- [231] P. Lukes, E. Dolezalova, I. Sisrova, et M. Clupek, « Aqueous-phase chemistry and bactericidal effects from an air discharge plasma in contact with water: evidence for the formation of peroxyxynitrite through a pseudo-second-order post-discharge reaction of H₂O₂ and HNO₂ », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 23, n° 1, p. 015019, févr. 2014, doi: 10.1088/0963-0252/23/1/015019.
- [232] Z. Chen *et al.*, « Analysis of the production mechanism of H₂O₂ in water treated by helium DC plasma jets », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 51, n° 32, p. 325201, juill. 2018, doi: 10.1088/1361-6463/aad0eb.
- [233] P. Rumbach, M. Witzke, R. M. Sankaran, et D. B. Go, « Decoupling Interfacial Reactions between Plasmas and Liquids: Charge Transfer vs Plasma Neutral Reactions », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, n° 44, p. 16264-16267, nov. 2013, doi: 10.1021/ja407149y.
- [234] T. Kawasaki, W. Eto, M. Hamada, Y. Wakabayashi, Y. Abe, et K. Kihara, « Detection of reactive oxygen species supplied into the water bottom by atmospheric non-thermal plasma jet using iodine-starch reaction », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 54, n° 8, p. 086201, août 2015, doi: 10.7567/JJAP.54.086201.
- [235] I. M. AlNashef, M. L. Leonard, M. C. Kittle, M. A. Matthews, et J. W. Weidner, « Electrochemical Generation of Superoxide in Room-Temperature Ionic Liquids », *Electrochem. Solid State Lett.*, vol. 4, n° 11, p. D16, sept. 2001, doi: 10.1149/1.1406997.
- [236] H. Kuwahata et I. Mikami, « Generation of H₂O₂ in Distilled Water Irradiated with Atmospheric-Pressure Plasma Jet », *E-J. Surf. Sci. Nanotechnol.*, vol. 11, p. 113-115, 2013, doi: 10.1380/ejsnt.2013.113.
- [237] J. Winter *et al.*, « Tracking plasma generated H₂O₂ from gas into liquid phase and revealing its dominant impact on human skin cells », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 47, n° 28, p. 285401, juin 2014, doi: 10.1088/0022-3727/47/28/285401.

- [238] J. H. Seinfeld et S. N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. John Wiley & Sons, 2016.
- [239] K. Hensel *et al.*, « Effects of air transient spark discharge and helium plasma jet on water, bacteria, cells, and biomolecules », *Biointerphases*, vol. 10, n° 2, p. 029515, mai 2015, doi: 10.1116/1.4919559.
- [240] B. Wang *et al.*, « A novel large-scale plasma source: two discharge modes and their correlation to the production of aqueous reactive species », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 50, n° 30, p. 305202, août 2017, doi: 10.1088/1361-6463/aa7a90.
- [241] **A. F. H. van Gessel, B. Hrycak, M. Jasiński, J. Mizeraczyk, J. J. A. M. van der Mullen**, et P. J. Bruggeman, « Temperature and NO density measurements by LIF and OES on an atmospheric pressure plasma jet », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 46, n° 9, p. 095201, 2013, doi: 10.1088/0022-3727/46/9/095201.
- [242] Y. Gorbanev *et al.*, « Combining experimental and modelling approaches to study the sources of reactive species induced in water by the COST RF plasma jet », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 20, n° 4, p. 2797-2808, 2018, doi: 10.1039/C7CP07616A.