



HAL
open science

Source plasma pour l'analyse chimique de liquides dans le domaine agroalimentaire

Ludovic Sudrie

► **To cite this version:**

Ludovic Sudrie. Source plasma pour l'analyse chimique de liquides dans le domaine agroalimentaire. Plasmas. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2022. Français. NNT : 2022TOU30140 . tel-03843861

HAL Id: tel-03843861

<https://theses.hal.science/tel-03843861>

Submitted on 8 Nov 2022

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
Ludovic SUDRIE**

Le 21 juin 2022

**Source plasma pour l'analyse chimique de liquides dans le
domaine agroalimentaire**

Ecole doctorale : **GEETS - Génie Electrique Electronique, Télécommunications et
Santé : du système au nanosystème**

Spécialité : **Ingénierie des Plasmas**

Unité de recherche :
DPHE - Diagnostic des plasmas hors équilibre

Thèse dirigée par
Philippe GUILLOT et Laurent THERESE

Jury

Mme Ana LACOSTE, Rapporteuse
M. Christophe PECHEYRAN, Rapporteur
M. Louis LATRASSE, Examineur
M. Philippe GUILLOT, Directeur de thèse
M. Laurent THERESE, Co-directeur de thèse
M. Yann CRESSAULT, Président



ALLOCATION DE RECHERCHE SOUTIEN AUX DOCTORANTS 2018

Par la délibération de l'assemblée du Conseil Régional, une subvention régionale a été attribuée à l'INU Champollion dans le cadre de la politique régionale d'aide à la recherche (dossier numéro ALDOCT-000532). Cette mesure est destinée à soutenir la valorisation des connaissances et le transfert du savoir-faire au bénéfice notamment des laboratoires par la formation des jeunes doctorants.

L'objectif est de permettre à des étudiants préparant une thèse en Occitanie d'effectuer un travail de recherche dans un des établissements du site. Dans le cadre de cette thèse, le complément de financement a été apporté par l'INU Champollion.

Nous tenons à remercier la région Occitanie et l'INU Champollion de leur soutien dans le cadre de ce travail de recherche.

Table des matières

I.	Introduction	8
II.	Les plasmas micro-onde	12
II.1.	Généralité sur les plasmas	12
II.1.a.	Grandeurs caractéristiques	12
II.1.b.	Concept de température et d'équilibre thermodynamique	13
II.1.c.	Plasma généré par une onde électromagnétique.....	16
II.2.	Présentation de sources plasma pour la chimie analytique.....	21
II.2.a.	ICP.....	21
II.2.b.	Plasmas micro-onde à onde de surface.....	23
II.2.c.	Système de spectroscopie optique commerciale	29
II.3.	Autres applications des plasmas à onde de surface	30
II.3.a.	Biomédical	30
II.3.b.	Dépôt de couche mince	33
II.3.c.	Résumé	35
III.	Dispositifs expérimentaux et méthodes.....	36
III.1.	Montages expérimentaux et outils de diagnostics optiques et de masse	36
III.1.a.	Description de la source plasma S-Wave	36
III.1.b.	Principe de fonctionnement d'une caméra CCD intensifiée	38
III.1.c.	Principe de fonctionnement d'un spectromètre optique	39
III.1.d.	Principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse à temps de vol	49
III.2.	Méthodes pour la caractérisation physique.....	52
III.2.a.	Configuration de la source plasma	52
III.2.b.	Outils pour caractériser la forme et la distribution spatiale des émissions.....	53
III.2.c.	Calcul de la température d'excitation par le diagramme de Boltzmann.....	55
III.2.d.	Méthode de calcul de la température du gaz et de la densité électronique.....	57
III.2.e.	Incertitudes appliquées aux méthodes de caractérisation physique.....	64

III.3.	Spécificités engendrées par l'introduction d'un liquide	65
III.3.a.	Adaptation de la source S-Wave pour couplage avec le TOF-MS.....	65
III.3.b.	Tracé d'une courbe de calibration	68
IV.	Caractérisation de la source plasma	74
IV.1.	180 W – 1,4 l.min ⁻¹ , cas d'un plasma considéré non filamentaire.....	75
IV.1.a.	Répartition des espèces excitées et ionisées	75
IV.1.b.	Spectre d'émission des espèces excitées	76
IV.1.c.	Spectres de masse des espèces ionisées.....	78
IV.1.d.	Détermination de la température d'excitation	79
IV.1.e.	Détermination de la température du gaz (T _g)	87
IV.1.f.	Détermination de la densité électronique (n _e).....	93
IV.1.g.	Résumé	97
IV.2.	Etude en fonction de la puissance	99
IV.2.a.	Forme du plasma	99
IV.2.b.	Répartition des espèces du plasma pour un débit d'argon de 1,4 l.min ⁻¹ et une puissance variable	100
IV.2.c.	Température d'excitation en fonction de la puissance	101
IV.2.d.	Température du gaz en fonction de la puissance	102
IV.2.e.	Densité électronique en fonction de la puissance	103
IV.3.	Effet de l'injection de liquide.....	105
IV.3.a.	Influence du design pour l'introduction de liquide sur les propriétés du plasma 105	
IV.3.b.	Répartition des espèces excitées.....	108
IV.3.c.	Espèces ionisées	110
IV.3.d.	Calcul de la température du plasma et de la densité électronique	111
V.	Tests analytiques préliminaires (S-wave-TOF-MS).....	112
V.1.	Dopage d'une solution d'acide nitrique.....	112
V.1.a.	Solvant seul	112

V.1.b.	Cuivre	115
V.1.c.	Plomb	119
V.1.d.	Strontium	122
V.1.e.	Le Rubidium.....	124
V.1.f.	Les autres éléments (Fe, Zn)	126
V.1.g.	Résumé	127
V.2.	Dopage d'une solution de vin	131
V.2.a.	Pollution volontaire du vin	131
VI.	Conclusions et perspectives	136
VI.1.	Conclusions.....	136
VI.2.	Perspectives.....	140
VI.2.a.	Diagnostics optiques.....	140
VII.	Communications.....	145
VIII.	Bibliographie	146

I. Introduction

Irving Langmuir introduit le terme plasma en 1932 dans le cadre de ses travaux sur le tungstène à haute température [1]. Le plasma est aujourd'hui utilisé dans la vie de tous les jours (éclairage), mais est également employé quotidiennement dans des procédés industriels (gravure en micro-électronique, soudure, traitement de surface, etc). Le plasma est un état facile à obtenir à partir d'un gaz et d'une source électrique, mais ses propriétés physico-chimiques sont complexes. Celles-ci dépendent des conditions dans lesquelles le plasma est créé (pression, gaz, forme et fréquence du signal d'excitation, puissance électrique). Une fois ionisé le gaz permet alors d'obtenir un milieu suffisamment « chaud » pour souder des métaux [2], ou suffisamment « froid » mais très réactif pour être capable de décontaminer des liquides et des surfaces [3], [4], ou bien de traiter des plaies sur le corps humain [5]. Le plasma peut aussi être une alternative à certains procédés chimiques polluants et certaines techniques coûteuses en énergie [6], s'inscrivant ainsi dans une démarche de développement durable.

C'est au XX^{ème} siècle qu'apparaissent les premiers systèmes commerciaux utilisant un plasma à couplage inductif (ICP) associé à un spectromètre optique. Mais les problèmes d'interférences liées à la détection optique (OES) poussent le développement de la spectrométrie de masse (MS). Ainsi le premier modèle industriel d'une ICP-MS est commercialisé en 1983 par Perkin Elmer, s'en suivront d'autres commercialisations de marques différentes. Le succès commercial au XX^{ème} siècle est tel que les publications concernant l'ICP comme source d'ionisation pour la spectrométrie de masse dominant tous autres types de source d'ionisation [7]. Par conséquent aujourd'hui l'ICP fait office de référence pour l'analyse élémentaire, mais celle-ci présente des limitations notamment techniques. L'ICP reste la source d'ionisation la plus sensible et sélective, grâce à sa température et sa densité électronique élevées, ainsi que sa forme annulaire ($T_{\text{gaz}} = 3000 \text{ K}$, $T_{\text{exc}} = 9000 \text{ K}$, $n_e = 2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ pour 2 kW et un débit d'argon de 14 l.min^{-1} [7]). Le flux important de gaz nécessaire à son fonctionnement impose l'argon comme gaz principal, le passage à l'hélium pur, par exemple, entraînerait des coûts de fonctionnement élevés. L'utilisation de l'argon amène une limitation liée à la faible énergie des métastable d'argon, qui rend impossible l'ionisation quand l'énergie d'ionisation de l'élément est supérieure à 15,8 eV. De plus, l'adaptation d'impédance et la forte puissance de l'onde électromagnétique peuvent entraîner un faible rendement des alimentations [6]. Les sources d'ionisation étudiées dans la littérature fonctionnent à pression atmosphérique et utilisent un mode d'alimentation électrique le plus efficace possible [6], [8], [9].

Ces dispositifs qui utilisent un plasma à pression atmosphérique ont notamment des intérêts techniques et économiques par rapport aux procédés à basse pression. Notre source micro-onde compacte (10 cm × 15 cm), génère également un plasma à pression atmosphérique. Elle consomme peu de gaz (moins de 6 l.min⁻¹ d'argon) et fonctionne dans l'argon (gaz industriel). Son design lui permet de générer un plasma sur une large gamme de puissance et de pression (de 10⁻² mbar jusqu'à la pression atmosphérique) pour différents gaz ou mélanges de gaz, tout en assurant une puissance réfléchie nulle dans des conditions standards. De plus ses dimensions compactes laissent la possibilité d'un transport et d'une installation facile de la source plasma. Les seuls consommables sont un tube en quartz et le gaz. Tous ces avantages font naître un nouvel intérêt pour les plasmas micro-onde à onde de surface. Aussi nous proposons dans ce travail une étude physique de cette source et des tests préliminaires pour une application dans le domaine analytique.

L'application qui nous intéresse est l'analyse de liquide par spectrométrie de masse. Aujourd'hui les préoccupations concernant l'environnement (pollution) et la santé (produits de l'industrie agroalimentaire) sont plus que jamais d'actualité. La teneur en pesticide [11], en produits chimiques et en métaux lourds, le respect des normes d'hygiène, l'authentification des produits et de leur origine, sont des enjeux majeurs liés aux différents contrôles effectués par des techniques de chimie analytique.

Cette thèse est composée d'une introduction, de quatre parties et d'un ensemble conclusions-perspectives. Dans la première partie de la thèse intitulée « Les plasmas micro-onde », la première section présente des **généralités sur les plasmas** qui seront suivies des **notions de température et d'équilibre thermodynamique** dans un plasma. Dans la deuxième section, nous commenterons trois **sources d'ionisation à pression atmosphérique** pour la spectrométrie de masse. La troisième section traitera des **applications** qui mettent en œuvre un surfatron.

- Le plasma est préalablement caractérisé seul, sans introduction de liquide dans la source. Les caractéristiques principales d'intérêt sont la température d'excitation, la température du gaz, ainsi que la densité électronique. Cette première section présente les grandeurs caractéristiques d'un plasma qui permettent de distinguer les plasmas chauds et froids : la fréquence de collision, la section efficace et le degré d'ionisation. Ensuite une description plus détaillée des plasmas micro-onde permet de définir la fréquence d'oscillation d'une particule chargée, la densité électronique critique et la puissance électrique moyenne absorbée par les électrons. Puis sont données des

précisions concernant les plasmas à onde de surface. Les phénomènes de filamentation liés à ce type de plasma à pression atmosphérique, ainsi que leur utilisation en chimie analytique sont ensuite présentés. Enfin les lois de l'équilibre thermodynamique total et local (loi de Maxwell, loi de Planck, loi de Saha, loi de Boltzmann) sont décrites.

- La deuxième section met en avant une source plasma à couplage inductif (Inductively Coupled Plasma, ICP), ainsi qu'un plasma à onde de surface excité par un guide d'onde. Ces deux sources sont introduites dans le cadre de leurs applications.

Dans une deuxième partie intitulée « Dispositifs expérimentaux et méthodes », nous effectuerons une **description détaillée de la source plasma S-Wave** (société SAIREM) et nous décrirons les **méthodes de caractérisation physique** qui seront utilisées en **absence et en présence d'un liquide sous forme d'aérosol**. Enfin nous proposerons une **méthode d'évaluation du potentiel analytique élémentaire** de notre source plasma.

- La caractérisation physique est réalisée avec des diagnostics optiques (spectroscopie d'émission optique et caméra ICCD). Après l'identification des espèces excitées et de leur répartition spatiale dans le plasma, nous avons distingué le cas d'un plasma supposé non filamentaire (180 W et $1,4 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$) et le cas d'un plasma filamentaire (60 W et $1,4 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$). Les raies d'émission de l'argon issues des spectres sont ensuite utilisées pour tracer les diagrammes de Boltzmann, et en déduire la température d'excitation le long du jet plasma. En complément, les raies 751,5 nm de l'argon neutre et de $H\beta$ (486,1 nm) permettent de calculer respectivement la température du gaz (élargissement raisonnant) et la densité électronique (élargissement Stark). Cette caractérisation est réalisée sur plusieurs points répartis sur la totalité du volume du plasma ainsi que pour plusieurs puissances de sortie du générateur.
- Les tests analytiques préliminaires de notre système nécessitent des modifications de la source S-Wave, pour lui permettre de recevoir l'échantillon. Le liquide est mis sous forme d'aérosol par un système de nébulisation (pompe péristaltique + nébuliseur + chambre cyclonique) décrit dans cette section, et connecté au plasma grâce à un tube en quartz en forme de T. L'échantillon est injecté dans la ligne de gaz pour être ionisé par le plasma, avant que d'être détecté par le spectromètre de masse à temps de vol (TOF-MS). Une caractéristique importante pour apprécier l'efficacité de la chaîne instrumentale (gaz + échantillon + plasma + détecteur) réside dans la qualité des courbes de calibration obtenues. Dans cette optique la préparation des échantillons élémentaires constitue une étape importante qui sera aussi décrite dans le document.

La partie suivante est dédiée à la **caractérisation physique** de notre source plasma qui nous permet de discuter de la reproductibilité et de l'homogénéité du plasma :

- La caractérisation physique du plasma dans les conditions 180 W et 1,4 l.min⁻¹ sans échantillon (condition de référence) montre que les espèces excitées par le plasma se séparent en deux groupes, à l'intérieur du tube celles liées à l'argon, et à l'air libre celles liées aux molécules de l'air. La température d'excitation est calculée à partir des émissions d'argon tous les millimètres à l'intérieur du tube en quartz, il en est de même pour la température du gaz et la densité. Ces résultats sont obtenus pour une série de trois expériences espacées dans le temps dans le but d'étudier la reproductibilité du plasma. Les mêmes diagnostics sont appliqués dans différentes conditions de puissance.
- Une dernière section compare les grandeurs d'intérêts entre la source plasma dans sa configuration d'usine et la version modifiée pour pouvoir recevoir un aérosol et générer un plasma en sa présence.

La dernière partie propose un **test analytique préliminaire** de notre source, grâce à l'analyse de solutions simples (eau ultra pure + 0,4 % d'acide nitrique) dopées par quatre éléments (Cu, Pb, Sr, Rb). D'autres éléments (Zn, Fe) sont également testés.

- Les spectres de masse mesurés sont étudiés de façon à repérer les pics qui pourraient correspondre aux éléments présents dans nos solutions. La présence des éléments est confirmée par le calcul des rapports isotopiques. Dans ce cas, les limites de détection ont également été calculées. Dans cette partie nous discutons de la reproductibilité des résultats.

Enfin, nous concluons sur les principales caractéristiques physiques de cette source micro-onde à pression atmosphérique, l'influence sur le plasma de l'introduction d'un liquide sous forme d'aérosol et sur les résultats analytiques préliminaires. Les perspectives exposent une voie d'amélioration dans le domaine de la détection optique, en montrant la possibilité de diagnostics physiques plus précis et la possibilité de compléter la détection de masse avec la détection optique.

II. Les plasmas micro-onde

II.1. Généralités sur les plasmas

Le plasma représente le quatrième état de la matière, il est connu à l'état naturel sous la forme d'éclairs, d'aurores boréales, ou encore d'étoiles comme le soleil. Ces plasmas naturels peuvent être associés à deux familles, les plasmas chauds (éclairs et soleil) et les plasmas froids (aurores boréales). Dans cette partie, les caractéristiques générales d'un plasma sont introduites.

II.1.a. *Grandeurs caractéristiques*

Un plasma est un gaz ionisé sous l'effet d'un champ électrique et devient ainsi conducteur électrique. Ce champ électrique permet aux électrons et aux ions d'acquérir de l'énergie cinétique et régit leur trajectoire. Cette trajectoire est rendue quasiment aléatoire par les collisions essentielles au maintien du plasma. Il existe deux types de collisions : les collisions élastiques et inélastiques. Une collision est dite inélastique si l'énergie cinétique d'une des molécules ou d'un des atomes (ionisé ou non) mis en cause est transférée sous forme d'énergie interne (excitation). Dans ce cas, il y a modification de l'énergie cinétique. Alors qu'une collision pendant laquelle l'énergie cinétique totale du système reste inchangée est appelée élastique. Pour la formation d'un plasma les collisions inélastiques sont donc primordiales.

Les plasmas peuvent être séparés en deux catégories : collisionnels ou non-collisionnels. Prenons une espèce A (la plus légère) possédant une vitesse v_A et une espèce B (la plus lourde) de densité N_B . Si un plasma est collisionnel, le libre parcours moyen λ_{AB} (distance parcourue par une molécule ou un atome ionisé ou non entre deux collisions), est défini par :

$$\lambda_{AB} = \frac{1}{N_B \sigma_{AB}} = \frac{v_A}{v_{AB}} \quad 1$$

v_{AB} est la fréquence de collision entre A mobile et B immobile :

$$v_{AB} = v_A N_B \sigma_{AB} \quad 2$$

Où σ_{AB} est la section efficace de collision en m^2 . σ_{AB} est la probabilité que A et B se rencontrent et qu'une réaction se produise. Cette probabilité qu'un événement se produise ne dépend pas de la taille des espèces mises en jeu, mais plutôt de l'affinité qu'elles ont entre elles et de leur énergie. Par exemples, les niveaux métastables de temps de vie plus important ont une section efficace plus importante comparée aux autres états d'énergies de la même espèce.

Pour catégoriser les plasmas (froids ou chauds), nous définissons le degré d'ionisation δ comme le rapport entre la densité d'espèces ionisées n et la densité des neutres n_0 , tel que :

$$\delta = \frac{n}{n_0 + n} \quad 3$$

n la densité d'ions (n_i) ou d'électrons (n_e). Macroscopiquement les plasmas sont électriquement neutres ainsi : $n_e = n_i = n$. Quand δ tend vers 1 cela implique que $n_0 \ll n$, ainsi la proportion des espèces neutres devient négligeable devant la densité des espèces chargées, tous les atomes et molécules sont considérés ionisés. Dans un plasma froid, les collisions inélastiques sont rares et ne permettent pas une répartition homogène de l'énergie. Un plasma froid a un degré d'ionisation inférieur à 10^{-4} , si δ est supérieur à 10^{-4} nous parlons de plasma chaud.

Le degré d'ionisation ou la fréquence d'ionisation donne une image de l'agitation du milieu et des interactions dans un plasma. Néanmoins ces deux grandeurs ne sont pas accessibles directement par l'expérimentation. Dans la littérature nous retrouvons typiquement les températures et la densité électronique. Un plasma est dit froid si la température des espèces légères (électrons, T_e) est différente de la température des espèces lourdes (ions et neutres, T_i et T avec $T_i \approx T$), typiquement $T_e > T$.

Suivant l'équation des gaz parfaits, et pour des conditions de pression P_{atm} et de température T_{amb} standards (1.10^5 Pa et 293 K), la densité totale d'espèces neutres du gaz est de l'ordre de :

$$N = \frac{P_{atm}}{k_B \times T_{amb}} = \frac{1 \times 10^5}{1,38 \times 10^{-23} \times 293} \approx 2,5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} \quad 4$$

Avec k_B la constante de Boltzmann.

Si la neutralité électrique est respectée, un plasma dont la température des espèces lourdes est proche de la température ambiante, généré à pression atmosphérique, est considéré comme froid si sa densité électronique est inférieure ou égale à $1.10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (cf. 3).

II.1.b. Concepts de température et d'équilibre thermodynamique

La température est l'image de l'énergie cinétique moyenne d'un atome ou d'une molécule. Un plasma est composé d'électrons, d'atomes et de molécules chargés ou neutres de tailles et de charges différentes. En fonction de leurs caractéristiques (taille, charge), sous l'effet du champ électrique, les ions et les électrons acquièrent de l'énergie cinétique. Les ions (T_i), les neutres (T_g) et les électrons (T_e) possèdent donc une température qui dépend de leur masse et

de leur charge. Si l'échange d'énergie est insuffisant (majorité de collisions élastiques) lors des collisions, ou que celles-ci sont peu nombreuses (plasma faiblement ionisé), les températures sont différentes ($T_e > T_g$ avec $T_g = T_i$). On parle alors de plasma hors équilibre thermodynamique ($T_i = T_g \neq T_e$).

L'équilibre thermodynamique complet est l'état pour lequel la température (ou l'énergie cinétique moyenne) des ions, des neutres et des électrons tend vers une même valeur dans la totalité du volume du plasma ($T_i = T_g = T_e$). En réalité cet état absolu est difficile à atteindre dans un plasma de laboratoire à cause des pertes aux parois. On considère alors un plasma à l'équilibre thermodynamique complet si celui-ci respecte quatre lois [12] :

- La distribution de l'énergie cinétique des ions, des neutres et des électrons qui composent le plasma obéit à la loi de Maxwell (II.1.b.i).
- La distribution en énergie des photons se fait suivant la loi de Planck.
- La loi de Saha régit la distribution en densité des états atomiques des neutres et des ions (II.1.b.ii).
- Le peuplement des états excités respecte la loi de Boltzmann (II.1.b.iii).

Il est difficile de créer un plasma respectant ces quatre lois de façon homogène dans l'ensemble de son volume, la majorité des plasmas ne sont pas optiquement mince, la loi de Planck n'est alors pas respectée. Cependant il est possible d'obtenir un plasma dans lequel les lois de Boltzmann, Maxwell et Saha sont respectées dans un faible volume. Pour cela, les processus collisionnels doivent dominer les processus radiatifs pour les échanges d'énergie. Le plasma peut ainsi être découpé en volumes infinitésimaux dans lesquels il est possible de considérer un équilibre thermodynamique. On parle alors d'équilibre thermodynamique local.

II.1.b.i. Loi de Maxwell-Boltzmann

La loi de Maxwell-Boltzmann donne la distribution en énergie des électrons dans un plasma. Cette caractéristique peut être obtenue pour des plasmas basses pressions grâce à la sonde de Langmuir [13]. Pour des plasmas à pression atmosphérique il existe une technique expérimentale basée sur l'étude des émissions des bandes moléculaires de OH [14], mais il reste difficile de mesurer une fonction de distribution en énergie à pression atmosphérique.

Suivant la loi de Maxwell-Boltzmann la distribution en énergie des électrons est définie tel que :

$$\frac{dn(v)}{n(v)} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) v^2 dv \quad 5$$

m est la masse de l'espèce étudiée, n sa densité et T la température cinétique de l'ensemble des particules qui composent le plasma.

II.1.b.ii. Loi de Saha

La loi de Saha décrit l'équilibre entre la production d'ions par collision et la perte par recombinaisons pour un plasma à la température T . A l'équilibre, le rapport en densité entre les espèces chargées et neutres vaut :

$$\frac{n_e n_i}{n_n} = 2 \frac{Q_i(T)}{Q_n(T)} \left(\frac{2\pi m_e k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_\infty - E_n}{k_B T}\right) \quad 6$$

Avec h la constante de Planck, n_e , n_i et n_n la densité respectivement électronique, ionique, et des neutres. Q les fonctions de partition internes [15], m_e la masse de l'électron, E_∞ l'énergie d'ionisation et E_n l'énergie de l'atome neutre dans son état excité. E_n vaut 0 si l'atome est dans son état fondamental.

Pour un plasma à l'équilibre thermodynamique complet nous pouvons écrire :

$$n_e = \sqrt{\left(2 \frac{Q_i(T)}{Q_n(T)} \left(\frac{2\pi m_e k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_\infty - E_n}{k_B T}\right) \right)} \times n_n \quad 7$$

Mais cela n'est vrai que dans le cas où $T_i = T_e = T_g$ et $n_e = n_i$. La température électronique relativement faible des plasmas micro-onde (plasmas froids) ne permet pas de respecter cette loi. C'est pourquoi dans ce type de plasma la loi de Saha n'est pas respectée [16], [17], il y a donc un déséquilibre de la balance ionisation/recombinaison.

II.1.b.iii. Loi de Boltzmann

La loi de Boltzmann décrit le peuplement des niveaux excités d'un atome ou d'une molécule. Quand l'équilibre de Boltzmann est respecté le peuplement n des niveaux u et l se fait selon la relation :

$$\frac{n_u}{n_l} = \frac{g_u}{g_l} \exp\left(-\frac{E_u - E_l}{k_B T}\right) \quad 8$$

Où g est le poids statistique du niveau et E son énergie.

II.1.c. Plasma généré par une onde électromagnétique

Le type de plasma et ses propriétés dépendent notamment de la fréquence du signal d'excitation.

On distingue quatre principaux signaux d'excitation :

- Continu : le champ électrique ne présente pas de variation temporelle.
- Pulsé : un champ électrique est appliqué avec une fréquence et pendant un rapport cyclique optimisé, le reste du temps le plasma est éteint.
- Radio-fréquence : le champ électrique varie à une vitesse telle que les ions ne peuvent pas suivre instantanément les variations du champ électrique.
- Micro-onde : la variation du champ électrique est trop rapide pour être suivie par les ions, ils ne réagissent qu'à la valeur moyenne du champ électrique.

Dans ce travail nous utilisons un plasma micro-onde en présence d'argon, excité par une onde électromagnétique de fréquence 2,45 GHz à pression atmosphérique.

II.1.c.i. Quelques généralités

La capacité d'un ion ou d'un électron à suivre les variations d'un champ électrique, représenté par sa fréquence d'oscillation (pulsation plasma) $\omega_{e,i}$, dépend de sa masse telle que [18]:

$$\omega_{e,i} = \sqrt{\frac{n_{e,i} e^2}{m_{e,i} \epsilon_0}} \quad 9$$

Avec ϵ_0 la permittivité du vide et e la charge électrique élémentaire de l'électron.

En prenant une densité électronique de $1.10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (cf. II.1.a) et en considérant la neutralité électrique d'un plasma ($n_e = n_i$), la fréquence d'oscillation d'un électron (de l'ordre de 300 GHz) est cent fois supérieure à celle des ions d'argon. Un électron est plus sensible à la variation du champ électrique qu'un ion.

A partir de cette grandeur deux types de régimes d'interaction onde électromagnétique/plasma sont définis :

- Plasma sous-dense : la pulsation de l'onde électromagnétique ω est plus grande que la pulsation électronique ω_e . Dans ce cas la densité électronique reste faible pour permettre une meilleure pénétration de l'onde d'excitation dans le plasma.
- Plasma sur-dense : la pulsation de l'onde électromagnétique ω est plus petite que la pulsation électronique ω_e . Dans ce cas la densité électronique est élevée, l'onde d'excitation est rapidement absorbée.

n_c est la densité électronique critique théorique pour laquelle le régime change, en fonction de la pulsation de l'onde excitatrice ω :

$$n_c = \frac{m_e \epsilon_0}{e^2} \omega^2 \quad 10$$

Dans notre cas, la fréquence de l'onde d'excitation est 2,45 GHz, ce qui correspond à une densité critique de $7,4 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$. Enfin à partir de la fréquence de collision ν_{AB} (eq. 2) et de la pulsation de l'onde électromagnétique ω et de son amplitude E_0 , on définit la puissance électrique moyenne θ_a absorbée par les électrons. Une approximation de θ_a est donnée par [18] :

$$\theta_a = \frac{e^2 E_0^2}{2 \nu_{AB} m_e} \left(\frac{\nu_{AB}^2}{\nu_{AB}^2 + \omega^2} \right) \quad 11$$

Là encore, deux régimes différents apparaissent :

- $\nu_{AB} \ll \omega$ ou $\nu_{AB} \gg \omega$: cas des plasmas basse pression et très haute pression, dans ce cas les électrons absorbent une faible partie de l'énergie électrique haute fréquence.
- $\nu \approx \omega$: lorsque la fréquence de collision est proche de la pulsation de l'onde électromagnétique, la puissance électrique haute fréquence absorbée par les électrons augmente jusqu'à atteindre un maximum pour $\nu = \omega$.

Les sources micro-onde permettent de créer sans électrode un plasma à très basse pression, aux pressions intermédiaires ou à pression atmosphérique, avec un générateur de quelques dizaines de watts jusqu'à plusieurs kilowatts [18]. Ces sources sont utilisées dans de nombreux domaines : études fondamentales, microélectronique, applications biomédicales, et aussi en chimie analytique [19]. En microélectronique notamment, les plasmas micro-onde sont maîtrisés et utilisés comme système industriel de production. Parmi les sources micro-onde nous pouvons citer les sources à résonance cyclotron électronique (Electron Cyclotron Resonance, ECR) utilisées pour réaliser des dépôts sur des diélectriques [20], comme illustré sur la Figure 1. Une source ECR produit un champ magnétique d'intensité B statique (obtenu à partir d'un aimant permanent) dans le but de piéger les électrons sur des lignes de champ et ainsi augmenter les collisions. Le plasma est entretenu par une onde électromagnétique de pulsation ω_0 qui induit la résonance $\left(\omega_0 = \frac{eB}{m_e} \right)$. Le diélectrique est placé dans un réacteur très basse pression ($\approx 10^{-4}$ mbar). A l'intérieur, une électrode cible joue le rôle de conducteur électrique (cuivre, or). Grâce à la dissymétrie entre la cathode et l'anode, et l'excitation par une onde électromagnétique micro-onde, cette électrode atteint un potentiel flottant créant ainsi une gaine [21]. Les ions approchant de la gaine sont accélérés vers l'électrode cible avec

suffisamment d'énergie pour l'éroder. Les éléments arrachés à cette électrode se déposent sur le diélectrique pour former un dépôt.

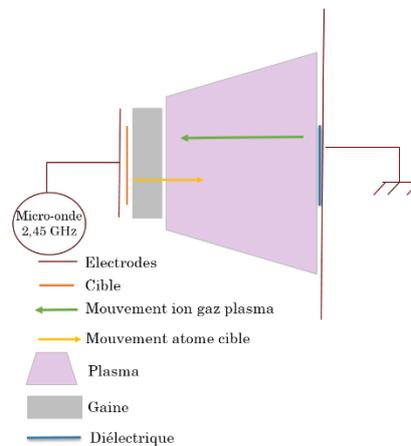


Figure 1. Principe de dépôt par un plasma micro-onde

II.1.c.ii. Plasmas à onde de surface

Il existe plusieurs techniques d'excitation d'un plasma micro-onde. Il s'agit dans ce travail d'un plasma micro-onde à onde de surface. Ce type de source appelé surfatron est décrit par Moisan en 1974 [22]. L'onde électromagnétique transmise par couplage capacitif à un diélectrique, se propage en général le long de celui-ci (souvent un tube en quartz, SiO_2). Une fois le plasma créé, l'onde électromagnétique se propage à l'interface plasma/diélectrique. Celle-ci s'atténue exponentiellement en s'éloignant de la paroi du diélectrique par absorption de l'énergie électromagnétique par les électrons pour assurer des collisions et le maintien de la décharge. L'épaisseur de pénétration de l'onde dépend du gaz utilisé, de la puissance injectée, de la fréquence de l'onde électromagnétique et de la géométrie du diélectrique [23]. La source développée par SAIREM diffère de celle décrite par Moisan en un point, le couplage de l'onde électromagnétique est inductif et non capacitif.

Ce type de propagation permet d'augmenter de façon contrôlée la longueur du jet plasma en augmentant le flux de gaz ou la puissance. La fréquence du signal d'excitation et la dimension du tube diélectrique définissent le mode de propagation de l'onde dans le gaz ionisé. R est le diamètre interne du tube, suivant sa valeur plusieurs modes de propagation sont possibles. Si plusieurs modes de propagation sont présents à l'intérieur du diélectrique, la propagation de l'onde n'est plus maîtrisée, ce qui peut entraîner des problèmes de stabilité et de reproductibilité. Si le critère $f \times R < 2 \text{ GHz.cm}$ est respecté, alors un seul mode de propagation est possible, le mode de symétrie azimutal ($m = 0$) [24].

Par ailleurs il est connu qu'en fonction du gaz utilisé et de la pression de gaz, dans le diélectrique les plasmas micro-onde adoptent un régime filamentaire [25]. En effet, plus un gaz possède une conductivité thermique faible, plus il est difficile de le chauffer dans la totalité du volume du diélectrique. Il se crée alors un gradient de température le plasma micro-onde se contracte en plusieurs filaments loin des bordures du diélectrique quand la pression augmente. Le gradient de température est à l'origine de l'apparition des filaments et entraîne un gradient de toutes les grandeurs caractéristiques du plasma. Ainsi la densité électronique n'est pas homogène dans tout le plasma, et cela peut entraîner des changements de régime d'interaction onde électromagnétique/plasma à l'intérieur du même diélectrique. La densité électronique définit la fréquence d'oscillation électronique (II.1.c.i eq. 9) et avec elle le régime d'interaction. L'onde excitatrice peut donc traverser alternativement des volumes de plasma sous-dense et sur-dense. Chaque volume va alors être excité différemment et cela participe à l'amplification du phénomène filamentaire.

Les plasmas à onde de surface sont contenus dans un diélectrique (typiquement un tube en quartz), et sont maintenus par une onde électromagnétique. Ce couplage est réalisé à l'aide d'un câble coaxial ou d'un guide d'onde. Dans le cas de l'exemple ci-dessous (Figure 2, [26]), la pièce métallique est partagée en deux parties conçues de façon à conduire une onde électromagnétique tout en permettant l'adaptation d'impédance avec le plasma. Dans la première partie, l'onde micro-onde est appliquée à une pièce métallique rectangulaire creuse dont les dimensions sont fixées pour permettre au plasma d'absorber la totalité de la puissance fournie par le générateur. La deuxième partie est composée de deux cylindres métalliques concentriques (« outer conductor » et « inner conductor », Figure 2) séparés par un espace. Une plaque métallique (« front plate », Figure 2) ferme ces deux tubes concentriques, l'onde micro-onde se propage et excite le plasma entre la plaque et la paroi du cylindre intérieur. Le tube en quartz contenant le plasma est placé à l'intérieur des cylindres métalliques concentriques.

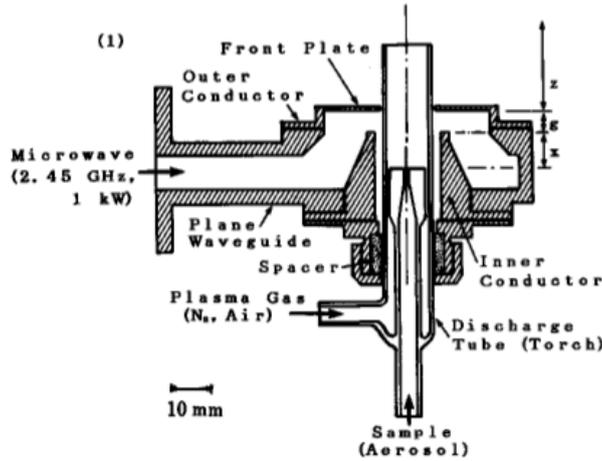


Figure 2. Schéma de l'excitation d'un plasma par un guide d'onde [26]

Un câble coaxial (Figure 3 (a), [27]) est une superposition de couches cylindriques concentriques dont le but est de protéger la partie centrale appelée « âme ». L'âme est la partie conductrice du câble coaxial, qui est ensuite recouverte par une couche isolante (Ec1). La couche suivante est conductrice et joue le rôle de masse. Cette dernière est recouverte d'une gaine isolante et protectrice. La couche protectrice est adaptable à l'environnement (océan, terre, résistance à la chaleur) dans lequel se trouve le câble pour que sa durée de vie soit la plus longue possible. Sa construction le rend assimilable à une capacité, ce qui rend son dimensionnement important pour l'adaptation d'impédance [27]. Le câble coaxial fournit l'onde excitatrice au gaz pour créer un plasma par son couplage avec un tube diélectrique par la connexion (1) sur la Figure 3 (b). Celle-ci est transmise au diélectrique (Figure 3 (b) (2)) par une plaque métallique (Figure 3 (b) Figure 23 (3)). Deux réglages d'accords sont disponibles sur la source plasma pour adapter l'impédance (Figure 3 (b)), et conserver une puissance réfléchie nulle [28]. L'ensemble est contenu dans un châssis métallique (5) sauf une partie du tube diélectrique (10 mm) qui sort à l'air libre (2).

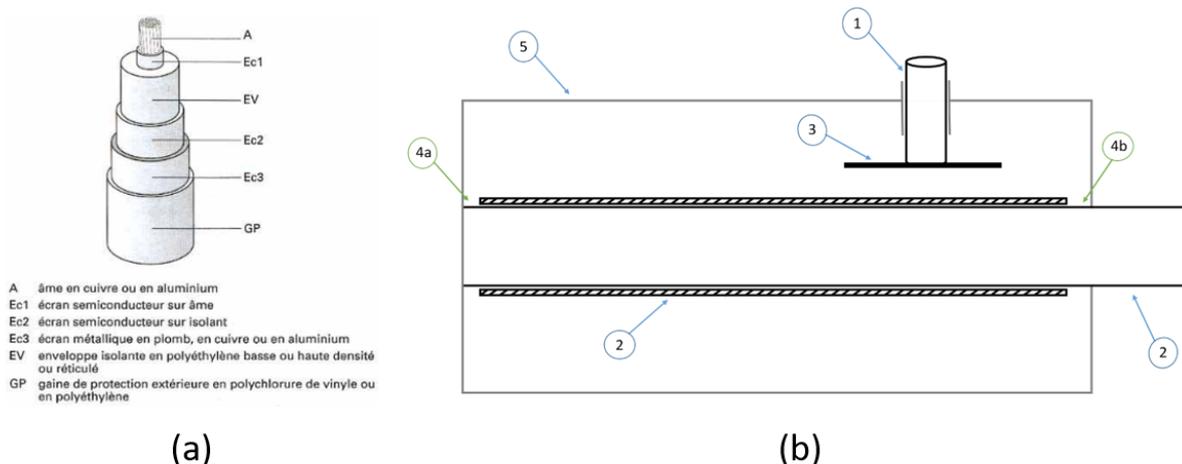


Figure 3. a : schéma d'un câble coaxial [27] ; b : schéma d'un surfatron

II.2. Présentation de sources plasma pour la chimie analytique

Cette partie est en lien avec l'analyse élémentaire. Ce vaste domaine d'applications est dominé par les ICP associées à un spectromètre optique ou de masse. Malgré tout, des travaux récents montrent un intérêt croissant pour les plasmas micro-onde à onde de surface pour une application analytique. Ces sources plasmas sont décrites dans cette partie, ainsi que des travaux récents qui utilisent un surfatron comme source d'ionisation et d'excitation. La partie suivante (II.3) présentera des applications dans le traitement médical ou le dépôt de couche mince.

II.2.a. ICP

L'ICP est un plasma à couplage inductif alimenté par un signal radiofréquence. Une des géométries référencées est celle de Fassel [29]. Typiquement, la source est composée d'un tube creux contenant trois tubes concentriques, généralement en quartz, dans lequel passe le gaz plasmagène, et contenant le moyen d'introduction de l'échantillon (Figure 4).

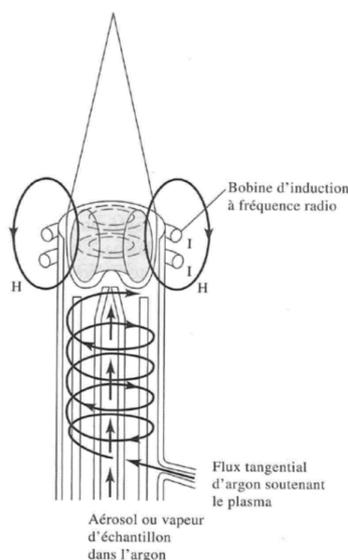


Figure 4. Schéma d'une source ICP utilisée comme source d'ionisation pour la spectrométrie de masse, ou d'excitation pour la spectroscopie optique [30]

Le gaz le plus utilisé est l'argon, avec parfois l'ajout d'un autre gaz. Un système spécifique est parfois ajouté pour faciliter l'amorçage du plasma. L'un des atouts de l'argon, en plus d'être inerte, est sa faible énergie d'ionisation qui facilite l'amorçage. L'efficacité de l'ionisation peut être améliorée en remplaçant l'argon par un autre composé (ex : hélium) possédant des niveaux métastables d'énergie plus élevée [31]. Quasi-systématiquement, l'échantillon est injecté sous forme d'aérosol à l'aide d'un nébuliseur. Autour du tube en quartz sont placées des bobines d'inductions alimentées par une onde électromagnétique radiofréquence (typiquement 13,56 MHz) de quelques kW. L'onde électromagnétique génère le plasma et confine les ions et les électrons sur une trajectoire circulaire. Trajectoire qu'ils essayent de quitter. La résistance à ce mouvement induit alors un échauffement par effet Joule (collisions avec les particules neutres). La température à l'intérieur du tube en quartz pourrait alors dépasser la température de fusion du quartz (soit 1 923 K). Les solutions technologiques apportées sont le flux de gaz tangential important, et un système de refroidissement des bobines.

Actuellement les ICP génèrent des plasmas stables et reproductibles, avec des générateurs de taille réduite. Leur design est conçu pour optimiser l'efficacité du transfert de puissance du générateur au gaz et maintenir un plasma stable.

II.2.b. Plasmas micro-onde à onde de surface

II.2.b.i. Source d'excitation

Dès les premières publications (1978) de M. Moisan, le surfatron (Figure 13) est présenté comme source d'excitation à pression atmosphérique pour la détection par spectroscopie d'émission optique [32]. Le tube en quartz de diamètre externe $D_1 = 11$ mm (et 5 mm de diamètre interne) est maintenu dans une cavité de diamètre $D_2 = 40$ mm. Une plaque métallique (« coupler » Figure 13) transfère le signal micro-onde du câble coaxial vers le diélectrique. La longueur l_1 est ajustable pour réaliser l'adaptation d'impédance et obtenir une puissance réfléchie nulle. La caractérisation du plasma pour une fréquence de 3,6 GHz et une puissance de 70 W est réalisée. Une petite quantité ($< 0,5$ %) de diazote et d'hydrogène a été ajoutée dans l'argon pour la réalisation des mesures. Les auteurs ont calculé trois grandeurs caractéristiques pour décrire le plasma d'argon : la température rotationnelle du second système positif de l'azote, la température d'excitation, et la densité électronique.

La valeur obtenue pour la température rotationnelle est de 2500 K, pour un débit d'argon de $4,5 \text{ l.min}^{-1}$ à partir du diagramme de Boltzmann des émissions du second système positif. Le diagramme de Boltzmann pour le calcul de la température d'excitation donne une valeur de 3300 K pour un débit d'argon de $1,4 \text{ l.min}^{-1}$. Enfin la densité électronique de $3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, pour un débit d'argon de $0,6 \text{ l.min}^{-1}$, obtenue par la mesure de la composante Stark de l'élargissement de la raie H_β (486,1 nm).

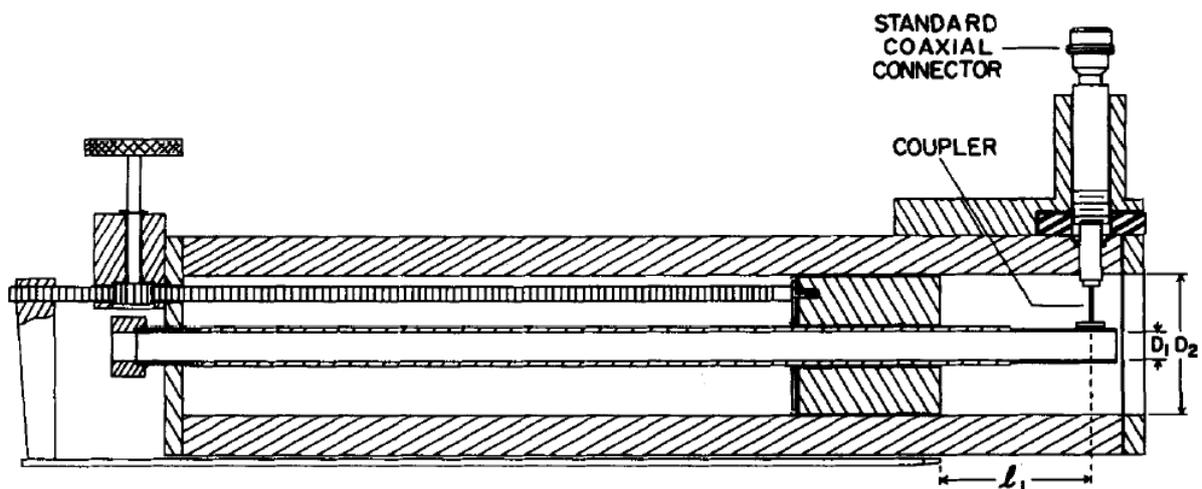


Figure 5. Schéma du surfatron utilisé pour la détection par spectrométrie optique d'émission [32]

II.2.b.ii.Source d'ionisation

Quelques années plus tard (1981) D.J. Douglas présente cette même source comme solution d'ionisation couplé à un spectromètre de masse (quadripôle) [33]. Le diamètre externe du tube en quartz est de 6 mm, et de 1 mm de diamètre interne. La puissance de l'onde micro-onde appliquée est de 180 W pour un débit d'argon de $0,4 \text{ l.min}^{-1}$. La caractérisation de la source par spectroscopie optique donne une température d'excitation comprise entre 5400 et 5900 K, et une densité électronique de 10^{14} cm^{-3} . Les échantillons sont nébulisés puis transportés sous forme d'aérosol au travers d'un tube chauffé de 20 cm de long, puis traversant un condensateur Liebig de 40 cm de long. L'interface plasma/spectromètre de masse est conçue pour attirer les ions produits par le plasma directement dans la chambre du quadripôle.

Les échantillons sont élaborés à partir de solutions étalons de cuivre et de cadmium de $1000 \mu\text{g.ml}^{-1}$ (ppm) dilués dans un solvant à 0,1 % d'acide nitrique. L'analyse d'une solution de cuivre de concentration $20 \mu\text{g.ml}^{-1}$ est présentée sur la Figure 6. Le spectre de masse fait clairement apparaître les isotopes 63 et 65 (entourés en orange) du cuivre.

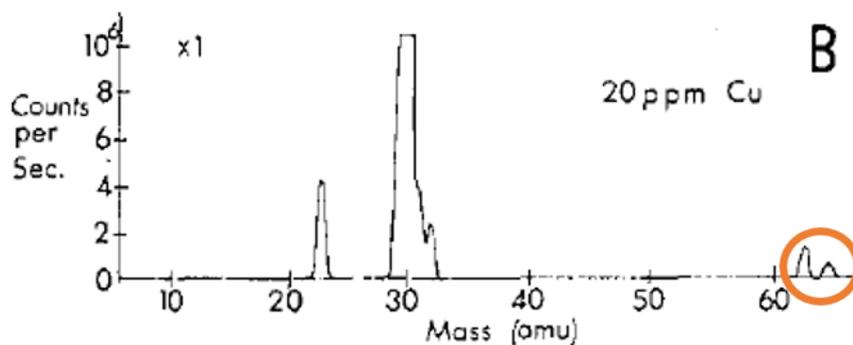


Figure 6. Spectre de masse obtenue par D. Douglas pour l'analyse d'un échantillon de cuivre de concentration 20 mg.l^{-1}

Plus récemment des travaux reprennent le surfatron comme source d'ionisation permettant de désorber et d'ioniser des échantillons solides déposées sur une surface [34], [35]. Leur montage expérimental (Figure 7) est composé d'un surfatron et d'un spectromètre de masse à pièges d'ion (LCQ Fleet; Thermo Fisher Scientific, San Jose, CA). Le diélectrique est un tube en silice fondue de 6 mm de diamètre externe et 2 mm de diamètre interne. Le gaz plasmagène peut être de l'argon ou de l'hélium à des débits compris entre $0,5 \text{ l.min}^{-1}$ et $2,0 \text{ l.min}^{-1}$. Le plasma généré est positionné horizontalement à une distance de 5 mm à 20 mm du substrat, et entre 1 mm et 5 mm verticalement. Le plasma est incliné à 45° par rapport à l'entrée du spectromètre de masse.

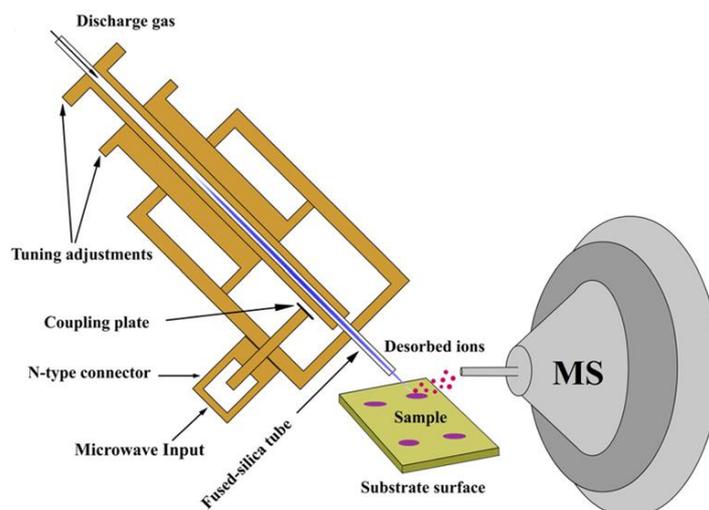


Figure 7. Montage expérimental pour l'analyse par spectrométrie de masse d'échantillons solides maintenus par un substrat

Cet article [34] s'intéresse aux molécules listées Figure 8. Chacune est détectée avec succès et les limites de détection sont calculées. Leurs signatures correspondent typiquement à la molécule entière non fragmentée et protonée.

analytes	molecular weight	major m/z observed (relative abundance)	assignment	limit of detection (pg)
L-phenylalanine	165	166 (100%) ^a	$[M + H]^+$	60 ^b
		331 (40%)	$[2M + H]^+$	
		120 (5%)	$[M + H - HCOOH]^+$	
L-serine	105	106 (100%)	$[M + H]^+$	98 ^c
		88 (4%)	$[M + H - H_2O]^+$	
L-glutamic acid	147	148 (100%)	$[M + H]^+$	151 ^b
		130 (20%)	$[M + H - H_2O]^+$	
L-leucine	131	132 (100%)	$[M + H]^+$	59 ^b
L-valine	117	118 (100%)	$[M + H]^+$	13 ^b
		235 (70%)	$[2M + H]^+$	
urea	60	121 (100%)	$[2M + H]^+$	195 ^c
		61 (70%)	$[M+H]^+$	
phenacetin	179	359 (100%)	$[2M + H]^+$	155 ^b
		180 (30%)	$[M + H]^+$	
acetamidobenzene	135	271 (100%)	$[2M + H]^+$	81 ^b
		136 (20%)	$[M + H]^+$	
8-hydroxyquinoline	145	146 (100%)	$[M + H]^+$	14 ^c
		162 (50%)	$[M + H + O]^+$	
4-acetaminophen	151	152 (100%)	$[M + H]^+$	106 ^b
		110 (10%)	$[M + H - CH_3CO]^+$	
		168 (10%)	$[M + O + H]^+$	

Figure 8. Liste des molécules détecté par b : MS/MS ou c : spectrométrie de masse des ions secondaire [34]

Dans cette partie sont montrés des résultats d'analyse (spectres) pour lesquels il y a peu de fragmentation ou une fragmentation importante mais permettant une reconstitution. Dans les deux cas, il reste possible d'identifier la molécule originale. En remplaçant l'argon par de l'hélium comme gaz plasmagène le plasma est capable d'ioniser certains polymères. Par exemple le polyéthylène glycol (PEG), un plastifiant qui rentre dans la composition des cosmétiques et des médicaments. Le spectre de masse résultant de cette analyse (Figure 9) est

une succession de pic espacés de 44 m/z. Le premier pic correspond à $[M + OH + H]^+$, avec le groupement CH_2CH_2O qui s'ajoute au pic de base.

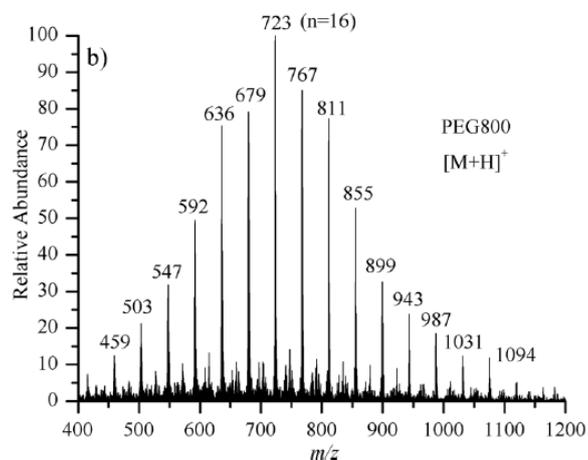


Figure 9. Spectre de masse du PEG800 [34]

Enfin des tests sur des médicaments ont été menés en exposant des comprimés directement au plasma. L'analyse de l'ibuprofène (Figure 10) ne montre aucune fragmentation de la molécule.

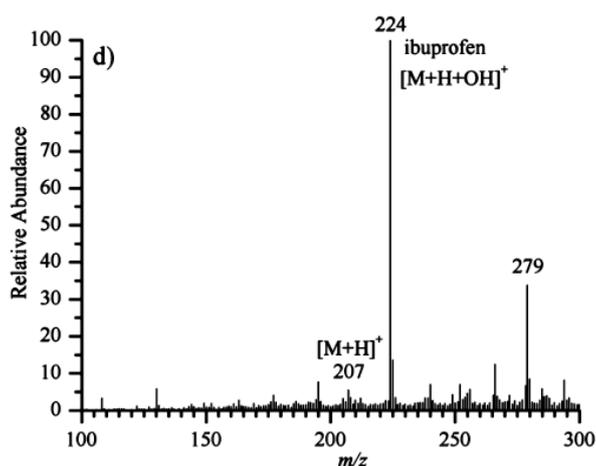


Figure 10. Spectre de masse après analyse d'une gélule d'ibuprofène [34]

Alors que le spectre de masse du paracétamol (Figure 11) fait apparaître un fort pouvoir de désorption, mais aussi une fragmentation importante. En effet les éléments actifs (4-acétoaminophène, aspirine, caféine, paracétamol) de ce médicament sont tous ionisés et identifiés grâce à leurs pics respectifs. Par exemple, les pics liés à la molécule 4-acétoaminophène (M) sont identifiés par une nouvelle analyse après une étape de dissociation induite par collision :

- $152 \text{ m/z} = [M + H]^+$
- $194 \text{ m/z} = [M + CH_2CO + H]^+$

- $211\ m/z = [M + CH_2CO + OH + H]^+$
- $303\ m/z = [2M + H]^+$
- $345\ m/z = [2M + CH_2CO + H]^+$

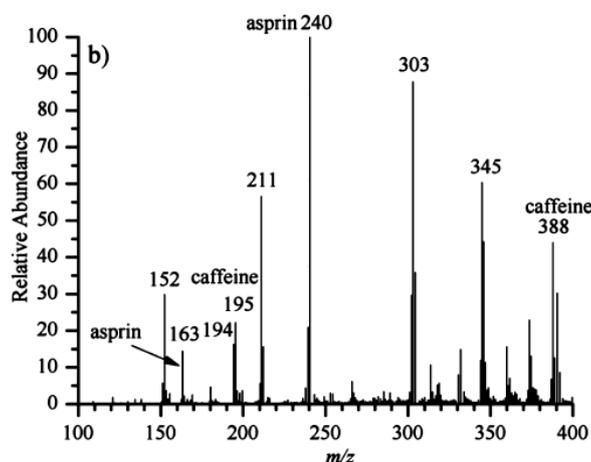


Figure 11. spectre de masse après analyse du paracétamol [34]

X. Xiong, T. Jiang, R. Zhou, S. Wang, W. Zou W et Zhu présentent dans la littérature [36] un dispositif expérimental (Figure 12) pour la détection de cuivre et de molybdène. Celui-ci est proche de celui décrit dans [33] : l'échantillon liquide est nébulisé grâce à un nébuliseur pneumatique fonctionnant à l'argon. A la suite de la chambre cyclonique l'aérosol passe au travers d'un système de désolvation (zone chauffée de 25 cm + condenseur) dont l'objectif est de réduire au maximum la quantité d'eau dans le plasma. La source plasma est composée de trois tubes concentriques : le troisième est le tube extérieur (26 mm de diamètre externe et 22 mm de diamètre interne) qui ne contient pas de gaz, le second (5,5 mm de diamètre externe et 4,5 mm de diamètre interne) contient le gaz plasma, et le premier (3 mm de diamètre externe et 2 mm de diamètre interne) est celui qui transporte l'échantillon pour l'analyse. Le gaz plasma et le gaz porteur (injecté directement dans le nébuliseur) sont de l'argon réglé à des débits respectifs de $500\ \text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ et $800\ \text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$. L'onde micro-onde (2,45 GHz) de puissance 50 W est appliquée au second tube en quartz à l'aide d'un applicateur métallique connecté à un câble coaxial.

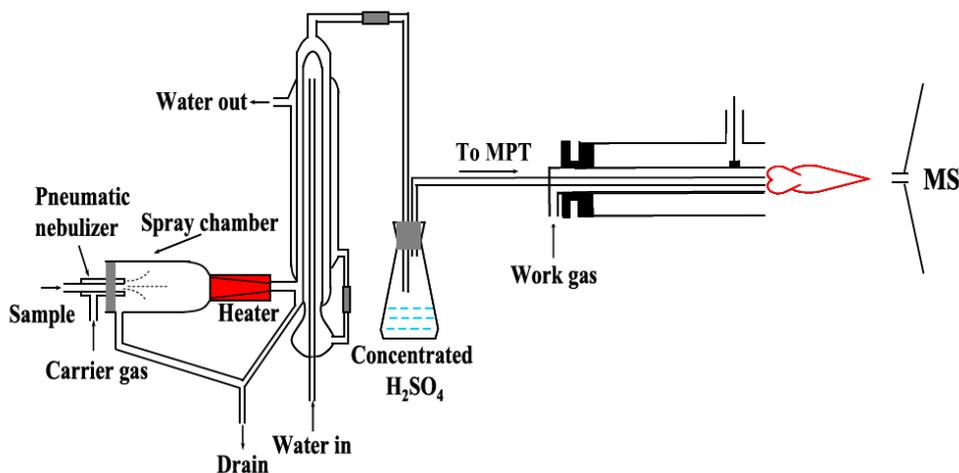


Figure 12. Dispositif expérimental pour la détection de cuivre et de molybdène en solution aqueuse [36]

L'analyse d'une solution de cuivre de concentration $500 \mu\text{g.l}^{-1}$ donne le spectre de masse présenté sur la Figure 13. Les deux isotopes les plus abondants du cuivre sont le cuivre 63 (69,17 %) et le cuivre 65 (30,83 %). Le rapport isotopique entre les deux se retrouve aux masses repérées sur la Figure 13 :

- ^{63}Cu correspond aux pics intenses : 98 m/z, 99 m/z, 160 m/z, 161 m/z
- ^{65}Cu correspond aux pics moins intenses : 100 m/z, 101 m/z, 162 m/z, 163 m/z

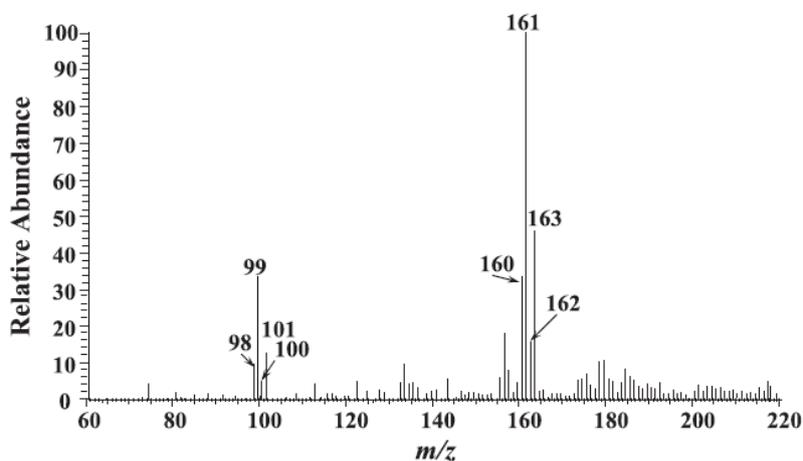


Figure 13. Spectre de masse typique après analyse d'un échantillon de $500 \mu\text{g.l}^{-1}$ de cuivre [36]

Les pics 160 m/z et 161 m/z ont ensuite été étudiés par spectrométrie de masse en tandem (sélection d'ions de masse unique pour le fragmenter par la suite et étudier sa composition) pour être identifiés, les masses citées peuvent alors être attribuées :

- $160 \text{ m/z} = [^{63}\text{Cu}(\text{NO}_3)(\text{OH})\text{H}_2\text{O}]^+$
- $161 \text{ m/z} = [^{63}\text{Cu}(\text{NO}_3)2\text{H}_2\text{O}]^+$

Les limites de détection (Limit Of Detection, LOD) calculées sont de $0,265 \mu\text{g.l}^{-1}$, et de $0,497 \mu\text{g.l}^{-1}$ pour respectivement le cuivre et le molybdène.

II.2.c. Système de spectroscopie optique d'émission commerciale

Parmi les outils d'analyse disponibles en chimie analytique, prenons l'exemple du plasma micro-onde MP-AES 4200 et 4210 d'Agilent [37]. Ce système d'analyse utilise un plasma micro-onde (Microwave Plasma, MP) à onde de surface comme source d'ionisation, couplé à un spectromètre optique comme détecteur (Atomic Emission Spectroscopy, AES). Celui-ci est excité par un guide d'onde (II.1.c.ii), le schéma du tube contenant un plasma d'azote est donné par la Figure 14. Sa construction ressemble à celle de l'ICP, elle comprend trois tubes concentriques :

- Le premier (de plus faible diamètre) permet d'introduire l'échantillon.
- Le second contient le gaz qui transporte l'échantillon et qui est à l'origine du plasma.
- Le troisième (externe) permet de refroidir l'ensemble.

L'échantillon est introduit par un système de nébulisation sous forme d'aérosol. Le débit d'aérosol varie en fonction de l'élément d'intérêt, mais reste inférieur à $0,9 \text{ ml.min}^{-1}$.

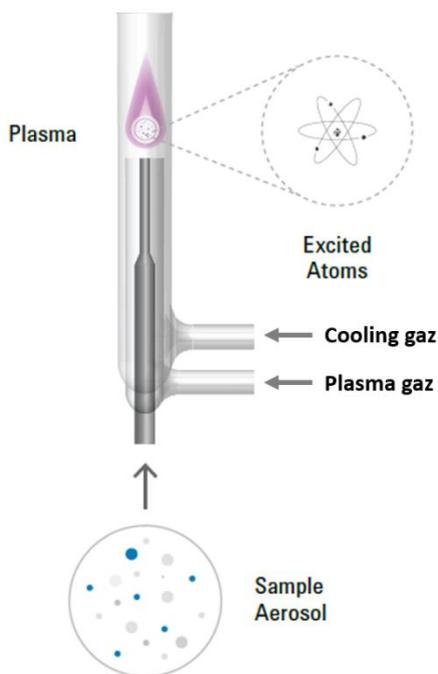


Figure 14. Schéma du diélectrique contenant le plasma dans la MP-AES 4210 d'Agilent [37]

Les conditions typiques pour la génération du plasma sont comparables à celle de l'ICP [38]:

- Puissance délivrée par le générateur = 1 kW

- Débit total de diazote = 21,1 l.min⁻¹
- Pression atmosphérique

Le système fonctionne à pression atmosphérique dans une atmosphère contrôlée saturée en azote, ou un autre gaz si l'application le nécessite.

Les résultats présentés par Agilent [37] sont comparable à ceux obtenus par ICP, et cela pour des matrices comme du lait, du jus de fruit ou du vin ; mais aussi sur des substrats comme du riz, des sols ou encore des plantes.

II.3. Autres applications des plasmas à onde de surface

Dans cette partie des applications des plasmas à onde de surface (surfatron), en dehors du domaine de la chimie analytique, sont décrites. Les dimensions de la source et les principales propriétés physiques sont relevées. Les techniques optiques de caractérisation physique seront décrites ultérieurement dans cette thèse. Les applications peuvent encore être en phase de maturation mais montrent le potentiel et la diversité des propriétés de ces plasmas à onde de surface.

II.3.a. *Biomédical*

La possibilité de créer des plasmas proches de la température ambiante à pression atmosphérique permet une utilisation directe sur des tissus organiques. Les espèces réactives et les émissions dans l'ultra-violet (UV) que produit un gaz ionisé dans l'air ambiant interagissent directement ou indirectement avec les cellules du corps humain [39], [40]. Pour des applications biomédicales la température du plasma doit être inférieure à 40 °C (au-delà les tissus constituant la peau sont dégradés), émettre des émissions dans la région UV, et produire des espèces réactives. Celles-ci sont associées en majorité aux molécules possédant un atome d'oxygène ou azote, comme O₃, OH ou NO. Elles sont appelées les RONS (Reactive Oxygen and Nitrogen Species).

Dans le montage expérimental décrit sur la Figure 15, un plasma d'argon à onde de surface est créé [41], avec la possibilité d'ajouter du diazote ou du dioxygène. Le débit d'argon, maintenu à 3 l.min⁻¹, passe dans un tube en quartz de 4 mm de diamètre extérieur et de diamètre intérieur 2,5 mm. Le générateur délivre une onde électromagnétique, dont la puissance incidente est fixée à 25 W, transmise au diélectrique grâce à l'applicateur micro-onde contenu dans le surfatron.

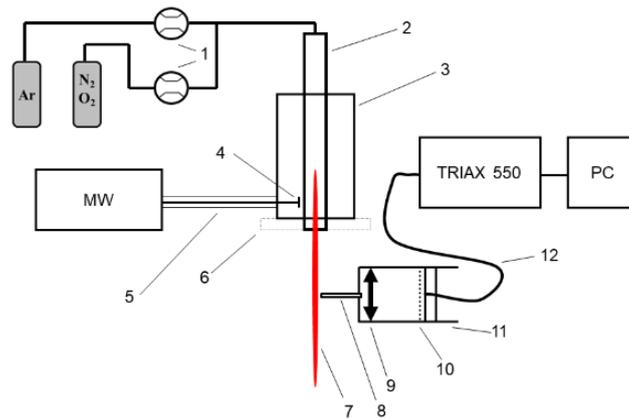


Figure 15. Montage expérimental [41]. 1 : débit mètre ; 2 : tube en quartz ; 3 : surfatron ; 4 : applicateur micro-onde ; 5 : câble coaxial ; 6 : plaque d'aluminium amovible ; 7 : jet plasma ; 8 : guide de lumière noir rectangulaire ; 9 : lentille en quartz ; 10 : fibre optique jaune ; 11 : connecteurs (matrice xyz) de fibre optique ; 12 : fibre optique

Une caractérisation de la source est réalisée. La température d'excitation obtenue par le tracé de Boltzmann à partir d'émission d'argon neutre, est d'environ $4\,800 \pm 250$ K. L'ajout de diazote à des débits inférieurs à $3\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ fait augmenter la température d'excitation, des débits supérieurs entraîne sa diminution. Le même effet est observé pour l'ajout de dioxygène, avec un débit critique de $2\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$. La température rotationnelle calculée à partir du tracé de Boltzmann de la bande moléculaire d'OH (A→X) 0-0 pour un plasma d'argon, est comprise entre 620 ± 85 K et 740 ± 85 K. L'ajout d'un second gaz moléculaire affecte peu cette grandeur.

Dans l'étape applicative de l'étude, le plasma est utilisé pour traiter des tissus de peau de porc. La peau est positionnée à 20 mm du plasma et la température est contrôlée à l'aide d'une caméra thermique. La température de la peau est alors de 100 °C après 10 s de traitement statique. Cet échauffement est localisé sur la zone de contact entre le plasma et la peau, et diminue rapidement quand le plasma est éloigné de la peau (50 °C quand le plasma est à 40 mm). Cette température trop élevée devrait être compensée par une combinaison entre l'augmentation de la surface de la zone de traitement, du débit de gaz, et la diminution de la puissance, comme nous le verrons par la suite dans une étude de la même équipe. Les espèces réactives (notamment O, OH et NO) et les émissions UV identifiées sont néanmoins encourageantes pour utiliser cette source plasma pour de la décontamination.

Après des modifications géométriques de la source, le plasma est optimisé pour le traitement de plaie ouverte en surface de la peau [42]. Les auteurs ont augmenté les dimensions du tube en quartz pour atteindre 8 mm de diamètre extérieur et 3 mm de diamètre interne. En augmentant l'épaisseur du tube en quartz, l'onde électromagnétique pénètre moins dans le plasma. Pour un débit de $2\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ et une puissance de 7 W, la température du plasma est de

40 °C sans observer de variation significative de la température d'excitation. À la suite de ces modifications l'équipe de chercheurs a eu la possibilité de tester l'effet cicatrisant sur une plaie de souris. Le résultat est une amélioration de la vitesse de cicatrisation, sept jours pour la plaie traitée au plasma contre trois semaines pour le contrôle.

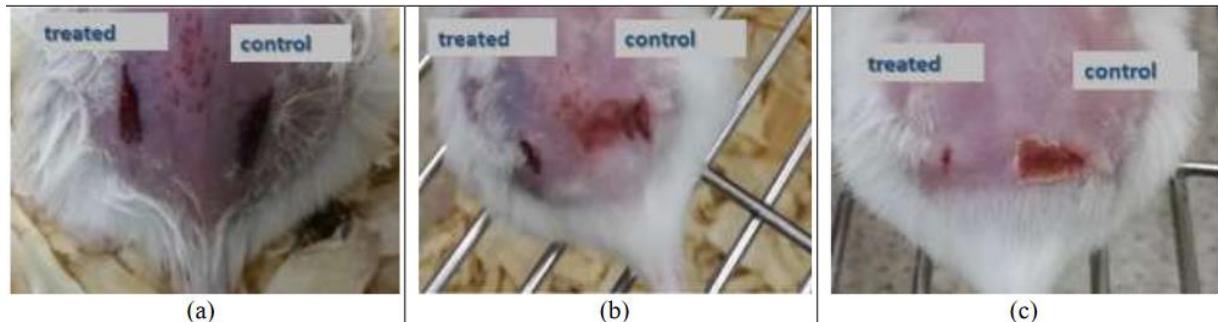


Figure 16. Effet du plasma à onde de surface pour le traitement d'une plaie de souris : (a) : jour 1 ; (b) : jour 4 ; (c) : jour 7

La suite de leurs travaux [43] montre des résultats plus nuancés et la nécessité d'optimiser encore la géométrie de la source et les conditions plasma pour cette application. Néanmoins les propriétés de stérilisation du plasma démontrées sont intéressantes et semblent transposables à d'autres applications, comme le traitement de l'eau [44], [45].

Bien que les effets directs et indirects des UV et des RONS sur les cellules humaines ne soient pas encore totalement compris, quelques outils commerciaux existent. Par exemple le MicroPlaSter ([46], [47], [48]) présenté Figure 15, qui utilise un plasma micro-onde (2,45 GHz). Celui-ci génère des RONS à partir d'un plasma micro-onde d'argon, et est indiqué pour la désinfection des plaies superficielles. Le débit d'argon peut être ajusté entre 2 l.min⁻¹ et 4 l.min⁻¹, alors que la puissance est réglable entre 80 W et 110 W.



Figure 17. MicroPlaSter [48]

II.3.b. Dépôt de couche mince

Les plasmas à onde de surface peuvent être maintenus à basse pression [49]. Dans l'exemple ci-après l'objectif des auteurs est de réaliser des dépôts de couche mince de TiO_2 (appelée Atomic Layer Deposition, ALD) utilisé comme matériaux photo-catalytique : grâce à l'absorption d'un rayonnement ultra-violet la couche de TiO_2 permet des réactions d'oxydo-réduction avec l'air pour sa dépollution. Le but est alors de créer la surface d'échange la plus importante entre la couche déposée et l'air à dépolluer. La solution proposée est de réaliser des dépôts homogènes à l'échelle du nanomètre ($< 100 \text{ nm}$) [50].

La couche déposée est de l'ordre du nanomètre. La basse pression permet d'augmenter le volume du plasma ainsi que la surface de traitement, tout comme le couplage plusieurs surfatrons dans la chambre basse pression (Figure 18). Les trois surfatrons sont connectés au même générateur par l'intermédiaire d'un diviseur micro-onde. Un générateur RF est ajouté et connecté au tube en quartz pour aider la création du plasma. Le plasma d'argon pur ou d'argon/ O_2 est créé dans un tube en quartz de 8 mm de diamètre externe, et 6 mm de diamètre interne. La pression est maintenue à 6 Pa, le débit d'argon est de $50 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$, et la puissance fixée à 250 W. Par l'intermédiaire d'un bulleur, une solution de TiO_2 est amenée jusqu'au plasma à l'aide d'argon comme gaz porteur.

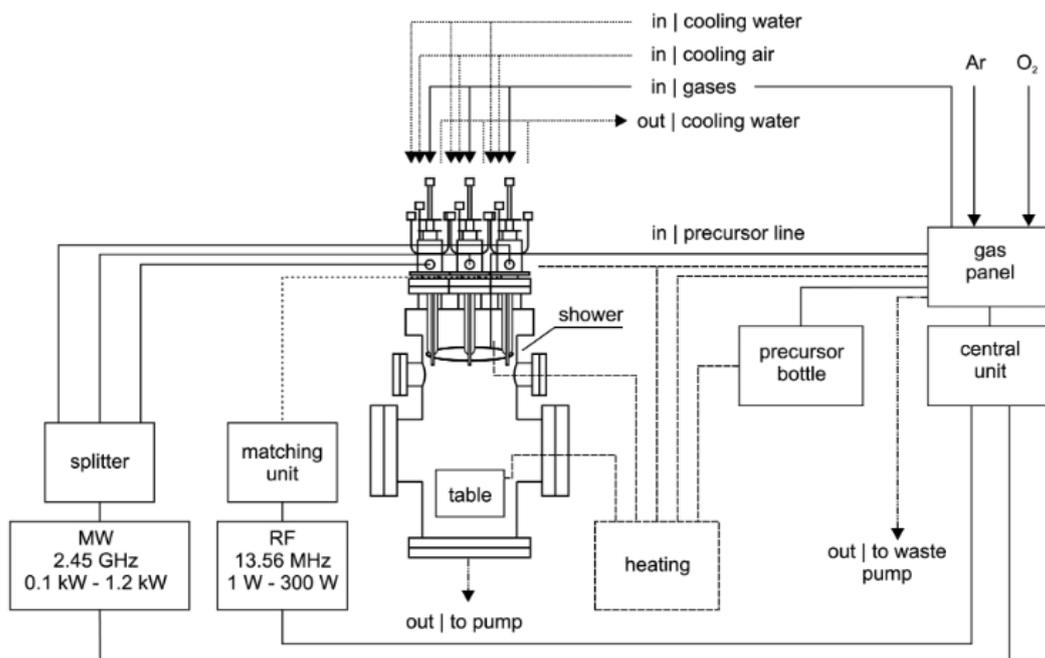


Figure 18. Montage expérimental pour le dépôt d'un film de TiO_2 [49]

La caractérisation du plasma est réalisée sur un seul surfatron grâce à une sonde de Langmuir (Figure 19). La température électronique est comprise entre 1,2 eV (soit environ 13 600 K) et 3,5 eV (soit environ 40 600 K), pour un gradient de densité électronique allant de $3.10^{10} \text{ cm}^{-3}$ à $3,9.10^{12} \text{ cm}^{-3}$. Dans ces conditions, des couches de TiO_2 homogènes sont déposées mais il est difficile de parler d'ALD. Parmi les trois formes possibles de dépôt de TiO_2 , certaines conditions de plasma et un chauffage du substrat permettent de privilégier sa forme anastase. En effet la phase anastase est la plus efficace pour la dépollution de l'air.

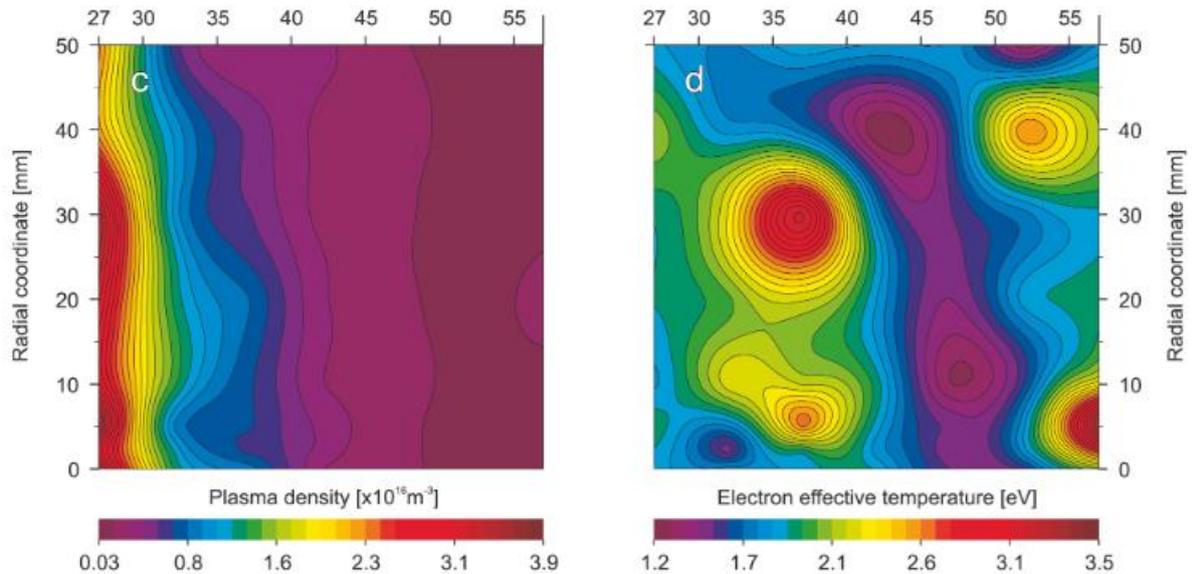


Figure 19. Densité électronique et température électronique mesurées par sonde de Langmuir [49]

Comme nous venons de le voir, une chambre de dépôt basse pression est idéale mais nécessite un temps de préparation plus important. Des systèmes à pression atmosphérique existent. L'étude ci-après présente un dispositif de dépôt de couches de TiO_2 sur fibre optique [51] (Figure 20). Le substrat passe au travers du tube en quartz et arrive dans la chambre de dépôt pour être traité. Le TiO_2 y est amené par un gaz porteur (argon).

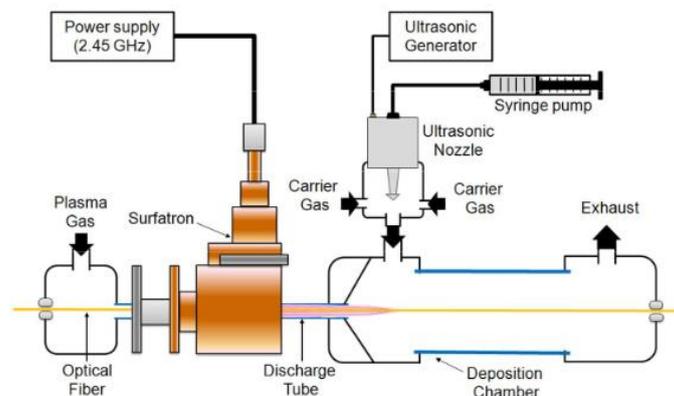


Figure 20. Montage expérimental pour le dépôt de TiO_2 à pression atmosphérique sur une fibre optique en polymère [51]

Les auteurs obtiennent une couche homogène à l'échelle nanométrique, dont l'effet photo-catalytique peut être amélioré (en augmentant la phase anatase) par l'ajout d'O₂ comme gaz porteur. La fibre optique pourra être plongée dans un liquide et alimentée en lumière UV pour dépolluer.

Des systèmes à base de plasma à onde de surface sont aussi en cours de développement pour le dépôt de composés organiques à pression atmosphérique [52].

II.3.c. Résumé

Nous avons vu l'utilisation d'un surfatron dans différentes conditions de pression, de puissance, de gaz plasmagène (notamment des gaz moléculaires), et de débit de gaz. Pour chaque condition le plasma s'avère stable et reproductible, seules des difficultés sont observées pour maintenir un plasma d'hélium. Le format compact de la source, sa capacité à fonctionner à faibles et fortes puissances (nous avons vu des applications de 7 W à 1 kW) ainsi qu'à faibles et forts débits de gaz en font une source versatile, capable de générer un plasma froid applicable sur la peau ou utilisable comme source d'ionisation douce pour la spectrométrie de masse, ou un plasma avec une température élevée capable d'ioniser des éléments désorbés sur une surface impactée.

III. Dispositifs expérimentaux et méthodes

Dans ce chapitre sont présentés les dispositifs expérimentaux et les méthodes de caractérisation déployés et utilisés tout au long de la thèse. La totalité du système expérimental fonctionne à pression atmosphérique et à l'air libre. Le plasma est confiné dans un tube en quartz, puis se propage dans l'air. L'objectif principal est la caractérisation du plasma.

III.1. Montages expérimentaux et outils de diagnostics optiques et de masse

Les dispositifs expérimentaux utilisés au cours de cette thèse peuvent être résumés sur la Figure 21 :

- Une source S-wave dans sa configuration d'usine alimentée en argon par un contrôleur de flux pour la génération du plasma.
- Un spectromètre optique, une caméra intensifiée et un spectromètre de masse pour la caractérisation du plasma.
- La partie qui précède la source peut être modifiée pour permettre l'injection d'un liquide dans le plasma mais les outils de caractérisation du plasma sont les mêmes.

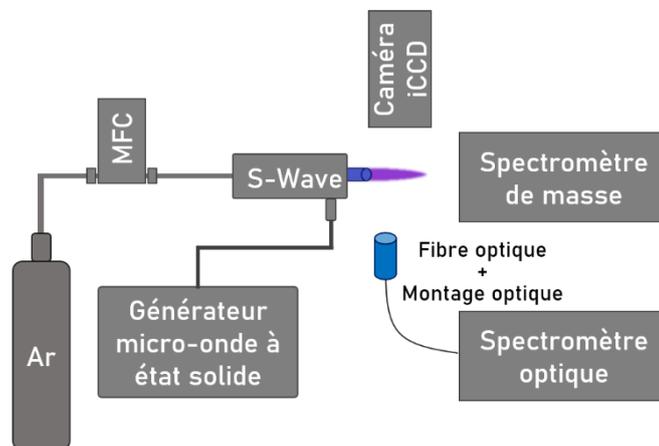


Figure 21. Schéma du dispositif expérimental et des différents outils de diagnostics associés en vue de sa caractérisation

III.1.a. Description de la source plasma S-Wave

Dans ce travail, nous avons utilisé une source industrielle S-wave (Surface Wave Plasma Source) développée par SAIREM (Figure 22), un acteur incontournable dans le domaine des générateurs et des sources micro-onde. Le système compact permet de générer une colonne de plasma d'argon dans un tube diélectrique à pression atmosphérique, capable de se propager à

l'air libre. Le plasma est initié à l'aide d'une DBD (décharge à barrière diélectrique) dans un tube diélectrique placé à l'intérieur du corps métallique de la source. Le champ électrique micro-onde se propage longitudinalement à l'interface diélectrique/plasma. Radialement, l'onde est absorbée sur une épaisseur de peau. Ce principe permet d'initier et de maintenir des colonnes de plasma se propageant en dehors du tube diélectrique dont la longueur dépend du couple débit de gaz/puissance micro-onde. En opération, la source est refroidie par une circulation d'eau pour protéger le diélectrique. Dans notre cas le refroidissement se fait en circuit fermé avec un groupe de refroidissement (LABOTEC, CH2050).

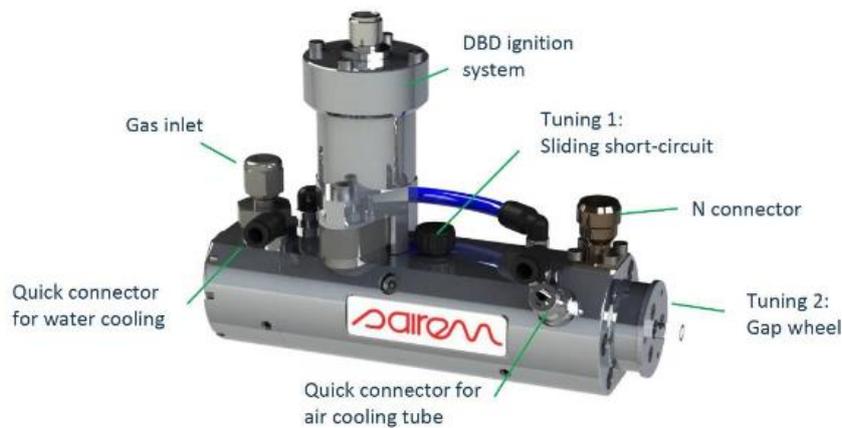


Figure 22. Schéma extérieur de la source SAIREM S-Wave [53]

De l'argon pur à 99,99 % (LINDE 4.5, impureté = $\text{H}_2\text{O} \leq 5 \mu\text{l.l}^{-1} + \text{O}_2 \leq 5 \mu\text{l.l}^{-1}$) dont le débit est régulé avec un débitmètre massique (Bronkhorst EI-Flow) est introduit dans le tube en quartz pour générer le plasma. La S-Wave est couplé à un générateur micro-onde (GMS 200) à l'état solide (circuits intégrés à semi-conducteur) de puissance réglable de 0 à 200 W (par pas de 1 W) pour des fréquences allant de 2400 à 2500 MHz. L'énergie micro-onde est transmise par un câble coaxial (Figure 23 (1)), puis au diélectrique (Figure 23 (2)) par un applicateur (Figure 23 (3)) grâce à un couplage inductif. La mesure de la puissance réfléchie est réalisée par un isolateur intégré qui, associé à un algorithme propriétaire, permet de contrôler automatiquement ou manuellement la fréquence afin de minimiser la puissance réfléchie (± 50 MHz à partir de la fréquence centrale 2450 MHz). Deux réglages d'accords sont tout de même disponibles sur la source plasma pour pouvoir adapter l'impédance (Figure 23 (4a, 4b)), et conserver une puissance réfléchie nulle [28]. L'ensemble est contenu dans un châssis métallique (5) sauf une partie du tube diélectrique (10 mm) qui se retrouve à l'air libre (2).

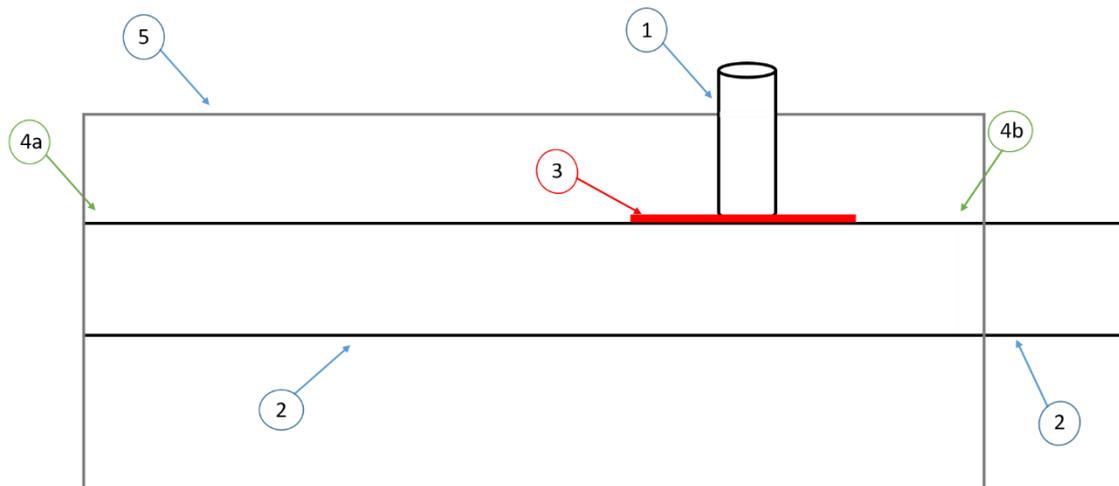


Figure 23. Schéma interne de la S-Wave

III.1.b. Principe de fonctionnement d'une caméra CCD intensifiée

Une caméra iCCD est composée d'un intensificateur et d'une matrice CCD (Figure 24) :

- Intensificateur : couplage d'une photocathode et d'une galette de micro-canaux (Microchannel Plate, MCP). La lumière atteint la photocathode à travers une vitre, les photons sont alors convertis en électrons et sont multipliés par le MCP. A l'intérieur du MCP, de multiples différences de potentiel accélèrent les électrons contre ses parois. Chaque rencontre entre un électron et une paroi du MCP génère des électrons secondaires. On obtient alors une avalanche électronique (amplification du signal). Tous ces électrons sont ensuite convertis à nouveau en photons par le dépôt de phosphore sur l'écran fluorescent.
- Matrice CCD : agencement de pixels capables de convertir des photons en photoélectrons par effet photoélectrique. Un jeu de fibres optiques transfère le faisceau intensifié de photons intensifié à la matrice CCD (Charge Coupled Device). Durant l'acquisition, chaque pixel accumule les photoélectrons dans des puits de potentiels, ils sont ensuite relâchés pour former un signal électrique proportionnel à leur nombre.

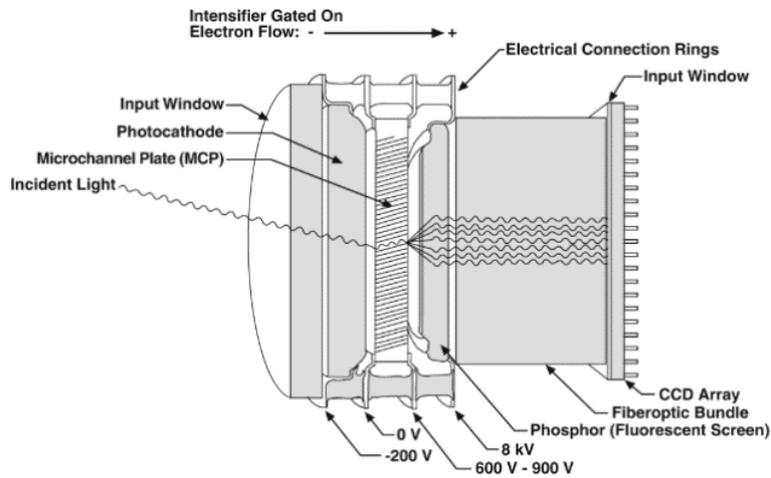


Figure 24. Principe de fonctionnement d'une caméra CCD intensifiée [54]

III.1.c. Principe de fonctionnement d'un spectromètre optique

III.1.c.i. L'origine des émissions

Un atome est un noyau de charge positive autour duquel gravite des électrons de charge négative. Les électrons sont parfaitement organisés par couches électroniques autour du noyau, auquel ils sont liés par les forces d'interaction fondamentale. La Figure 25 donne l'organisation des électrons pour l'argon. Le nombre quantique principal n nous indique sur quelle couche électronique se trouve l'électron, ici $n = 3, 4$ ou 5 (n augmente quand on s'éloigne du noyau). A l'intérieur de chaque couche électronique les électrons s'organisent de façon que les forces de répulsions soient minimales. Dans un même niveau n , les électrons sont confinés à l'intérieur d'orbitales atomiques de formes différentes. L'orbitale s (deux électrons) est plus petite que l'orbitale p (six électrons), elle-même plus petite que l'orbitale d (dix électrons). Elles sont désignées par le nombre quantique secondaire l , $l = s, p$ ou d . Pour connaître la place et la trajectoire d'un électron dans chaque orbitale, le nombre quantique magnétique m_l et le nombre quantique de spin m_s sont définis.

La répartition des électrons pour l'argon, présentée Figure 25, montre l'état fondamental : l'état pour lequel les forces de répulsion entre les électrons sont minimales. En regardant la Figure 25, on observe que le niveau $3s^23p^6$ possède le maximum d'électrons, alors que le niveau $3p^54s$ peut recevoir un électron supplémentaire. Il est donc possible de faire migrer un électron d'un niveau complet vers l'espace vide d'un autre niveau en donnant de l'énergie à l'atome, par collision ou rayonnement. L'énergie à fournir ΔE est donnée en eV (électronvolt) par l'axe des ordonnées, elle correspond à l'écart en énergie entre le niveau d'énergie haute (E_u) et basse (E_l) de la transition. L'atome va alors se trouver dans un état instable excité qu'il quitte rapidement

si la transition est permise. Pour se désexciter l'atome émet un photon de fréquence ν et d'énergie ΔE tel que :

$$\Delta E = E_u - E_l = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad 12$$

Le photon émis pendant le passage d'un atome de l'état excité vers son état fondamental possède donc une longueur d'onde caractéristique de l'atome. Ces longueurs d'ondes sont présentes sur la Figure 25, par exemple la désexcitation d'un électron du niveau $3p^5 5p$ vers le niveau $3p^5 4s$ entraîne l'émission d'un photon de longueur d'onde comprise entre 3949 et 4702 Å (soit 394,9 - 470,2 nm). En capturant les raies atomiques à l'aide d'un spectromètre optique nous sommes alors capables d'identifier l'espèce émettrice grâce à l'identification de la transition excitée. Aujourd'hui un grand nombre de transitions sont connues et rassemblées dans des bases de données comme le NIST utilisée dans cette thèse [55], identifiées à partir de travaux comme ceux de L. Minnhagen [56].

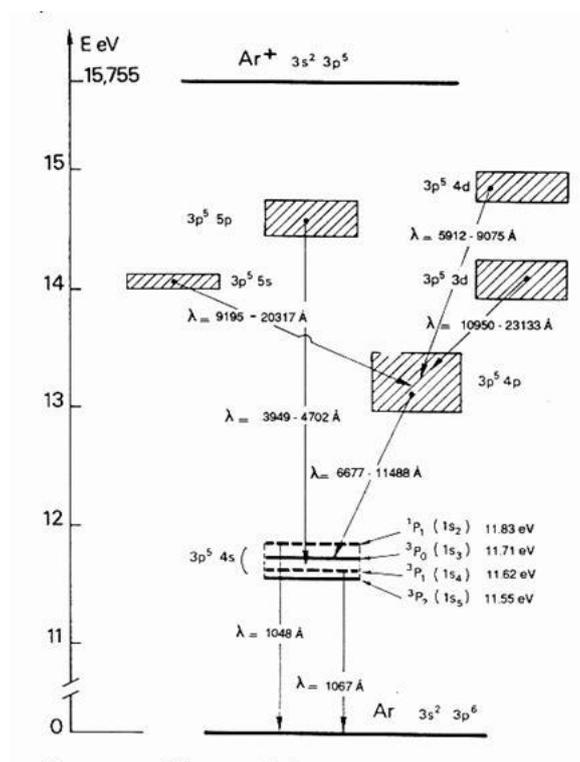


Figure 25. Diagramme d'énergie de l'argon neutre [57]

Le niveau $3p^5 4s$ de l'argon est divisé en quatre sous-niveaux d'énergies différentes. Pour deux des niveaux (11,83 eV et 11,62 eV) la transition vers le niveau fondamental est autorisée. Pour les deux autres celle-ci est interdite, 11,71 eV et 11,55 eV sont les niveaux métastables.

En effet un niveau métastable est un niveau pour lequel une transition vers un niveau d'énergie inférieure est interdite. Sa désexcitation ne peut alors se faire que par collision inélastique, et non par radiation. Cela explique que les métastables soient appelés « réservoir d'énergie », et occupent une place importante dans certains processus essentiels à des applications nécessitant de l'excitation ou de l'ionisation.

Le diagramme d'énergie relativement simple d'un atome se complexifie pour une molécule (Figure 26). La formation d'une molécule correspond à la liaison entre deux atomes, c'est-à-dire la mise en commun d'électrons. Les électrons d'un atome sont organisés de façon que les forces de répulsion soient minimales. L'objectif reste le même après la liaison d'un ou plusieurs atomes, mais la mise en commun des orbitales augmente le nombre d'électrons à organiser dans un espace toujours contraint. Les électrons vont alors créer des niveaux d'énergies supplémentaires (rotationnels et vibrationnels), ce qui augmente considérablement le nombre de transitions possibles, et donc le nombre d'émissions possibles. On ne parle plus de raie atomique d'émission, mais de bande moléculaire d'émission. Là encore la lumière émise par une molécule est caractéristique de cette dernière [58].

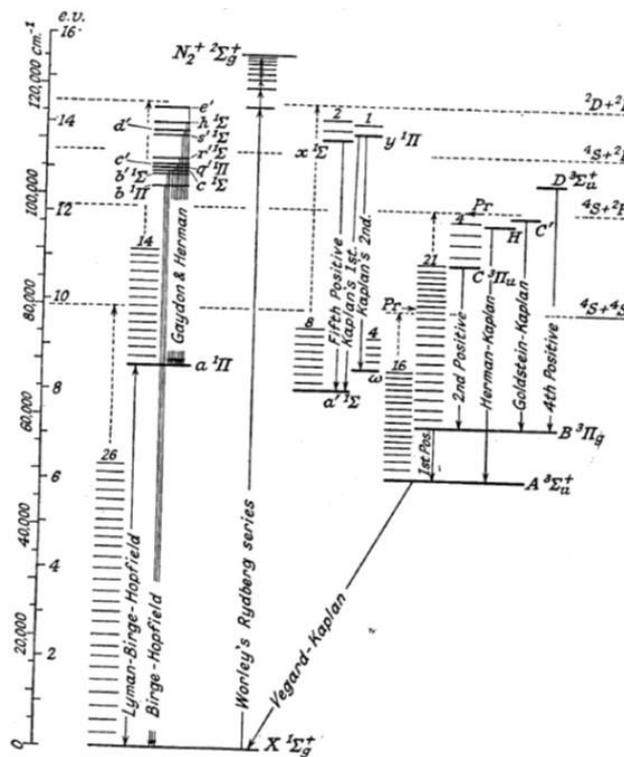


Figure 26. Diagramme d'énergie du diazote [58]

III.1.c.ii. Fonctionnement d'un spectromètre optique

Un plasma est un ensemble d'atomes et de molécules, neutres, ionisés et excités. L'étude d'un plasma par spectroscopie optique d'émission (OES, Optical Emission Spectroscopy) fait alors apparaître des spectres optiques composés de pics d'intensité I_{ul} à des longueurs d'ondes λ correspondant à une transition bien définie. Par exemple, de l'état excité u vers le niveau l , pour une population de densité N_u du niveau u dans un volume V , l'intensité du pic vaut :

$$I_{ul} = \frac{c}{\lambda} A_{ul} h \nu N_u \quad 13$$

Où A_{ul} est le coefficient d'Einstein de la transition de u vers l .

Un spectromètre optique décompose la lumière en isolant les photons de même énergie. Nous obtenons pour chaque longueur d'onde, une intensité correspondante au nombre de photons reçus. Pour ce faire, quatre éléments sont nécessaires (Figure 27) :

- La fente d'entrée : point d'entrée de la lumière à analyser. Les photons peuvent être acheminés soit directement (plasma placé devant la fente d'entrée), soit par l'intermédiaire d'un système optique (fibre optique, lentilles).
- Les miroirs : typiquement deux miroirs, le premier est placé à sa distance focale de l'entrée et réfléchit la lumière en faisceaux parallèles sur le réseau de diffraction. Le second est placé à sa distance focale du détecteur.
- Le réseau de diffraction : structure périodique constituée d'un grand nombre de fentes identiques (traits), parallèles et équidistantes. Le réseau est l'objet responsable de la diffraction de la lumière. Plus un réseau contient de trait par mm plus son pouvoir de diffraction est grand.
- Le détecteur : barrette CCD, caméra CCD ou iCCD.

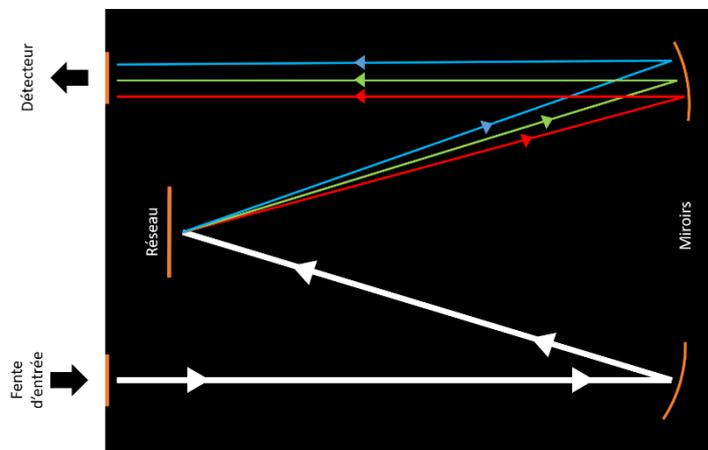


Figure 27. Schéma de principe d'un spectromètre optique

La largeur de la fente d'entrée, la position des miroirs et le réseau, conditionnent la résolution spectrale du spectromètre optique. La résolution spectrale est directement liée à la fonction d'appareil $\Delta\lambda_{app}$:

$$\Delta\lambda_{app} = \frac{l_F d \cos \alpha_i}{2 \times f \times m} \quad 14$$

Avec l_F la largeur de la fente, d le pas du réseau en trait/mm ($d = \frac{\text{largeur réseau}}{\text{nombre de fente}}$), f la distance focale des miroirs, m l'ordre de diffraction, et α_i l'angle incident du faisceau lumineux sur le réseau. Elle correspond à l'élargissement à mi-hauteur (en pixel, pm, nm) d'une raie d'émission induit seulement par le spectromètre optique. Plus la fonction d'appareil est faible, plus la résolution spectrale est grande. En pratique, la fonction d'appareil peut être obtenue à partir de la mesure de l'élargissement à mi-hauteur d'une raie d'émission émise par une lampe de calibration.

III.1.c.iii. *Montages optiques à base de lentilles plano-convexes*

Dans le cadre de nos diagnostics optiques, la lumière du plasma est d'abord amenée au détecteur par l'intermédiaire d'un système optique. La lumière est une onde anisotrope traversant la fente d'entrée d'un monochromateur (ou d'une fibre optique) qui accepte tous les rayons lumineux sans préférence de direction. La lumière captée est issue de l'angle solide de la fente d'entrée ou de la fibre optique, il nous est donc difficile de savoir avec précision d'où provient la lumière.

Pour connaître la provenance de la lumière captée nous utilisons des lentilles optiques plano-convexes de longueur focale f (Figure 28, Tableau 1) :

- F_i : la lentille fait converger tous les rayons lumineux parallèles provenant de l'infini qui la traversent vers le même point appelé le foyer image.
- F_o : la lentille rend parallèles à l'infini tous les rayons lumineux issus du même point appelé foyer objet.

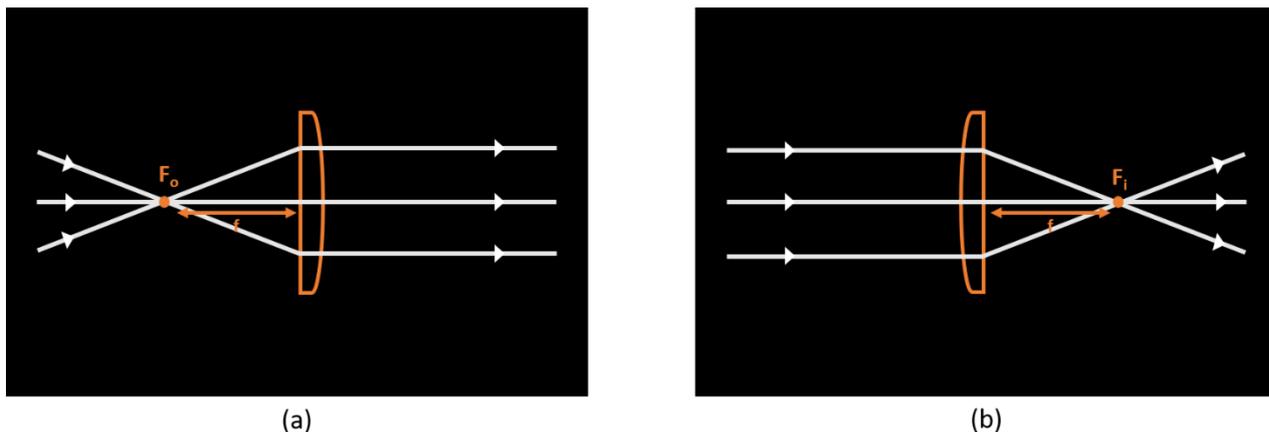


Figure 28. Schéma d'un foyer objet (a), et d'un foyer image (b) pour une lentille de distance focal f

Les lentilles borosilicate N-BK7 utilisées dans ce travail sont distribuées par THORLAB (Tableau 1).

Tableau 1. Référence et propriétés des lentilles optiques utilisées dans ce travail

Constructeur	Référence constructeur	Coefficients de transmission (t en %)	Propriétés
THORLABS	LA1509	$\lambda < 280 \text{ nm}$ <ul style="list-style-type: none"> • $t = 0 \%$ $280 \text{ nm} < \lambda < 350 \text{ nm}$ <ul style="list-style-type: none"> • $0 \% < t < 93 \%$ $350 \text{ nm} < \lambda < 1700 \text{ nm}$ <ul style="list-style-type: none"> • $t = 93 \%$ $1700 \text{ nm} < \lambda < 2750 \text{ nm}$ <ul style="list-style-type: none"> • $60 \% < t < 93 \%$ $\lambda > 2750 \text{ nm}$ <ul style="list-style-type: none"> • $t = 0 \%$ 	<u>Distance focale</u> <ul style="list-style-type: none"> • $f = 10 \text{ cm}$ <u>Température de travail</u> <ul style="list-style-type: none"> • $T < 823 \text{ K}$ <u>Densité</u> <ul style="list-style-type: none"> • $2,51 \text{ g.cm}^{-3}$
THORLABS	LA1131	$\lambda < 280 \text{ nm}$ <ul style="list-style-type: none"> • $t = 0 \%$ $280 \text{ nm} < \lambda < 350 \text{ nm}$	<u>Distance focale</u> <ul style="list-style-type: none"> • $f = 5 \text{ cm}$ <u>Température de travail</u>

		<ul style="list-style-type: none"> • $0\% < t < 93\%$ <p><u>$350\text{ nm} < \lambda < 1700\text{ nm}$</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • $t = 93\%$ <p><u>$1700\text{ nm} < \lambda < 2750\text{ nm}$</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • $60\% < t < 93\%$ <p><u>$\lambda > 2750\text{ nm}$</u></p> <p>$t = 0\%$</p>	<ul style="list-style-type: none"> • $T < 823\text{ K}$ <p><u>Densité</u></p> <p>$2,51\text{ g.cm}^{-3}$</p>
--	--	--	--

Ces lentilles laissent passer la lumière en gardant un coefficient de transmission constant (92,7 %) à partir de 350 nm jusqu'à 1500 nm (Figure 29). Par conséquent aucune correction due aux lentilles n'est apportée aux spectres optiques dans la suite de cette thèse pour $350\text{ nm} < \lambda < 1700\text{ nm}$. Dans le cas où $280\text{ nm} < \lambda < 350\text{ nm}$, les intensités sont corrigées pour être comparées.

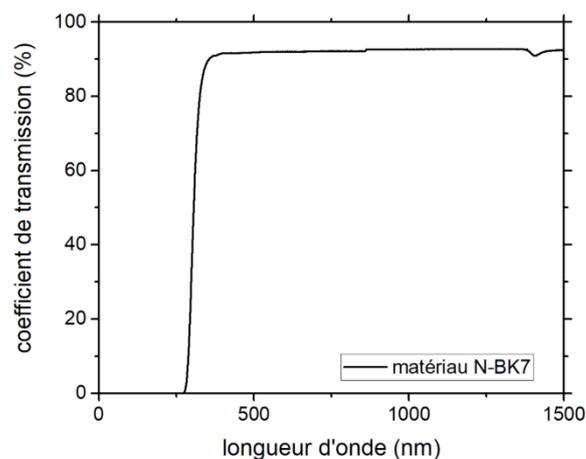


Figure 29. Coefficient de transmission (en %) des lentilles fabriquées en N-KB7 [59]

Le montage $4f$ (Figure 30 (a)) place la lentille L_1 à équidistance, soit deux fois sa distance focale, du plasma et du monochromateur (sans fibre optique).

Le montage à deux lentilles (Figure 30 (b)) donne le plasma comme foyer objet de L_1 , et la fibre optique comme foyer optique de L_2 . Entre L_1 et L_2 un diaphragme est placé afin d'éliminer les rayons non-parallèles restants.

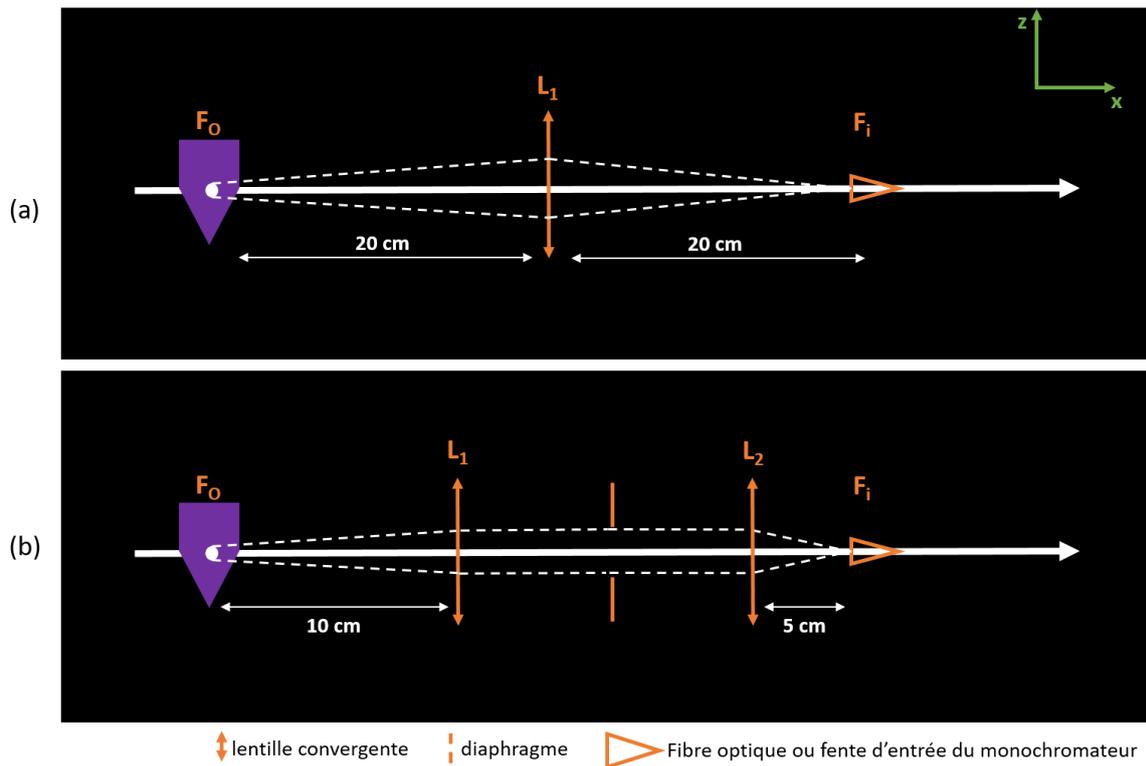


Figure 30. Montages optiques : (a) montage $4f$ ($f_1 = 10$ cm); (b) montage à deux lentille de focale différentes ($f_1 = 10$ cm et $f_2 = 5$ cm)

Dans le cas du montage $4f$ la lumière est projetée directement sur l'entrée du monochromateur, sinon la lumière est transportée jusqu'au spectromètre optique par une fibre optique de $200 \mu\text{m}$ de diamètre (Romack Inc. 757-258-4805).

La résolution spatiale de notre montage optique est connue grâce à l'ajout d'une lame opaque au bout du tube en quartz de notre source positionnée à l'endroit où se trouverait le plasma (perpendiculaire à l'axe optique du système) (Figure 31). Cette lame est positionnée au foyer objet (à la place du plasma) des montages optiques de la Figure 30, et au foyer image d'une autre lentille focalisée sur une photodiode (PDA36A-EC, THORLAB) pour la mesure de l'intensité lumineuse d'un laser qui prend la place du spectromètre optique. Le laser rouge (650 nm) envoie un signal dans la fibre optique qui simule le rayon lumineux (normalement émit par le plasma) qui traverse le système optique dans le sens spectromètre optique vers plasma (même direction mais sens opposé à l'émission du plasma). Par convention, quand la lame opaque est baissée ($z = 0 \mu\text{m}$) la photodiode ne reçoit aucun signal, quand la lame est relevée ($z \approx 1200 \mu\text{m}$) la photodiode reçoit la totalité du signal laser traversant le montage optique (Figure 30). Il est admis que la résolution spatiale du système correspond à la tache laser comprise entre 10 % et 90 % de la valeur maximum U_{max} du signal délivré par la photodiode (0 – 10 V). En traçant la tension U mesurée aux bornes de la photodiode en fonction

de la position z de la source, nous pouvons calculer Δz . La distance Δz comprise entre 10 % et 90 % de U_{max} correspond à la résolution du système optique.

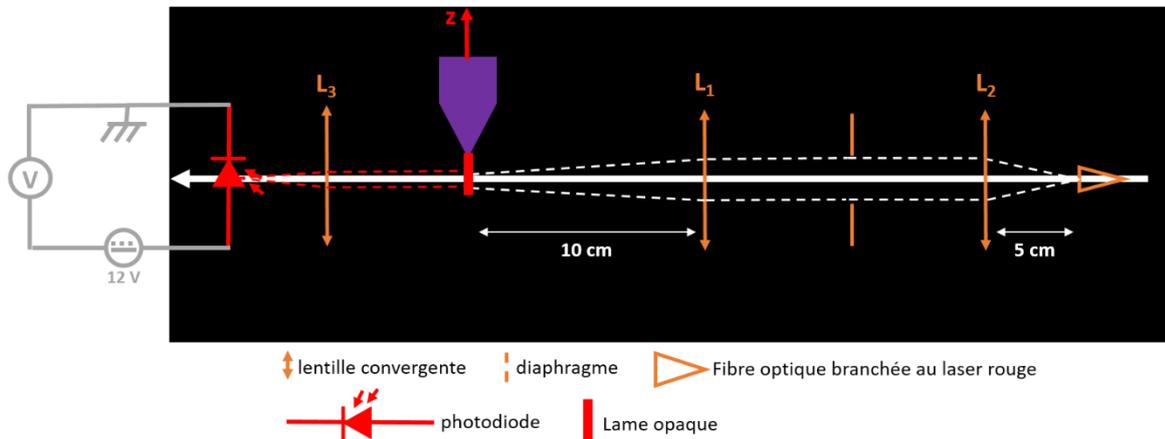


Figure 31. Schéma du montage de la photodiode pour mesurer la résolution spatiale du montage optique

Les deux montages optiques de la Figure 30 permettent une résolution proche de 1 mm (le diamètre de la tache laser sur la photodiode). Le système à deux lentilles est utilisé pour les mesures des parties IV.1.a, IV.1.d, IV.2.a et IV.2.c. Le montage $4f$ pour les acquisitions des parties IV.1.e, IV.1.f, IV.2.d, IV.2.e et VI.2.a.i.

III.1.c.iv. Calibration en intensité relative

L'interprétation d'un spectre optique nécessite au minimum une correction pour le bruit de mesure ou une calibration relative en intensité. Pour se faire nous avons besoin de quatre éléments :

- Un spectre du bruit de mesure S_{bruit} pris avec un temps d'intégration t_{bruit} .
- Un spectre de la lumière blanche S_{cal}^{ref} pris avec un temps d'intégration t_{ref} .
- Une lampe de calibration d'irradiance $L(\lambda)$ connue.
- Un spectre expérimental brut S_{brut} pris avec un temps d'intégration t_{expe} .

Dans le cas où les acquisitions ne se font pas dans le noir absolu, certains rayonnements parasites (soleil, éclairages) peuvent se mêler à ceux du plasma (le bruit peut aussi provenir du capteur CCD). Dans ce cas avant de commencer l'expérience, un spectre S_{bruit} doit être réalisé « plasma éteint » et ensuite soustrait au spectre de l'expérience « plasma allumé ».

$$S_{corrigé} = S_{brut} - \left(S_{bruit} \times \frac{t_{expe}}{t_{bruit}} \right) \quad 15$$

Après cette correction le spectre $S_{corrigé}$ peut être calibré et utilisé. Pour cette correction, pour celles à venir, et toutes celles exposées dans ce travail, le temps d'intégration des spectres doit

être le même. Si $t_{expe} \neq t_{bruit}$, il est vérifié que l'intensité d'un spectre non saturé est proportionnelle au temps d'intégration, alors un simple produit en croix avec le rapport des deux temps d'intégration est suffisant.

Pour un spectre donné, la réponse en intensité fournie par le spectromètre dépend de la longueur d'onde de la lumière diffractée. La transmission de la lumière par le réseau, par exemple, n'est pas la même à 400 nm qu'à 700 nm. Pour comparer deux longueurs d'ondes éloignées, une correction est donc nécessaire. Pour ce faire nous utilisons une lampe de calibration deutérium-halogène (Ocean Optics DH-2000), dont nous connaissons le rayonnement réel $L(\lambda)$ (Figure 32) sur la plage spectrale d'intérêt [280 ; 1100] nm.

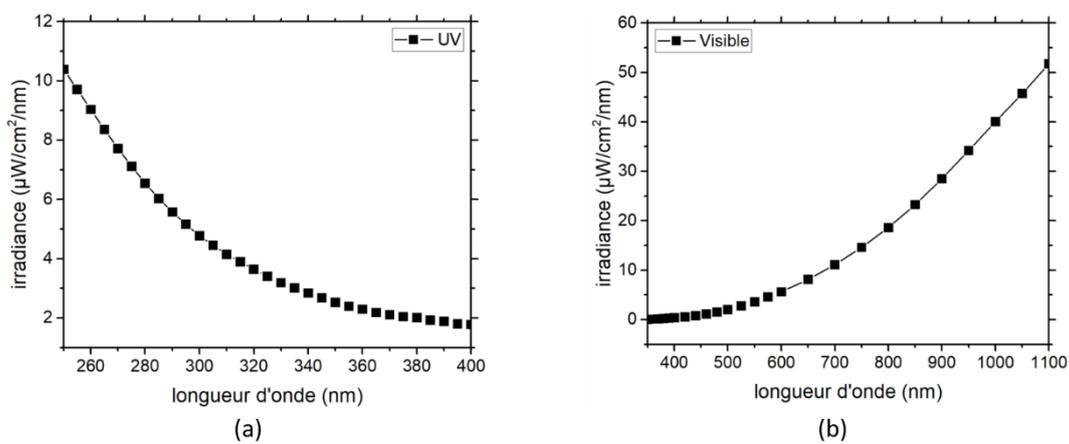


Figure 32. Irradiance de la lampe de calibration dans l'UV (a) et dans le visible (b)

Les courbes (Figure 32) nous permettent de calculer la valeur d'irradiance pour chaque point sur le spectre de la lumière blanche S_{cal}^{ref} issu du spectromètre optique. Nous obtenons alors la réponse spectrale relative $RSR(\lambda)$:

$$RSR(\lambda) = \frac{S_{cal}^{ref}}{L(\lambda)} \quad 16$$

Le spectre S_{cal}^{ref} est réalisé dans les conditions expérimentales « plasma éteint », la lumière blanche est positionnée à l'endroit exact où se trouve le plasma. Chaque composant du système optique pouvant avoir un effet sur la réponse spectrale, il convient d'acquérir S_{cal}^{ref} pour chaque modification du montage expérimental. Quand $RSR(\lambda)$ est calculée, le spectre calibré $S_{calibré}^{corrigé}$ vaut :

$$S_{calibr\acute{e}}^{corrige} = \frac{S_{corrige}(\lambda)}{RSR(\lambda) \times \frac{t_{expe}}{t_{ref}}}$$

Le spectre ainsi corrigé de façon relative peut maintenant être utilisé pour comparer des émissions en intensité.

III.1.d. Principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse à temps de vol

Le détecteur de masse de cette étude est un API-TOF-MS conçu par la société TOFWERK. Il est constitué de 4 étages (Figure 33) à l'intérieur desquels la pression diminue progressivement au fur et à mesure des étages depuis la pression atmosphérique.

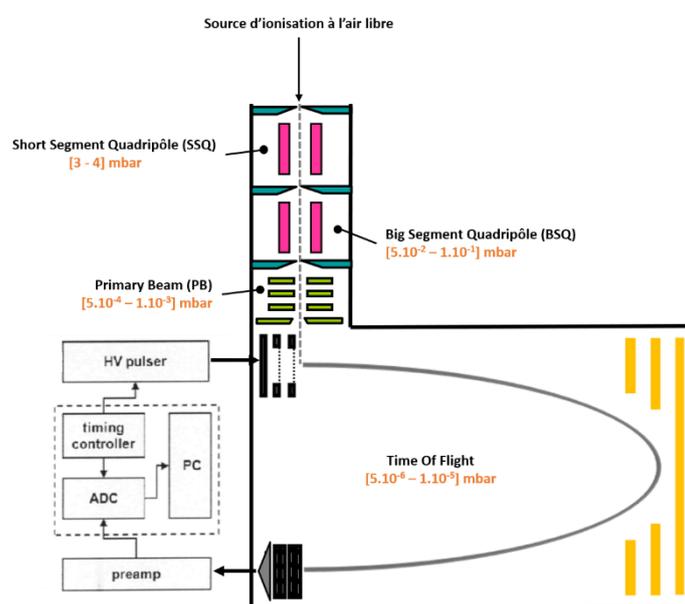


Figure 33. Schéma des étages constituant notre spectromètre de masse à temps de vol [60]

Les 4 étages du TOF-MS sont :

- Short Segment Quadrupôle (SSQ) : c'est le premier étage, il reçoit donc tous les ions et le flux de gaz plasma. L'ajout d'une pompe à vide primaire est nécessaire pour maintenir la pression de travail (< 4 mbar) et évacuer l'important flux de gaz. Le SSQ comporte la première partie du quadripôle dont le rôle est de ralentir les espèces chargées en fonction de leur rapport m/z .
- Big Segment Quadrupôle (BSQ) : la basse pression ($< 1.10^{-1}$ mbar) et le deuxième segment du quadripôle permettent le contrôle de l'énergie cinétique des ions. L'abaissement de pression permet de réduire les réactions chimiques (collisions), et

facilite le travail des lentilles optiques présentes à l'étage suivant. Le quadripôle peut jouer le rôle de filtre en favorisant le transport des ions suivant leur rapport $\frac{m}{z}$.

- Primary Beam (PB) : vide secondaire ($< 1.10^{-2}$ mbar), un assemblage de lentilles ioniques permet de faire converger les ions sur l'entrée du dernier étage. L'ensemble se décompose généralement en :
 - Un extracteur d'ions.
 - Un redresseur qui focalise et impose une direction au faisceau.
 - Une lentille ionique pour focaliser.
 - Un modulateur ou porte électrostatique. Il s'agit d'un dispositif permettant de générer une impulsion de tension qui donne l'énergie nécessaire aux ions pour atteindre le détecteur. La fréquence des impulsions ajustable, correspond à la fréquence d'acquisition (dans notre cas 1 Hz).
- Time Of Flight (TOF): vide secondaire ($< 1.10^{-5}$ mbar), une grille sépare sur l'entrée du TOF deux zones, la zone avec champ électrique et une autre sans champ électrique. Au milieu de la zone de dérive, un réflecteur renvoie les ions vers le détecteur tout en corrigeant la dispersion en énergie cinétique des rapports $\frac{m}{z}$ égaux.

La pression des différents étages est contrôlée grâce à une console de commande (Figure 34).

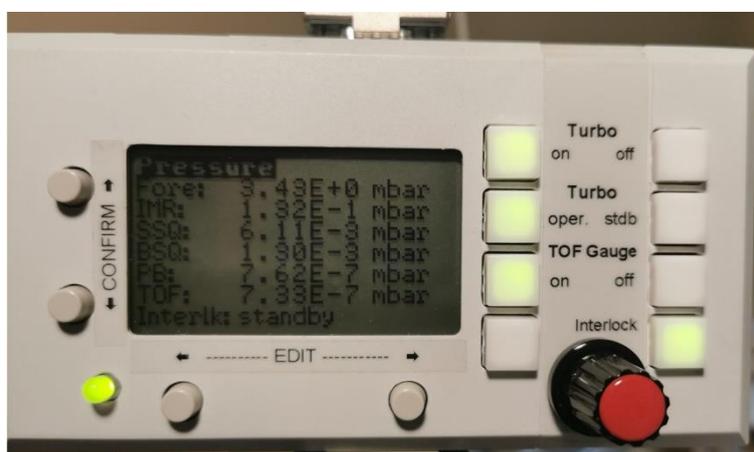


Figure 34. Photographie du moniteur des pressions du TOF

Sur la console (Figure 34) deux autres étages apparaissent : Fore et IMR. Ils correspondent respectivement à la pression à l'entrée de la pompe de soutien MD1 de la pompe turbo moléculaire, et à la pression d'entrée de l'IMR qui a été enlevé dans notre cas.

Pour maintenir de telles pressions une pompe turbo moléculaire (SplitFlow 310) et une pompe primaire (MD1) sont connectées du BSQ au TOF. L'étage SSQ est maintenu en pression par

une pompe primaire TriScroll 600. Toutes ces pressions sont contrôlées par un ensemble de jauges Pirani TPR 280 pour les blocs SSQ et BSQ, et des jauges Pirani/Bayard-Alpert PBR 260 pour la zone PB et le TOF.

Pour calculer le ratio $\frac{m}{z}$, il faut connaître le temps de parcours t de la zone de dérive, la distance de dérive D ainsi que la différence de potentiel U , appliquée par la porte électrostatique :

- L'énergie cinétique d'un ion de charge z et de masse m dépend de la différence de potentiel U

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = zeU \quad 18$$

- v est la vitesse qu'acquiert l'ion positif ou négatif sous l'impulsion de la différence de potentiel U

$$v = \sqrt{\frac{2zeU}{m}} \quad 19$$

- Et le temps de dérive t vaut

$$t = \frac{D}{v} = \frac{D\sqrt{m}}{\sqrt{2zeU}} \quad 20$$

Finalement, la relation fournissant le ratio $\frac{m}{z}$:

$$\frac{m}{z} = \frac{2eUt^2}{D^2} \quad 21$$

Les tensions sont ajustables tout au long du parcours des ions dans les différents étages composant le TOF-MS. Elles sont toutes modifiables (dans un intervalle de valeurs en fonction de la pression pour éviter les claquages) grâce à une interface en réseau avec le contrôleur de l'instrument (Figure 35). La résolution et la sensibilité dépendent de ces tensions. Par exemple l'optimisation de la tension *RG* (catégorie *TOF high voltage* sur Figure 35) permet d'augmenter la résolution de la mesure. La difficulté est de conserver sur tout le spectre une résolution et une sensibilité qui nous conviennent sur la plage $\frac{m}{z}$ d'intérêt.

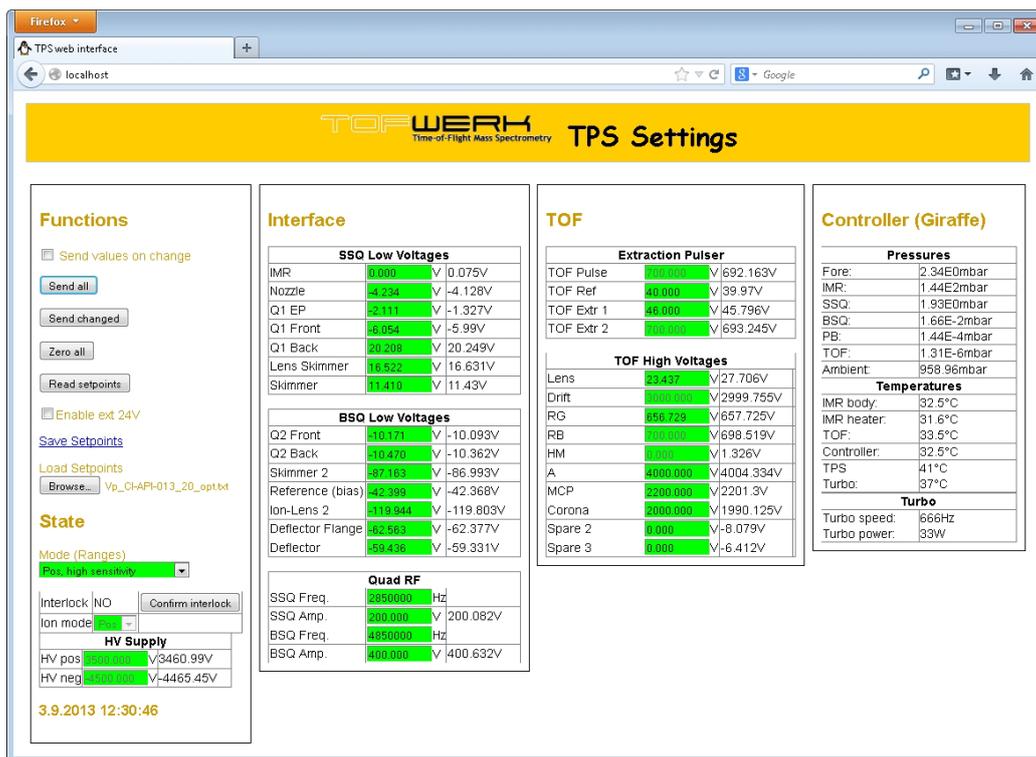


Figure 35. Interface moniteur/contrôleur du TOF-MS

Dans le cadre des tests analytiques préliminaires effectués dans cette thèse, toutes les tensions du TOF-MS ont été optimisées pour obtenir la meilleure sensibilité et la meilleure résolution pour le cuivre et le plomb. La fréquence d'extraction est quant à elle fixée à 1 Hz.

III.2. Méthodes pour la caractérisation physique

III.2.a. Configuration de la source plasma

En sortie d'usine, la S-wave Figure 36 est livrée avec un tube diélectrique (quartz) de 150 mm de long, 6 mm de diamètre externe, 4 mm de diamètre interne. Le tube présente une longueur de 10 mm hors du châssis métallique en direction de l'air ambiant. Dans cette configuration le critère $f \times R$ donne une valeur de 0,98 GHz.cm. Un seul mode de propagation (azimutal) sera donc présent.

La connexion coaxiale se place à l'avant de la source, du côté où sort le plasma, alors que le gaz est introduit par l'arrière de la source. Le tube bleu sur la photo de la Figure 36 fait partie du circuit de refroidissement.

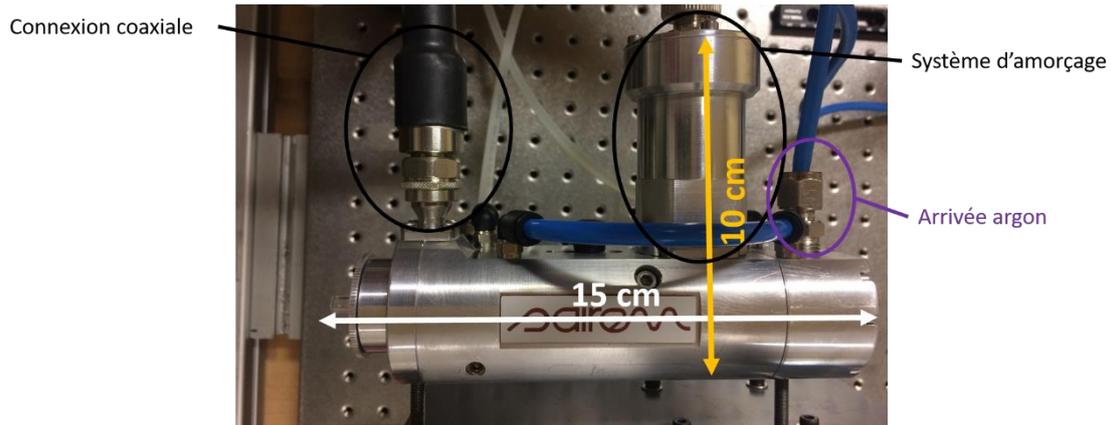


Figure 36. Configuration d'usine avec 10 mm de tube à l'extérieur

Les réglages de la source, ainsi que de la fréquence ($f = 2,456$ GHz) de l'onde excitatrice au niveau du générateur sont optimisés pour obtenir une puissance réfléchie de 0 W.

III.2.b. Outils pour caractériser la forme et la distribution spatiale des émissions

Dans un premier temps nous nous sommes intéressés à la forme du plasma, sa taille et sa forme en fonction de la puissance et du débit d'argon. Une caméra iCCD nous a permis de visualiser ces caractéristiques ainsi que la répartition spatiale des émissions, répartition également confirmée par spectrométrie optique.

III.2.b.i. La caméra iCCD

La caméra utilisée est une Pimax II (Princeton PIMAX-2K-RB, 1024x1024) intensifiée (iCCD, Intensified Charge Coupled Device), ce type de caméra permet une visualisation en deux dimensions de l'intensité lumineuse. Le temps d'exposition minimal est de 3 ns.

Dans ce travail, elle est utilisée uniquement en « gate mode » car la fréquence signal d'excitation du plasma est de 2,45 GHz contre 2 kHz pour la caméra, ne permet pas de synchroniser cette dernière. Les images acquises dans ce travail correspondent alors l'accumulation sur de nombreuses périodes de la lumière émise par le plasma.

Toutes les mesures effectuées avec cette caméra permettent de visualiser le plasma vu de côté, jamais de face.

Afin d'obtenir un zoom et une mise au point satisfaisants, nous utilisons un objectif AF VR Zoom-NIKKOR 80-400 mm f/4,5 - 5,6 ED, ainsi qu'une bague d'extension de 5 mm. La mise au point obtenue est illustrée sur la Figure 37. La matrice CCD 1024×1024 pixels de la caméra permet de d'imager un carré de 6,2 cm de côté (6 mm/pixel).

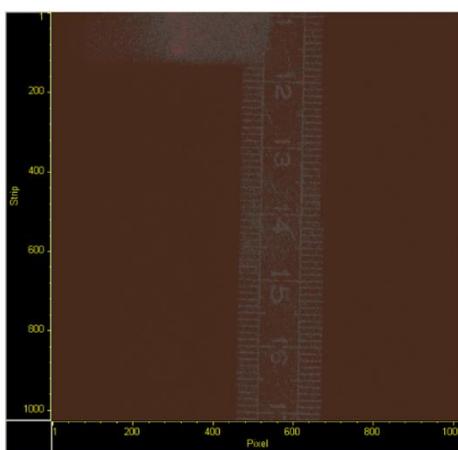


Figure 37. Image de la mise au point de la caméra iCCD, un filtre est appliqué pour faciliter la lecture

A l'aide de filtres adéquats, l'imagerie 2D permet de suivre la répartition des espèces excitées dans le plasma. Des filtres interférentiels positionnés en amont de la caméra permettent de sélectionner certaines longueurs d'ondes (Tableau 2).

Tableau 2. Référence et caractéristiques des filtres interférentiels utilisés dans ce travail

Constructeur	Référence constructeur	Coefficient de transmission (%) maximum	Largeur à mi-hauteur de la bande passante
THORLABS	FB340 – 10	36 % à 341 nm	10 nm
THORLABS	FB810 – 10	56 % à 810 nm	10 nm

Le filtre FB340 – 10, avec une bande passante de 10 nm centrée à 340 nm, est utilisé pour visualiser les bandes d'émission moléculaire de NH et du second système positif du diazote.

Le filtre FB810 – 10, avec une bande passante de 10 nm centrée autour de 810 nm, est utilisé pour sélectionner la raie 810,37 nm d'argon neutre. Grâce à ces filtres nous obtenons la répartition spatiale des émissions du plasma (argon), et du composé majoritaire de l'air (diazote).

III.2.b.ii. Présentation du spectromètre HR2000+

L'identification des espèces excitées présentes dans le plasma a été réalisée avec le spectromètre Ocean Optics HR2000+. Il présente l'avantage de décomposer la lumière sur une large plage spectrale (200 – 1100 nm) en une seule acquisition. La contrepartie est sa faible résolution proche de 1 nm, résultant de la faible distance focale de ses miroirs (101 mm) et de

son réseau peu résolu (300 traits.mm⁻¹). La largeur de la fente d'entrée est de 600 µm, et le détecteur est une barrette CCD (Sony ILX-511B linear silicon CCD array) d'une rangée de 2048 pixels (chacun de 14 µm × 200 µm).

III.2.c. Calcul de la température d'excitation par le diagramme de Boltzmann

III.2.c.i. Exemple de calcul de la température d'excitation

Dans le cas d'un plasma à l'équilibre thermodynamique cette méthode permet d'obtenir la température électronique qui est égale à la température des du gaz ($T_e = T_g = T$). A priori, notre plasma micro-onde ne remplit pas les conditions de l'équilibre thermodynamique total mais un équilibre partiel peut tout de même exister entre certains niveaux de l'argon excité. La température calculée à partir des spectres d'émission ne sera alors pas la température électronique mais plutôt la température d'excitation (T_{exc}). Qui caractérise l'excitation (peuplement) des niveaux excités. De manière générale nous avons $T_e > T_{exc}$.

Des niveaux dont les points respectifs (eq. 22) sont alignés sur une même droite du diagramme de Boltzmann (Figure 38) ont leur population régie par la statistique de Boltzmann. Si T_{exc} est proche de T_e alors le peuplement du niveau est principalement effectué par collisions argon-électron. Si T_{exc} est proche de la température du gaz les niveaux sont principalement peuplés par collisions argon-lourds.

La température d'excitation T_{exc} est calculée à partir d'un diagramme de Boltzmann [61] :

$$\ln\left(\frac{I_{ul} \times \lambda_{ul}}{A_{ul} \times g_u}\right) = -\frac{E_u}{k_B \times T_{exc}} + A \quad 22$$

I_{ul} est l'intensité de l'émission optique après calibration, à la longueur d'onde λ_{ul} , dont la transition se fait à partir du niveau d'énergie E_u , de poids statistique g_u , et de constante d'Einstein A_{ul} .

Cette technique demande une sélection des raies d'émissions :

- La raie doit être émise par un atome.
- L'intensité doit être significative par rapport au bruit de fond.
- Le pied du spectre de la raie doit être bien défini, les valeurs du bruit de fond doivent être proches en amont et en aval le pic d'émission.
- La plage d'énergie E_u doit être la plus grande possible.

Prenons un exemple pour détailler la démarche, les précisions sur les transitions utilisées sont données dans le paragraphe IV.1.d. Une fois l'intensité des raies sélectionnées isolées, nous traçons le diagramme en fonction de $\frac{E_u}{k_B}$ (Figure 38).

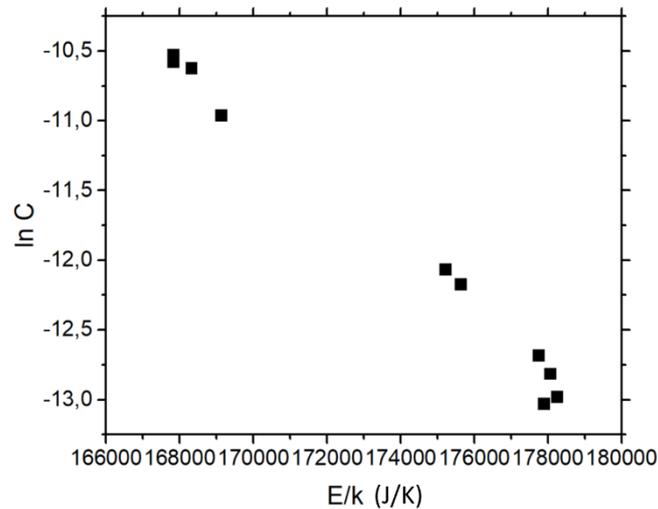


Figure 38. Exemple de diagramme de Boltzmann avec $C = \ln \left(\frac{I_{ul} \times \lambda_{ul}}{A_{ul} \times g_u} \right)$

Nous obtenons un nuage de point sur lequel est appliqué une régression linéaire pour obtenir une droite de pente négative (Figure 39).

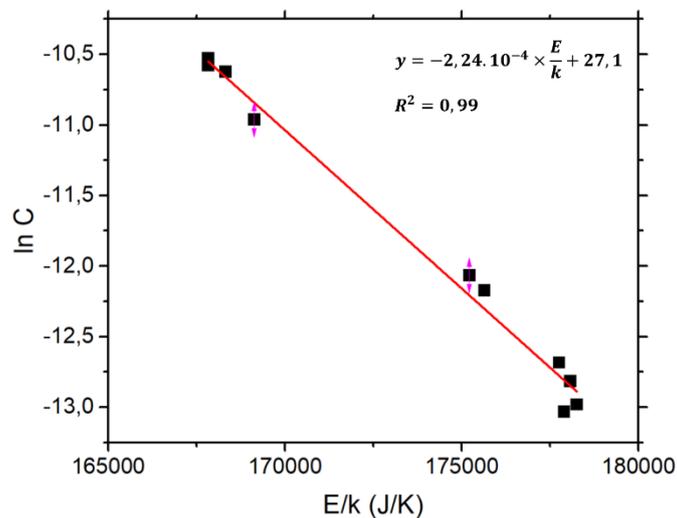


Figure 39. Régression linéaire du diagramme de Boltzmann

Suivant l'équation (22) pente de cette droite ($-2,24 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$) est inversement proportionnelle à la température d'excitation ($-\frac{1}{T_{exc}}$). En prenant l'inverse et l'opposé de la pente nous obtenons ici T_{exc} (4 464 K).

III.2.c.ii. *Présentation du spectromètre iHR320*

L'objectif est de tracer le diagramme de Boltzmann avec le plus de points possibles, pour cela le spectromètre optique Ocean Optics HR2000+ n'est pas adapté à cause de sa faible résolution. Le spectromètre optique Horiba Jobin Yvon iHR320, avec sa distance focale de 320 mm et son réseau de 1800 traits.mm⁻¹ lui conférant une résolution de 0,3 nm, convient mieux pour ce diagnostic. L'ouverture de la fente d'entrée est de la même dimension que la fibre optique (200 µm). Le détecteur est une caméra CCD 1024 × 256 pixels, acquiert une plage spectrale de 40 nm. Pour balayer une grande plage spectrale l'angle d'inclinaison du réseau varie de façon automatique. Un logiciel propriétaire rassemble ensuite toutes les captures CCD pour obtenir le spectre sur la plage spectrale qui nous intéresse. Le spectre est calibré puis les intensités des pics sélectionnés sont relevées.

III.2.d. *Méthode de calcul de la température du gaz et de la densité électronique*

En théorie, le profil d'émission des raies optiques devrait correspondre à la fonction δ de Dirac à la longueur d'onde λ définie par l'équation (13). En pratique tous les pics sont élargis, l'aire sous la courbe du profil d'émission englobe une distribution de longueurs d'ondes. Dans la suite de ce paragraphe nous décrivons les phénomènes physiques responsables de l'élargissement d'une raie atomique d'émission.

Les phénomènes participant à l'élargissement des raies d'émission sont bien connus, et bien décrits dans la littérature [62], [63], [64]. Les profils de raie d'émission atomique de longueur d'onde centrale λ_c admettent un profil de Voigt S_V défini par un élargissement total à mi-hauteur Δλ_v. S_V est la convolution de la composante gaussienne S_G (Δλ_G) et lorentzienne S_L (Δλ_L) :

$$S_V = A \frac{2 \ln 2}{\pi^{3/2}} \frac{\Delta\lambda_L}{\Delta\lambda_G^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-t^2}}{\left(\frac{\Delta\lambda_L}{\Delta\lambda_G} \sqrt{\ln 2}\right)^2 + \left(\frac{\lambda - \lambda_c}{\Delta\lambda_G} \sqrt{4 \ln 2} - t\right)^2} dt \quad 23$$

S_G et S_L ont pour origine plusieurs élargissements :

- Elargissement Δλ_L : Van Der Waals (Δλ_{vaw}), résonnant (Δλ_R), Stark (Δλ_S)

$$\Delta\lambda_L = \Delta\lambda_{vaw} + \Delta\lambda_R + \Delta\lambda_S \quad 24$$

- Elargissement Δλ_G : Doppler (Δλ_D), naturel (Δλ_N), appareil (Δλ_{app})

$$\Delta\lambda_G = \sqrt{\Delta\lambda_N^2 + \Delta\lambda_{app}^2 + \Delta\lambda_D^2} \quad 25$$

La contribution de chaque effet à l'élargissement d'une raie d'émission atomique est propre à chaque transition, tous les photons observés ne seront pas sensibles de la même façon à l'effet Doppler, Stark, résonnant, ou autres. Ce qui se traduit par des largeurs totales à mi-hauteur différentes. Chaque composante dépend d'un paramètre plasma (densité, température, longueur d'onde), en isolant la raie d'émission sensible à un effet précis (dépendant de la grandeur d'intérêt) et en décomposant son élargissement, il est possible de calculer la densité électronique (n_e) et la température du gaz (T_{gaz}).

III.2.d.i. *Élargissement naturel*

Les temps de vie des niveaux d'excitations ne sont pas infinis, chaque émetteur se désexcite en un temps spécifique. Il en résulte une dispersion qui se propage notamment sur les coefficients d'Einstein.

$$\Delta\lambda_N = \frac{\lambda^2 A}{2\pi c} \quad 26$$

$\Delta\lambda_N$ est systématiquement négligeable devant les autres composantes. Par exemple pour la raie d'argon 751,4 nm son élargissement naturel est de 10^{-5} nm, alors que les autres composantes de l'élargissement de cette transition son supérieur à 10^{-3} nm.

III.2.d.ii. *Élargissement Stark*

Il est dû au champ d'électrons haute fréquence en grande majorité, et en minorité à l'effet du champ d'ions à basse fréquence. Les flux d'ions et d'électrons perturbent les émetteurs par des interactions coulombiennes.

La mesure de l'élargissement Stark est largement reportée dans la littérature pour la raie H_β [63]:

$$\Delta\lambda_S = 2,5 \times 10^{-10} \times \alpha(n_e, T_e) \times n_e^{\frac{2}{3}} \text{ nm} \quad 27$$

$\alpha(n_e, T_e)$ est un paramètre dépendant de la densité électronique n_e et de la température électronique T_e . Il peut se tabuler pour de nombreuses longueurs d'ondes et de nombreux éléments à l'aide de bases de données [65].

III.2.d.iii. *Élargissement Doppler*

Dans un plasma, tous les émetteurs n'ont pas la même vitesse. La distance entre les émetteurs et le récepteur (le spectromètre optique) varie. Si les photons émis ont la même direction et la même longueur d'onde, alors le spectromètre optique mesure une distribution en longueurs d'ondes des photons, suivant l'effet Doppler commun à toutes les ondes. L'élargissement

Doppler dépend de la température du gaz T_{gaz} et est défini pour toutes les transitions de longueurs d'ondes λ de l'élément de masse M par [66] :

$$\Delta\lambda_D = 7,16 \times 10^{-7} \times \lambda \times \sqrt{\frac{T_{gaz}}{M}} \text{ nm} \quad 28$$

III.2.d.iv. Elargissement Van Der Waals

L'interaction entre un atome excité et l'état fondamental d'un atome (excité ou non) de gaz rare crée un dipôle dans l'état fondamental par une interaction à courte portée. En échange, l'atome de gaz rare polarisé modifie l'énergie du niveau excité de l'autre atome. La perturbation dépend de la température du gaz et de la pression P (en torr), l'élargissement par effet Van der Waals de la raie pour H_β sans un plasma d'argon est défini tel que [66] :

$$\Delta\lambda_{vdW} = 6,8 \times 10^{-3} \times \frac{P}{T_{gaz}^{0.7}} \text{ nm} \quad 29$$

$\Delta\lambda_{vdW}$ a été mis en équation pour un grand nombre de longueurs d'ondes en fonction de la densité de perturbateurs N_{per} [67] :

$$\Delta\lambda_{vdW} = 3,0 \times 10^{-15} \lambda^2 \left(\frac{T_g}{\mu_{(em-per)}} \right)^{3/10} C_6^{2/5} N_{per} \text{ nm} \quad 30$$

- $\mu_{(em-per)}$ est la masse réduite de l'élément perturbateur (per) de masse m_{per} et de l'émetteur (em) de masse m_{em}

$$\mu_{(em-per)} = \frac{m_{em} m_{per}}{m_{em} + m_{per}} \quad 31$$

- C_6 une constante de la transition étudiée [68], avec α la polarisabilité dipolaire du perturbateur ($\alpha = 16,54 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$)

$$C_6 = 9,8 \times 10^{-10} \alpha (\overline{r_u^2} - \overline{r_l^2}) \quad 32$$

- r_u et r_l sont les rayons quadratiques moyens de l'atome respectivement de l'état haut et bas de la transition dépendant du nombre quantique secondaire l

$$\overline{r_{i=u,l}^2} = \frac{1}{2} n_i^{*2} [5n_i^{*2} + 1 - 3l_i(l_i + 1)] \quad 33$$

- n_i^{*2} est le nombre quantique principal effectif obtenu à partir de l'énergie d'ionisation de l'hydrogène E_H et de l'argon E_∞

$$n_i^{*2} = \frac{E_H}{E_\infty - E_i} \quad 34$$

III.2.d.v. *Elargissement résonnant*

Un niveau résonnant est un niveau pour lequel une transition vers l'état fondamental est autorisée, de même qu'une transition vers un niveau supérieur. Le couplage entre le niveau bas de la transition et le niveau fondamental perturbe les photons émis.

Pour cette composante de l'élargissement les émetteurs et les perturbateurs sont de même origine.

Il existe de nombreuses expressions théoriques de cette composante, chacune adaptée à une transition ou à un élément ou à une condition expérimentale. Il est donc difficile de trouver celle qui correspond à notre cas. Dans ce travail nous avons utilisé la constante donnée par G. Nayak, M. Simeni Simeni, J. Rosato, N. Sadeghi et P. J. Bruggeman [67] comparable aux travaux de G. H. Copley et D. M. Camm [69]. Dans le cas de la raie d'argon à 751,5 nm, elle est élargie de 58 pm à 300 K. L'élargissement résonnant d'une raie est strictement proportionnel à la densité de l'espèce étudiée, et inversement proportionnel à T_{gaz} . Nous calculons donc T_{gaz} à partir de l'égalité [67] :

$$\Delta\lambda_R \times T_{gaz} = 58 \text{ pm} \times 300 \text{ K} \quad 35$$

III.2.d.vi. *Exemple de calcul de la densité électronique*

La densité électronique est calculée à partir de l'élargissement Stark de la raie H_β . Pour cet exemple nous nous plaçons dans un cas d'un plasma d'argon, dans lequel la densité d'hydrogène est négligeable devant la densité d'argon. Pour déduire la densité électronique l'étude se porte sur l'émission de l'hydrogène, ainsi l'émetteur est l'hydrogène et le perturbateur est l'argon. Nous considérons donc, pour la raie H_β , l'élargissement résonnant négligeable devant l'élargissement Van der Waals.

La fonction d'appareil a déjà été déduite de la même façon que sur la Figure 41 mais cette fois pour une fente de 100 μm :

$$\Delta\lambda_{app} = 9,2 \text{ pixels} = 8,8 \text{ pm}.$$

Nous voulons connaître $\Delta\lambda_G$ pour en déduire $\Delta\lambda_L$ car la composante Stark possède un profil de Lorentz (eq. 24). $\Delta\lambda_N$ étant négligé, on a :

$$\Delta\lambda_G = \sqrt{\Delta\lambda_{app}^2 + \Delta\lambda_D^2}$$

$\Delta\lambda_D$ mais aussi $\Delta\lambda_{vdW}$ dépendent de la température. Il est nécessaire de les calculer pour ensuite isoler $\Delta\lambda_S$. Avant de commencer le calcul de la densité électronique il faut connaître la température du gaz plasma.

Prenons $T = 960$ K, toutes les composantes dépendantes de la température peuvent être calculées :

$$(28) \Leftrightarrow \Delta\lambda_D = 11 \text{ pm} \text{ donc } \Delta\lambda_G = 14 \text{ pm}$$

$$(29) \Leftrightarrow \Delta\lambda_{vdW} = 42 \text{ pm}$$

En connaissant $\Delta\lambda_D$, $\Delta\lambda_G$ peut être calculé (eq. 25) pour la raie H_β . Par son ajustement à l'aide du profil de Voigt (eq. 23) en fixant le paramètre de l'élargissement de Gauss $\Delta\lambda_G$ la grandeur obtenue est l'élargissement de Lorentz $\Delta\lambda_L$. On obtient alors :

$$\Delta\lambda_L = 236 \text{ pm}$$

$$\Rightarrow \Delta\lambda_S = \Delta\lambda_L - \Delta\lambda_{vdW} = 194 \text{ pm}$$

A partir de l'équation (27) nous déduisons $n_e = 1.10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

Cette méthode admet une limite inférieure en termes de densité électronique pour être employée ($n_e = 10^{13} \text{ cm}^{-3}$) qui est bien dépassé dans l'exemple donné ci-avant.

Ce principe de calcul est le même pour tous les calculs de densité ou de température réalisés à partir d'un élargissement de raie.

III.2.d.vii. Présentation du monochromateur SOPRA

La température du gaz et la densité électronique sont calculées à partir de l'élargissement de raies d'émissions. Nous avons sélectionné deux raies, respectivement la raie d'argon à 751,5 nm pour déterminer la température du gaz et la raie H_β à 486,1 nm pour déterminer la densité électronique. Ce diagnostic nécessite une très haute résolution spectrale. Ce type d'équipement n'étant pas disponible au laboratoire, une campagne de mesures a été réalisée en collaboration avec le réseau plasma froid (notamment Claudia Lazzaroni et Swaminathan Prasana du Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux de Villetaneuse, et Nader Sadeghi du laboratoire LASers, Molecules et Molécules de Grenoble).

Le monochromateur SOPRA [70] possède un réseau de $1200 \text{ trait.mm}^{-1}$ et une focale de 2 m. Il est couplé à une caméra iCCD PIMAX-3 (Princeton PI-MAX3:1024i, 1024x1024).

Les émissions du plasma sont focalisées sur la fente d'entrée du monochromateur, sans grossissement par un montage $4f$ (Figure 40). La fente est légèrement courbée pour éviter l'astigmatisme des rayons sur la fente de sortie. Les fentes d'entrée et de sortie sont positionnées sur le même cercle de Rowland, ainsi tous les rayons lumineux diffractés par le réseau ont le même parcours optique de la fente d'entrée vers le détecteur.

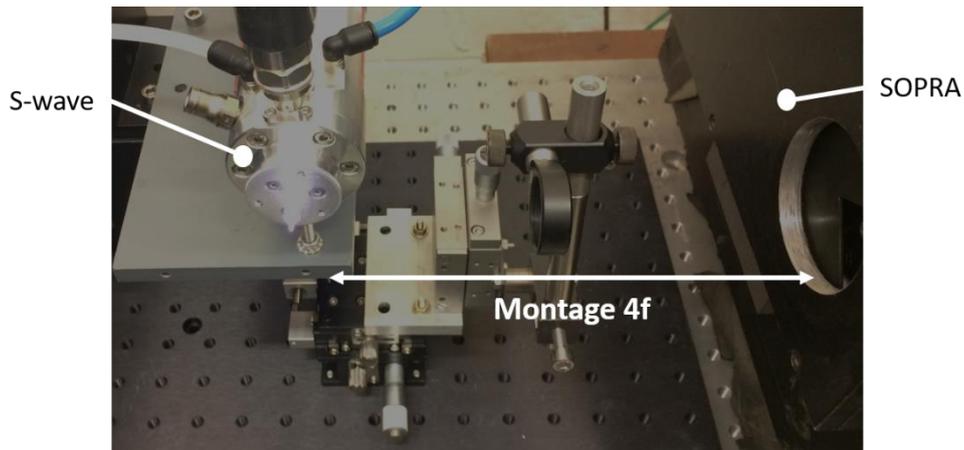


Figure 40. Montage expérimental pour les mesures réalisées avec le SOPRA

Nous avons observé la raie d'argon à 751,5 nm et la raie $H\beta$ (486,1 nm) :

- Argon : émission intense et peu élargie (observé au premier ordre de diffraction) \rightarrow fente d'entrée fine (20 μm) pour une résolution maximale.
- $H\beta$: émission faible et fortement élargie (observé au deuxième ordre de diffraction) \rightarrow fente d'entrée large (100 μm) pour optimiser la quantité de lumière entrant dans le monochromateur.

Les acquisitions se font directement avec le logiciel de la caméra, la conversion des pixels en longueur d'onde (dispersion spectrale) s'appuie sur des valeurs préalablement tabulées pour ce monochromateur. Afin d'éviter des erreurs de conversion et d'optimiser les calculs et les traitements de données, nous avons choisi de ne réaliser la conversion qu'à la fin du processus. Les spectres optiques issus du SOPRA sont présentés en pixel et non en longueur d'onde.

La fonction d'appareil est mesurée à partir de la raie de mercure à 546,1 nm émise par une lampe à vapeur de mercure. Nous admettons que la raie capturée est élargie uniquement par la fonction d'appareil, et par aucun autre des effets exposés ci-dessus. Le profilage de la raie du mercure à 546,1 nm par une fonction gaussienne donne alors directement $\Delta\lambda_{app}$ (Figure 41).

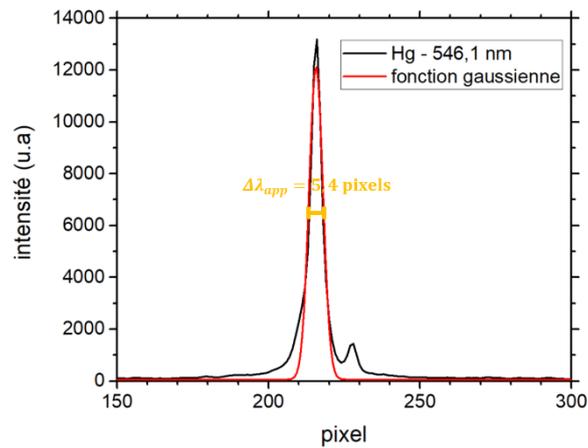


Figure 41. Spectre de la raie Hg à 546,1 nm, fonction d'appareil pour une ouverture de fente de 20 μm ($R^2 = 0,95$)

La fonction d'appareil est mesurée pour chaque largeur de fente. De plus, un filtre passe haut de fréquence de coupure 400 nm est ajouté pour éviter les perturbations au second ordre des émissions moléculaires.

III.2.d.viii. Autre méthode d'évaluation de la température du plasma

Sous certaines conditions, la détermination de la température rotationnelle du second système positif ($C^3\Pi \rightarrow B^3\Pi$) du diazote est souvent considérée comme la température du gaz [71], [72], [73]. Pour cela les constantes qui décrivent le peuplement et le dépeuplement des niveaux vibrationnels et rotationnels de cet état de N_2 sont plus faibles que celles responsables du chauffage du plasma. C'est-à-dire que les molécules de diazote se thermalisent rapidement avec les autres espèces lourde présentes, par rapport aux autres phénomènes, dans le volume du plasma [74].

Dans ce travail l'acquisition de la bande moléculaire ($C^3\Pi \rightarrow B^3\Pi$) du diazote est réalisée avec le spectromètre optique Horiba Jobin Yvon iHR320 (III.2.c.ii). Une fois la calibration relative en intensité réalisée, celle-ci est ajustée grâce au logiciel SPECAIR [75]

Pour compléter l'étude en température de notre plasma nous avons réalisé une mesure de température à la sortie du tube à l'aide d'un thermocouple de type K, associé à son circuit de conditionnement pour la correction de la soudure froide. Le thermocouple est de forme cylindrique de diamètre 1,5 mm et une zone active de 1 mm. L'acquisition est réalisée à l'aide d'une carte d'acquisition (NI USB 600 National Instruments) pilotée par un programme LabView.

III.2.e. Incertitudes appliquées aux méthodes de caractérisation physique

Dans ce paragraphe les erreurs théoriques et statistiques sont calculées. L'erreur théorique représente l'incertitude liée aux calculs, alors que l'erreur statistique est l'image de la justesse de la méthode et de la stabilité du plasma.

III.2.e.i. Erreur théorique

Pour la méthode du diagramme de Boltzmann l'incertitude ΔT est calculée à l'aide de la méthode des deux points [76] qui utilise les points sur le diagramme représentant les transition d'énergie haute $E_{u,1}$ et $E_{u,2}$:

$$\frac{\Delta T_{exc}}{T_{exc}} = \frac{k_B T_{exc}}{E_{u,1} - E_{u,2}} \sum \frac{\Delta R}{R} \quad 36$$

L'erreur dépend des grandeurs R et de leur incertitude ΔR , pour le calcul de T_{exc} nous considérons une erreur sur deux grandeurs :

- L'intensité de la raie \rightarrow incertitude calculée à partir de nos mesures. Après trois mesures dans les mêmes conditions d'un même spectre, l'incertitude est considérée comme l'écart type de la moyenne des trois mesures.
- Coefficient d'Einstein \rightarrow incertitude donnée par le NIST

Concernant l'incertitude théorique des valeurs obtenues par les méthodes d'élargissement de raie, l'erreur est estimée comme étant le double de l'écart type [67]. La méthode d'ajustement fixe des paramètres limites pour lesquels l'ajustement est considéré correct. En fixant $\Delta\lambda_G$ l'ajustement par un profil de Voigt est considéré correct pour une distribution de valeurs d'élargissement de $\Delta\lambda_L$. Nous avons donc une valeur médiane de $\Delta\lambda_L$ et un encadrement de cette valeur Δw_L . L'erreur ΔT_{gaz} sur la température du plasma T_{gaz} s'exprime :

$$\Delta T_{gaz} = T_{gaz} - \frac{58 \times 300}{\Delta\lambda_L - \Delta w_L} \quad 37$$

Ce calcul est repris de la même façon pour l'incertitude de la densité électronique.

III.2.e.ii. Erreur statistique

Pour certaines conditions de puissance et de débit nos expériences ont été répétées plusieurs fois (trois fois) dans les mêmes conditions sur trois jours différents. Nous avons donc calculé trois valeurs de chaque grandeur (températures et densité) issues de trois expériences dans les mêmes conditions plasma. A partir de ces trois valeurs nous calculons une valeur moyenne et un écart type σ :

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

III.3. Spécificités engendrées par l'introduction d'un liquide

Nous disposons d'un TOF-CIMS (Chemical Ionisation Mass Spectrometer) de chez TOFWERK conçu initialement pour fonctionner avec une chambre d'ionisation moléculaire (IMR) comme source d'ionisation. La source IMR a été retirée et remplacée par une interface compatible avec une ionisation externe provenant d'un plasma créé à la pression atmosphérique. Nous pouvons alors parler d'API-TOF (Atmospheric Pressure Interface).

Mais pour introduire un liquide, l'injection de gaz qui précède la source plasma et l'interface entre le plasma et l'entrée du spectromètre de masse doivent être modifiées. Dans ce paragraphe nous présentons donc les différentes modifications apportées au dispositif expérimental initial. Ces modifications permettront d'effectuer les caractérisations physiques mais en présence d'un liquide sous la forme d'un aérosol, pour en particulier analyser son influence. Et cette nouvelle configuration permettra également la réalisation des tests analytiques préliminaires. C'est la raison pour laquelle les notions de préparation d'échantillons, de reproductibilité, de courbe de calibration et de limite de détection sont également abordées ici.

III.3.a. *Adaptation de la source S-Wave pour couplage avec le TOF-MS*

L'échantillon liquide est introduit sous forme d'aérosol (fines gouttes en suspension dans un milieu gazeux) dans le plasma pour faciliter les processus d'ionisation voire d'atomisation du solvant. Pour cette étape nous utilisons un nébuliseur pneumatique concentrique (SeaSpray [ARG-1-USS2](#)/Glass Expansion) couplé à une chambre cyclonique ([20-809-9199HE](#)/Glass Expansion) (Figure 42 (a) et (b)). Le nébuliseur concentrique reçoit l'échantillon par la voie « VitriCone Sample Channel » (Figure 42), située au centre de la voie d'acheminement du gaz (argon, 1,4 l.min⁻¹). Les deux fluides rentrent en contact à grande vitesse en sortie (« self-washing tip », Figure 42), donnant lieu à la séparation du liquide en fines gouttelettes par le gaz (aérosol). Le nébuliseur s'intègre dans la chambre cyclonique par l'intermédiaire d'une bague filetée assurant le maintien et l'étanchéité de la liaison (Figure 42 (c)). Le mouvement transmis à l'aérosol par cette chambre attire vers le fond les plus grosses gouttelettes et laisse s'échapper les plus fines par le haut en direction de la source. Seules les plus petites gouttelettes, avec une faible distribution en tailles, rentrent donc dans le plasma.

Ce procédé a pour avantage de conserver un plasma stable et d'optimiser la sensibilité de la détection [77].

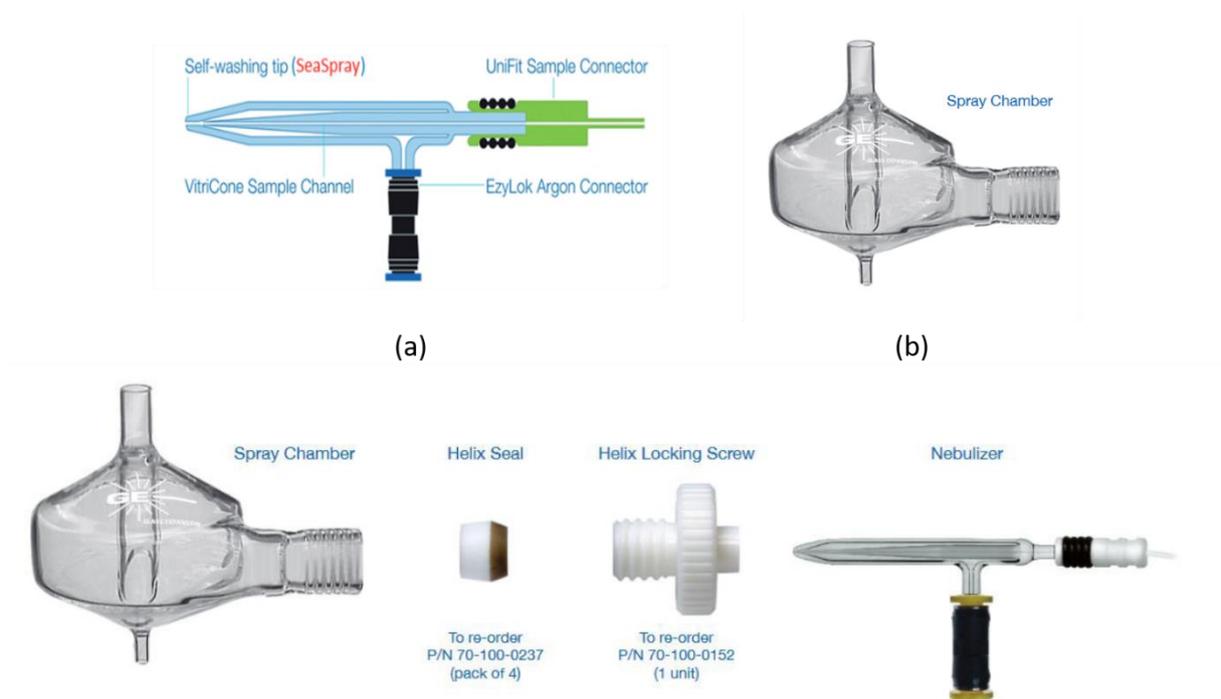


Figure 42. Schéma d'un nébuliseur concentrique (a), d'une chambre cyclonique (b) et leur assemblage (c) [78]

Le système est alimenté en liquide grâce à une pompe péristaltique (PERIMAX 12/SPETEC) permettant de maintenir un débit stable inférieur à $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Une pompe péristaltique est notamment composée d'une tête rotative nervurée. Un tube souple, maintenu immobile, est compressé sur cette tête. Les nervures appliquent alors une succession de surpressions/dépressions permettant ainsi de pomper l'échantillon. Les tubes utilisés dans ce travail sont en TYGON (haute résistance chimique et longue durée de vie), de diamètre interne $0,48 \text{ mm}$ et fabriqués par Saint Gobain (070602-05-ND). L'ensemble nous permet de fixer le débit de liquide transporter jusqu'au nébuliseur à $0,3426 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$.

Nous avons donc choisi une introduction perpendiculaire au flux de gaz plasmagène en amont de la zone de production du plasma dans la S-wave. La Figure 43 présente le nouveau design tube en quartz, usiné par NH verre [79], imaginé pour à la fois introduire l'échantillon et contenir le plasma. En forme de T, il permet la connexion avec la chambre cyclonique. Une asymétrie est présente autour du point d'injection :

- La partie de 200 mm est celle contenue dans la source où le plasma est créé, avec toujours 1 cm du tube en quartz qui dépasse le plan de sortie de la source.
- La partie de 150 mm est utilisée pour l'injection de gaz.

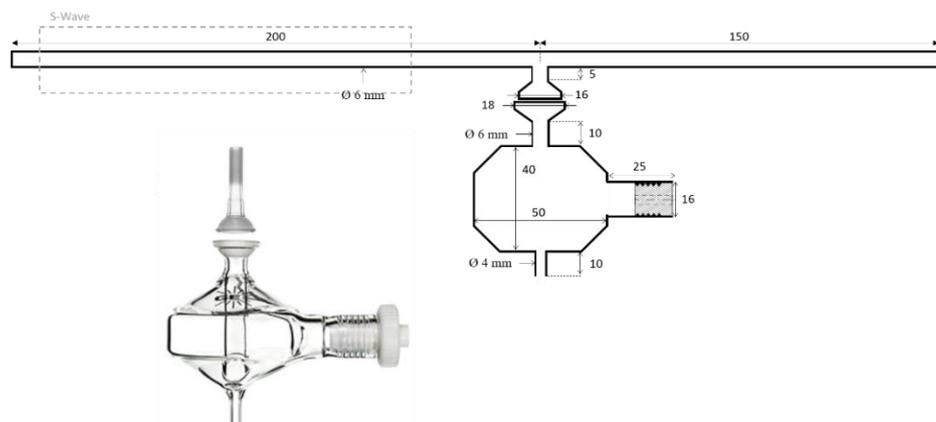


Figure 43. Schéma tube en quartz pour l'injection d'un échantillon liquide (côte en mm)

Le diamètre externe du tube diélectrique est de 6 mm, le diamètre interne de 4 mm. La chambre cyclonique est fixée par une pince spécifique au reste du tube en quartz. Un col rodé permet d'assurer une étanchéité à l'air.

Le montage expérimental est représenté sur la Figure 44. Le gaz est introduit à l'arrière de la source, il rencontre l'aérosol au niveau du T et le transporte jusque dans le plasma, où il est ionisé puis expulsé à l'air libre vers le spectromètre de masse.

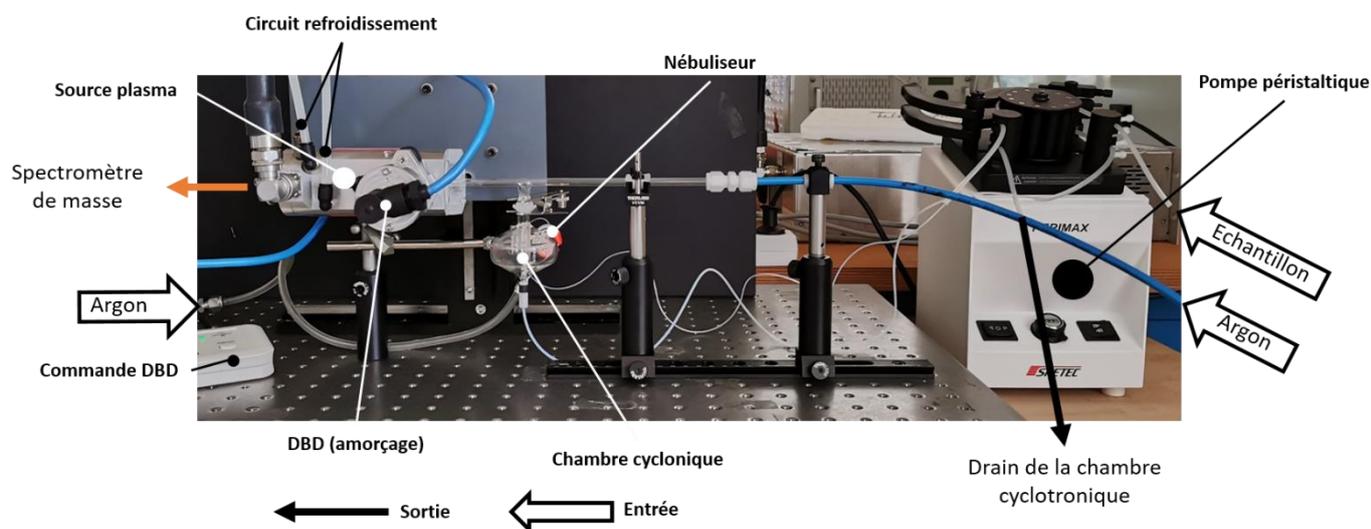


Figure 44. Montage de la source plasma pour la spectrométrie de masse

L'interface plasma/TOF-MS est basée sur une bride en inox, percée afin de recevoir une pièce en téflon (Figure 45). Le premier design consistait à connecter directement le tube diélectrique (Figure 43) sur la pièce en téflon de la Figure 45. La température du plasma, estimée préalablement à l'aide d'un thermocouple (960 K), est telle que l'échauffement du tube aurait endommagé les composants des premiers étages du TOF-MS (cf. III.1.d). En effet la

documentation de l'IMR donne une température maximum de fonctionnement de 150 °C, avec des dommages irréversibles à partir de 200 °C.

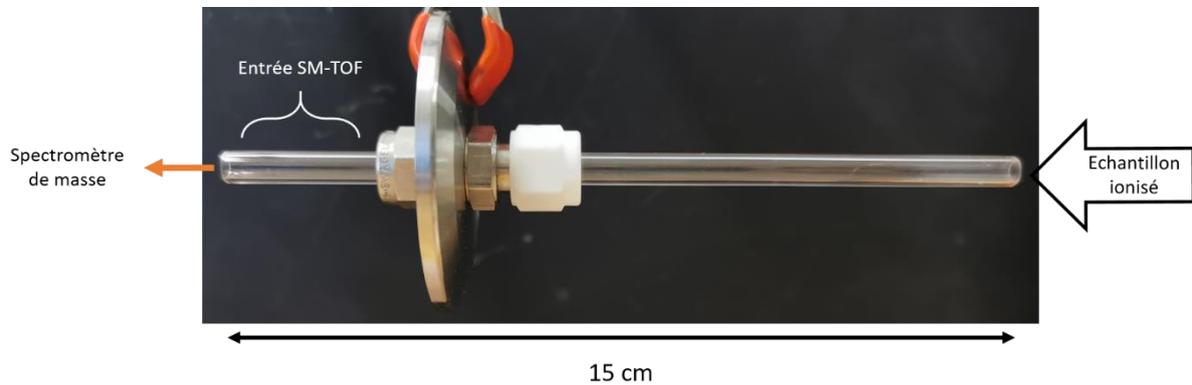


Figure 45. Interface à pression atmosphérique utilisée pour le couplage de la S-Wave avec le TOF-MS

Compte tenu de ce constat, un second design a été envisagé. Ce dernier consiste à éloigner la source plasma de l'entrée du spectromètre de masse, en ajoutant un deuxième tube en quartz de 15 cm de long et de même diamètre (Figure 46), pour éviter d'atteindre la température limite (à l'entrée du TOF) indiquée par le constructeur.

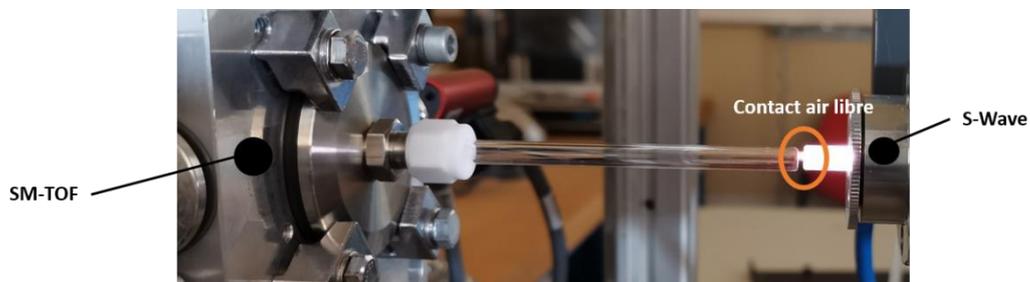


Figure 46. Interface plasma/TOF-MS

III.3.b. Tracé d'une courbe de calibration

III.3.b.i. Préparation des échantillons

Les échantillons sont préparés à partir de solutions de chez SCP Science [80] obtenus par digestion acide à partir d'acide nitrique (Tableau 3).

Tableau 3. Standard de calibration [80]

Fournisseur	Référence fournisseur	Elément	Concentration élément ($\mu\text{g.ml}^{-1}$)	Concentration acide nitrique (%)
SCP SCIENCE	140 – 061 – 291	Cu	10 040 \pm 40	4
SCP SCIENCE	140 – 061 – 821	Pb	10 050 \pm 30	4
SCP SCIENCE	140 – 061 – 371	Rb	10 000 \pm 50	4
SCP SCIENCE	140 – 061 – 381	Sr	10 020 \pm 50	4
SCP SCIENCE	140 – 061 – 301	Zn	10 020 \pm 40	4
SCP SCIENCE	140 – 061 – 261	Fe	10 020 \pm 50	6

Chaque étalon a une concentration proche de $10000 \mu\text{g.ml}^{-1}$ et une teneur en acide nitrique de 4 ou 6 %. Nous voulons analyser des échantillons de concentration maximale $100 \mu\text{g.ml}^{-1}$, tout en gardant une concentration en acide nitrique entre 0,4 et 0,6 %.

Nous obtenons ces échantillons grâce à une dilution en série réalisée à l'aide d'une pipette à volume réglable (FISHERBRAND 11805772 / Thermo Scientific™ 4641100N). La solution mère de concentration $1000 \mu\text{g.ml}^{-1}$ est préparée à partir d'une dilution par de l'eau ultra pure du standard SCP Science. Ensuite une solution de même concentration en acide nitrique que la solution mère (0,4 % ou 0,6 %) et la solution mère sont mélangées dans des tubes à centrifuger Falcon™ (Falcon™ 352096 et Falcon 352098). L'acide nitrique utilisé est un acide nitrique pur à 70 % dans l'eau (Thermo Scientific Acros 124650010).

L'eau du réseau est purifiée avec le système Direct-Q® 3 UV à l'intérieur duquel l'eau subit trois traitements :

- Exposition à la lumière UV (185 nm et 254 nm) pour dégrader les composés organiques.
- Cartouche de purification SmartPak® DQ3 :
 - Premier étage : charbon actif et filtre profond pour éliminer les composés organiques, système couplé à une membrane (osmoseur) qui filtre les sels et certains polluants.
 - Deuxième étage : résine échangeuse d'ions Jetpore®, cette résine remplace les ions magnésium et calcium par des ions sodium, système couplé à du carbone

synthétique actif qui filtre les métaux lourds et d'autres polluants (exemple : médicaments, pesticides, matières organiques).

- Biopak® Polisher : élimine les pyrogènes (famille de molécules pouvant générer de la fièvre chez l'homme), les nucléases (responsable de modification d'ADN ou d'ARN) et les bactéries.

III.3.b.ii. Calculs

Lors des tests analytiques préliminaires, en plus de l'identification des éléments d'intérêt nous avons voulu tracer les courbes de calibration et calculer les limites de détection (Limit Of Detection, LOD).

Le calcul de la limite de détection ainsi que le tracé de la courbe de calibration sont issus d'un traitement statistique réalisé à partir de l'évolution du spectre de masse dans le temps [81], [82]. La Figure 47 présente un exemple de signal obtenu lors de l'injection successive du même élément à différentes concentrations.

Sur la Figure 47, nous pouvons observer :

- Le blanc mesuré pendant 380 s, découpé en 19 segments de temps égaux
- Les échantillons contenant l'analyte i de concentration x croissante au cours du temps de durée proche de 200 s, divisés en 9 segments de même durée.
- Entre chaque segment le solvant est introduit afin de rincer le système et d'éviter toute contamination.

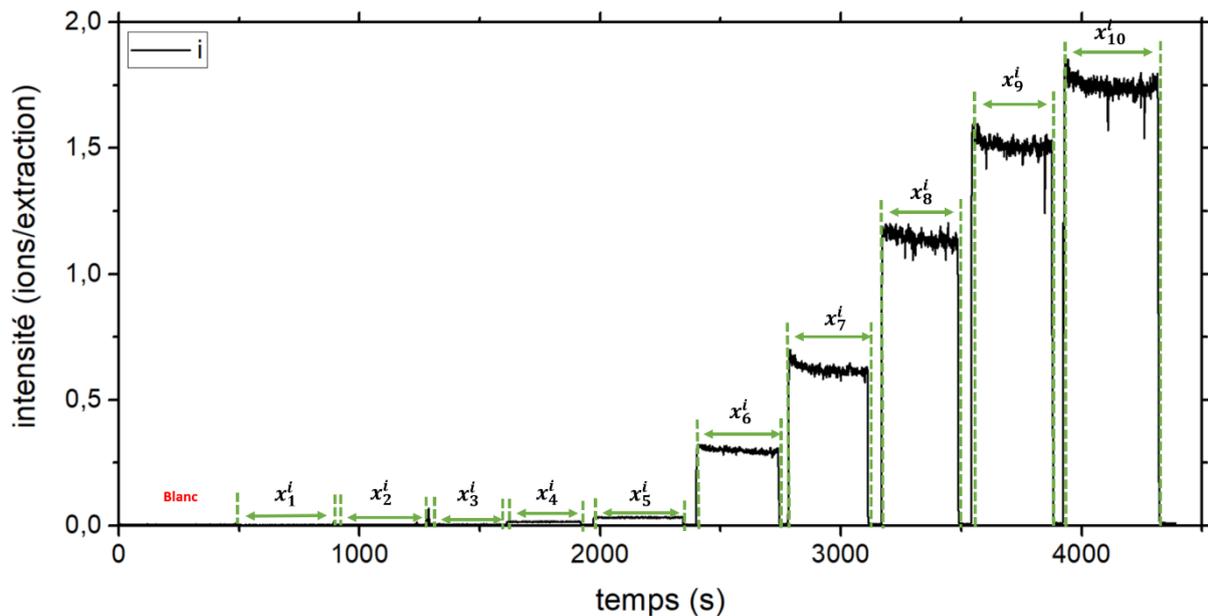


Figure 47. Suivi au cours du temps signal obtenu lors de l'injection successive du même élément i à différentes concentrations x

Nous découpons en segments de même durée le signal mesuré par le TOF-MS (Figure 48), et nous calculons une valeur moyenne et l'écart-type. Dans le cas où le segment découpé correspond au solvant seul, nous récupérons la valeur du bruit $\overline{x_{blanc}^l}$ et le blanc σ_{blanc} (écart type de $\overline{x_{blanc}^l}$).

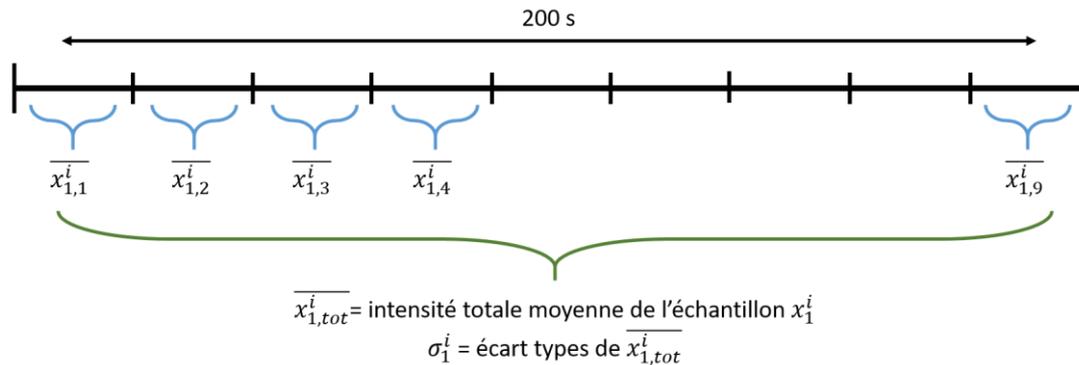


Figure 48. Découpage des intensités mesurées Figure 47

Soit $\overline{x_{q,tot}^l}$ l'intensité moyenne du signal de l'élément i de concentration x :

$$x_q^i = \overline{x_{q,tot}^l} - \overline{x_{blanc}^l} \quad 39$$

Nous traçons alors la courbe de calibration $x_q^i(q)$, en fonction de la concentration x (Figure 49).

Sur une courbe de calibration expérimentale trois régimes :

- Le régime bloqué : la concentration de l'échantillon est trop faible pour être détectée.
- Le régime linéaire : la concentration de l'échantillon est suffisante pour être détecté et il existe une relation linéaire. C'est la partie de la courbe de calibration utilisée pour doser un échantillon.
- Le régime saturé : la concentration de l'échantillon est trop élevée pour être différenciée. Au delà d'une valeur de concentration élevée (différente selon les analytes) le système d'analyse n'est plus capable de faire la différence entre deux concentrations. Tout ce passe comme si le plasma ne peut ioniser qu'une quantité maximale d'analyte, le résultat est un signal constant.

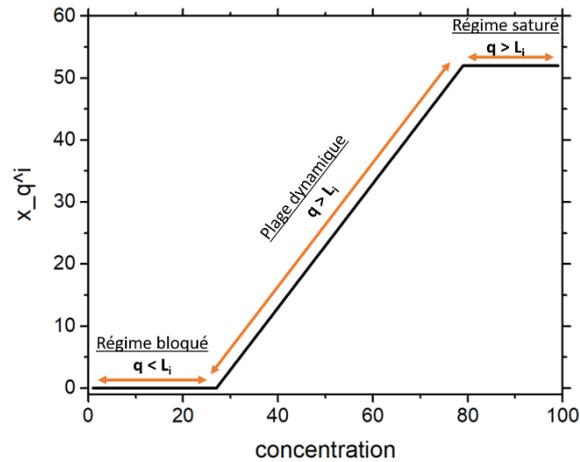


Figure 49. Schéma d'une courbe de calibration théorique montrant les trois parties d'une réponse linéaire

La LOD correspond à la concentration minimale théorique pour laquelle le système peut fournir une réponse qualitative. Soit L_i la limite de détection de l'élément i :

$$L_i = \frac{k \times \sigma_{blanc}}{S} \quad 40$$

σ_{blanc} correspond au blanc, S la sensibilité du système de mesure pour l'élément i , et k un paramètre statistique ($k = 3$). Le blanc correspond à l'écart type de la moyenne de l'intensité du signal de la masse d'intérêt pendant l'analyse du solvant seul. La sensibilité est donnée par la pente de la partie linéaire de la courbe de calibration de l'élément considéré.

La LOD est une valeur de concentration théorique détectable dans des conditions parfaites, cela se traduit par une courbe de calibration passant par le point (0 ; 0). En pratique des effets indésirables liés aux conditions expérimentales peuvent altérer la détection. Nous voyons alors apparaître une courbe de calibration qui possède une ordonnée à l'origine. Celui-ci est appelé la concentration équivalente du fond spectral (Background Equivalent Concentration, BEC). Dans le cas où la valeur du BEC est non nul, celui-ci donne la concentration minimale qu'il est possible de différencier du signal généré par la matrice de l'échantillon.

Pour réaliser une analyse quantitative, la concentration de l'analyte doit dépasser la limite de quantification (LOQ), définie comme étant dix fois la LOD ($LOQ = 10 \times L_i$).

III.3.b.iii. Réproductibilité

Pour connaître la reproductibilité des résultats obtenus avec notre système, les mesures sont répétées trois fois, lors de trois journées différentes. Les solutions sont préparées le matin, puis analysées l'après-midi de la même journée.

Entre chaque journée de mesure le système est nettoyé. Le tube en quartz de la source plasma et de l'interface du TOF-MS, la chambre cyclonique et la bride (de diamètre 250 μm) de l'entrée du TOF-MS sont plongés pendant 15 min dans un bain à ultrason contenant une solution d'acide nitrique 5 %. Ces éléments sont ensuite rincés abondamment à l'eau ultra pure. Le nébuliseur concentrique est lui simplement rincé avec la solution d'acide nitrique 5 % puis à l'eau ultra pure car le bain à ultrason pourrait l'endommager.

Entre chaque analyse d'élément différent le système est rincé avec la solution d'acide nitrique 5 % pendant 2 min. La même opération est répétée ensuite avec de l'eau ultra pure.

IV. Caractérisation de la source plasma

Dans le cadre de cette thèse, l'objectif principal est une caractérisation physique du plasma de façon à déterminer ses paramètres caractéristiques (espèces excitées, températures, densité électronique), et leurs variations en fonction de la puissance injectée dans le plasma, pour obtenir une bonne compréhension du comportement de la décharge.

Nos premières constatations après amorçage du plasma concernent l'évolution spatio-temporelle du plasma. Notre plasma micro-onde à pression atmosphérique tend à se partager en filaments (II.1.c.ii). Avec la caméra iCCD nous avons mis en évidence le changement de forme du plasma (Figure 50), notamment en fonction de la puissance injectée. Après avoir fixé le débit d'argon à $1,4 \text{ l.min}^{-1}$, et ajusté manuellement la fréquence (2,456 GHz) de l'onde excitatrice pour obtenir une puissance réfléchie nulle, une image du plasma est prise entre 40 W et 200 W par pas de 20 W.

Le plasma semble prendre une forme non filamentaire quand la puissance augmente. Afin de réaliser la caractérisation physique de la source plasma dans de bonnes conditions nous avons choisi de fixer nos paramètres à 180 W et $1,4 \text{ l.min}^{-1}$, paramètres pour lesquels le plasma est considéré comme non filamentaire.

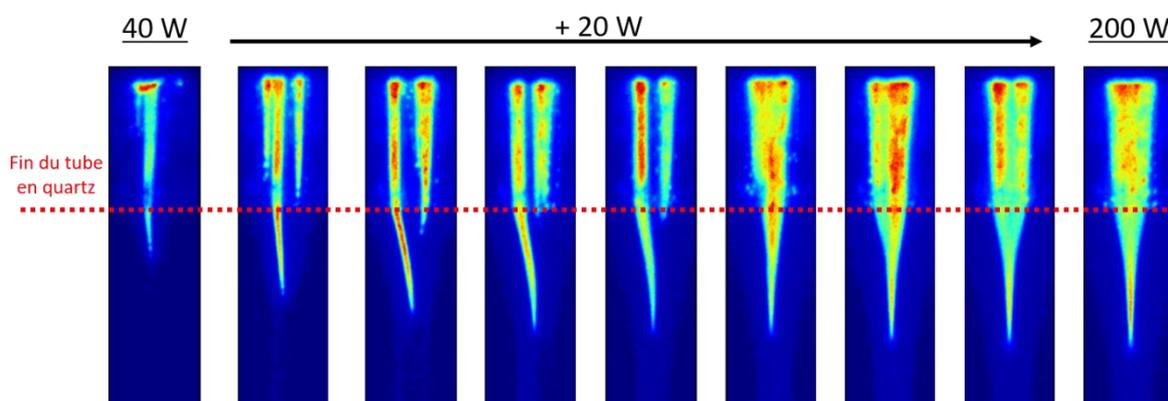


Figure 50. Image iCCD sans filtre du plasma montrant l'évolution de sa forme en fonction de la puissance pour un débit d'argon de $1,4 \text{ l.min}^{-1}$ (temps d'acquisition constant = $30 \mu\text{s}$)

Les repères spatiaux fixés pour cette étude sont montrés sur l'image iCCD du plasma de la Figure 51. Le déplacement radial se fait suivant l'axe y , et un déplacement le long de l'axe de propagation du plasma correspond à l'axe x .

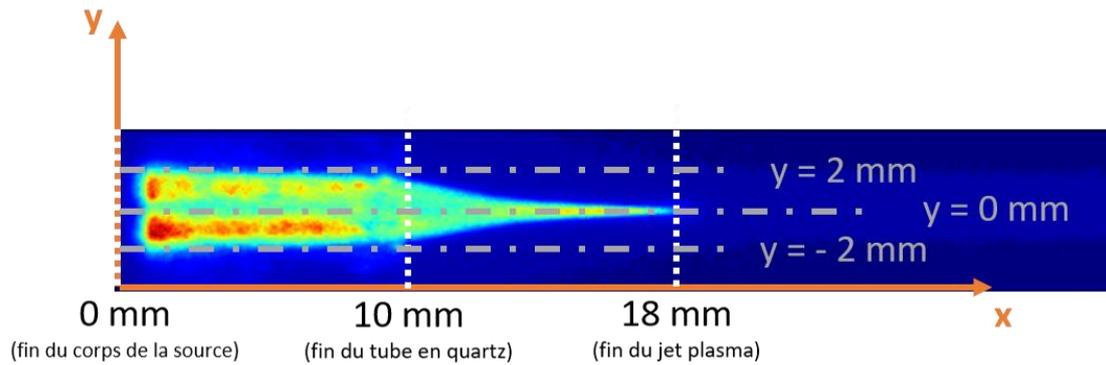


Figure 51. Repères spatiaux utilisés pour se repérer dans le jet plasma

Pour l'ensemble des mesures réalisées dans cette thèse, le tube en quartz sort de 10 mm du corps métallique de la source S-Wave. L'extrémité de cette partie métallique sert d'origine au repère. Pour les conditions de la Figure 51 (180 W et 1,4 l.min⁻¹), le plasma se propage dans l'air ambiant sur une distance d'environ 8 mm à partir de la fin du tube en quartz.

IV.1. 180 W – 1,4 l.min⁻¹, cas d'un plasma considéré non filamentaire

IV.1.a. Répartition des espèces excitées et ionisées

Un des paramètres caractéristiques des décharges à pression atmosphérique est la répartition spatiale des espèces excitées composant la phase gazeuse. Les images présentées sur la Figure 52 sont réalisées avec un premier filtre centré sur la longueur d'onde 810 nm (largeur à mi-hauteur de 10 nm) permettant d'observer la répartition spatiale de l'argon (raie à 810,36 nm et 811,53 nm de l'argon neutre). L'argon émet principalement à l'intérieur du tube en quartz (entre 0 et 10 mm), et dans une moindre mesure jusqu'à la pointe du plasma dans l'air ambiant. Un second filtre centré sur la longueur d'onde 335 nm (largeur à mi-hauteur de 10 nm) pour le diazote et NH, montre que le diazote émet à la pointe du plasma (entre 14 et 18 mm).

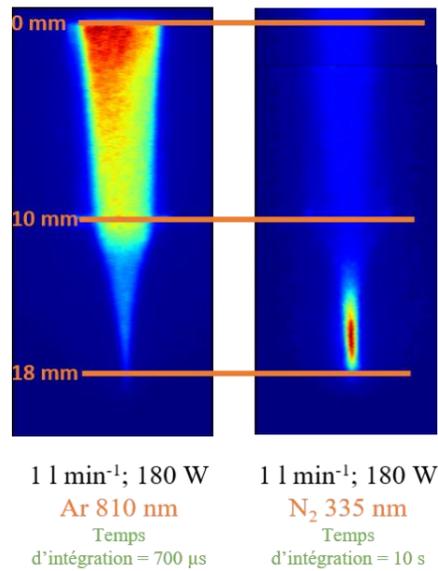


Figure 52. Images iCCD du plasma avec filtres interférentiels

IV.1.b. Spectre d'émission des espèces excitées

Par spectrométrie optique cette fois, en plus de l'argon et de l'azote, nous pouvons noter la présence d'autres espèces excitées (OH, NH, O), notamment en sortie du tube (Figure 53). Le spectre réalisé à l'extérieur du tube en quartz présente un continuum entre 400 et 600 nm, signe d'une recombinaison importante. La recombinaison d'un électron avec un ion s'accompagne de l'émission d'un photon d'énergie égale à la différence d'énergie entre l'électron qui se lie et le niveau d'énergie sur lequel cet électron se lie. Ce photon peut donc prendre n'importe quelle valeur.

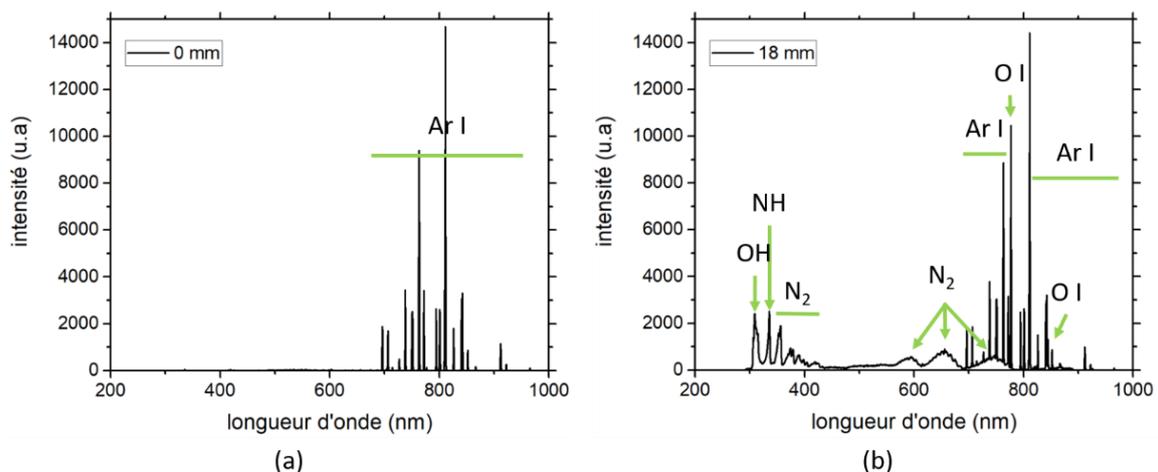


Figure 53. Spectre optique non calibré en intensité du plasma à $y = 0$ mm aux positions (a) : $x = 0$ mm (intérieur du tube en quartz, temps d'acquisition = 1 ms), (b) : $x = 18$ mm (à l'extérieur du tube en quartz, temps d'acquisition = 55 ms) pour des conditions plasmas de 180 W et $1,4 \text{ l.min}^{-1}$

Dans leurs travaux de M. C. García, M. Varo et P. Martinez [83], qui étudient un plasma d'argon à pression atmosphérique maintenu par un guide d'onde, décrivent les mécanismes d'excitation préférentiels menant à la production des espèces excitées observées [83], [84] :

- OH: $H_2O + e^- \rightarrow OH^- + H^+ + e^-$
 - Transition : $A^2\Sigma_g^+ \rightarrow X^2\Pi$ d'OH.

- NH: $N + H + S \rightarrow NH^* + S$ où S est un spectateur et N est produit à partir de N_2^+ par impact électronique ($N_2^+ + e^- \rightarrow N + N$).
 - Transition : $A^3\Pi \rightarrow X^3\Sigma^-$ de NH.

- N₂: $Ar^m + N_2(X^1\Sigma^+) \rightarrow Ar + N_2(C^2\Pi)$
 - Transition : $C^3\Pi \rightarrow B^3\Pi$ et $B^3\Pi \rightarrow A^3\Sigma$ de N₂.

Sur le spectre de la Figure 53, il est impossible de distinguer N₂ et N₂⁺, de même que CN et N₂, comme observé dans [83]. A l'intérieur du diélectrique seul le gaz plasmagène est présent, toutes les autres espèces détectées correspondent aux impuretés présentes dans la bouteille de gaz. A l'extérieur du tube, des espèces issues des composants de l'air ambiant peuvent être détectées en plus de l'argon.

Pour attester de la domination des émissions d'argon nous avons corrigé les spectres (III.1.c.iv) dans le but d'effectuer une comparaison de l'évolution des intensités d'émission le long de l'axe $y = 0 \text{ mm}$ du plasma (Figure 54).

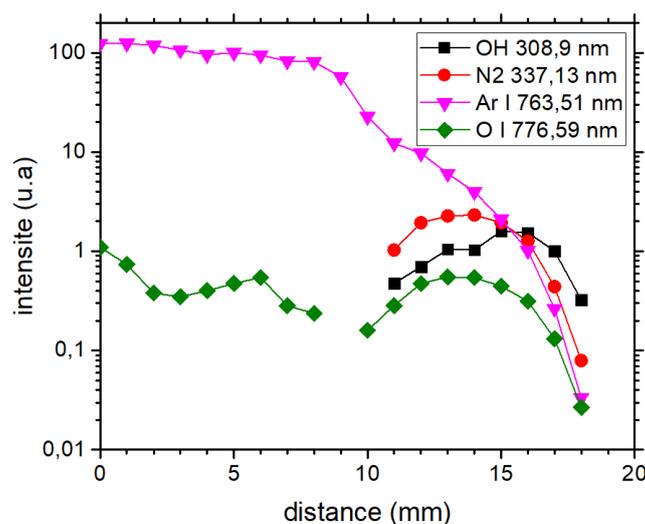


Figure 54. Evolution des intensités d'émissions de l'argon, OH, N₂, Ar et O le long de l'axe central du plasma

En comparant les temps d'intégration utilisés pour l'imagerie iCCD (Figure 52), la domination de l'argon se confirme. Ces résultats ont été obtenus avec un temps d'intégration de 10 secondes pour les émissions de diazote, et de 700 microsecondes pour l'argon.

L'entrée du plasma dans l'air libre se fait à 10 mm, le maximum d'émissions des espèces de l'air est atteint autour de 14 mm (Figure 54). Sur les acquisitions de la caméra (Figure 52) le maximum est proche de 16 mm. Les filtres utilisés ont une bande passante de 10 nm, suffisante pour que des émissions d'autres espèces (NH , N_2^+) soient transmises par le filtre à 340 nm. Les émissions de ces espèces s'ajoutent à celle du diazote, et influencent ainsi la position du maximum d'émission. En réalité le maximum d'émission mesuré sur la Figure 52 représente le maximum de l'émission pour la plage spectrale [335 ; 345] nm, plage sur laquelle trois espèces peuvent émettre. Alors que l'intensité du pic à 337,13 nm (Figure 54) est uniquement représentative de l'émission de la tête de bande du second système positif de N_2 .

IV.1.c. Spectres de masse des espèces ionisées

Les ions positifs et négatifs produits par le plasma peuvent être identifiés par spectrométrie de masse grâce au TOF-MS. La présence de ces ions démontre la capacité du plasma à ioniser. Nous retrouvons :

- Les ions de l'air : H_2O^+ , H_3O^+ , NO^+ , N_2H^+ , O_2^+ ; OH^- , NO_2^- , NO_3^- .
- Les ions du gaz plasma : ArH^+ , Ar^+ .

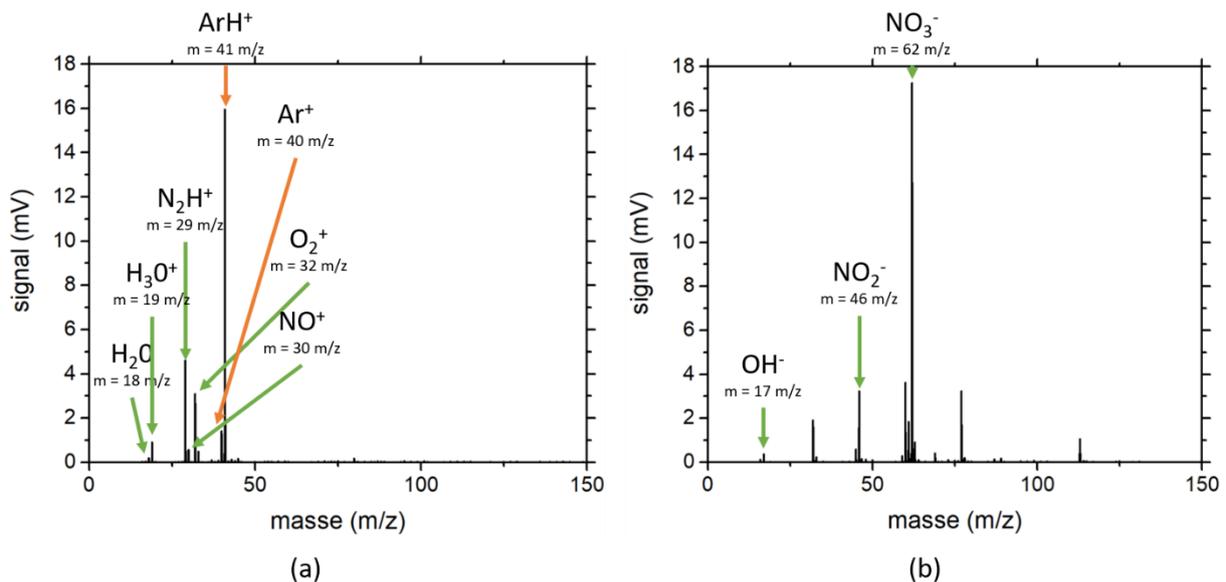


Figure 55. Spectre de masse en mode positif (a) et en mode négatif (b) de la source plasma sans injection d'aérosol pour 100 W et 4,2 l.min⁻¹

En mode positif (détection des ions positifs) le résultat de la pénétration du plasma dans l'air est un spectre de masse avec peu de fond spectral, et contenant seulement quelques espèces issues de la chimie avec l'air.

Les espèces choisies pour les tests analytiques préliminaires de notre source se retrouvent majoritairement en mode positif. C'est la raison pour laquelle le mode négatif ne sera pas investigué dans cette thèse.

IV.1.d. Détermination de la température d'excitation

La température d'excitation (T_{exc}) correspond à la température de distribution des niveaux atomiques de l'argon. Sa valeur donne une indication sur les processus de peuplement des niveaux d'énergie de l'argon. Si T_{exc} est proche de la température électronique alors le peuplement est principalement effectué par collision avec les électrons. En revanche, si T_{exc} est proche de la température du gaz alors les niveaux sont principalement peuplés par collisions avec les lourds.

Les raies d'émissions d'argon neutre sélectionnées (III.2.c.i) sur le spectre (a) de la Figure 53 pour la mesure de la température d'excitation sont rassemblées dans le Tableau 4. Nous remarquons que les photons sont issus du même niveau excité ($3p^54p$). Cela introduit une incertitude sur la pente obtenue à partir du diagramme de Boltzmann. La température d'excitation ne peut donc pas être déduite de ces émissions.

Tableau 4. Raies d'émissions de l'argon neutre utilisées pour le tracé de Boltzmann à partir du spectre Figure 53 (a)

Longueur d'onde (nm)	Energie (eV) et configuration du niveau haut de la transition		Coefficient d'Einstein ($\cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$)	Poids statistique
696,5431	13,33	$3p^5 4p$	6,4	3
706,7218	13,30	$3p^5 4p$	3,8	5
727,2936	13,33	$3p^5 4p$	1,8	3
738,398	13,30	$3p^5 4p$	8,5	5
763,5106	13,17	$3p^5 4p$	2,5	5
772,3761	13,15	$3p^5 4p$	5,2	3
794,8176	13,28	$3p^5 4p$	1,9	3
826,4522	13,33	$3p^5 4p$	1,5	3
852,1442	13,28	$3p^5 4p$	1,4	3
912,2967	12,91	$3p^5 4p$	1,9	3
922,4499	13,17	$3p^5 4p$	5,0	5
965,7786	12,91	$3p^5 4p$	5,4	3

Par la suite, notre intérêt s'est porté sur la région de 400 nm à 585 nm. Reprenons la Figure 53, cette région ne peut pas être directement étudiée à cause de la domination des émissions après 700 nm. Pour cela un spectromètre optique, mieux résolu (Horiba Jobin Yvon iHR320), permettant de sélectionner une plage spectrale spécifique d'acquisition (III.2.c.ii), est utilisé. Les spectres dans cette gamme de longueurs d'ondes (Figure 56) font apparaître de l'argon ionisé, ainsi que de l'oxygène atomique. Le rapport $\frac{\text{signal}}{\text{bruit}}$ est faible comparé à celui issu de la Figure 53.

Le continuum apparaît déjà sur la Figure 53 (18 mm) entre 400 nm et 600 nm. Il reste difficile ici (Figure 56) à évaluer du fait de la signature laissée par le réseau. Sur les spectres (Figure 56) nous observons des motifs sur la ligne de fond qui se répètent tous les 40 nm, cette répétition périodique d'un motif n'est retrouvée sur aucun autre spectre réalisé avec un autre spectromètre

optique du laboratoire. De plus, cette « périodicité » de 40 nm est égale à la plage spectrale projetée sur le capteur CCD par le réseau, ce qui va dans le sens d'un artefact induit par la diffraction de la lumière par le réseau. On sait aussi que l'azote émet sur cette zone spectrale. Finalement la forme de la ligne de fond est l'addition du continuum, de l'émission de l'azote et de l'artefact du spectromètre optique. Malgré cela nous avons utilisé ces spectres pour le calcul de la température d'excitation du plasma d'argon.

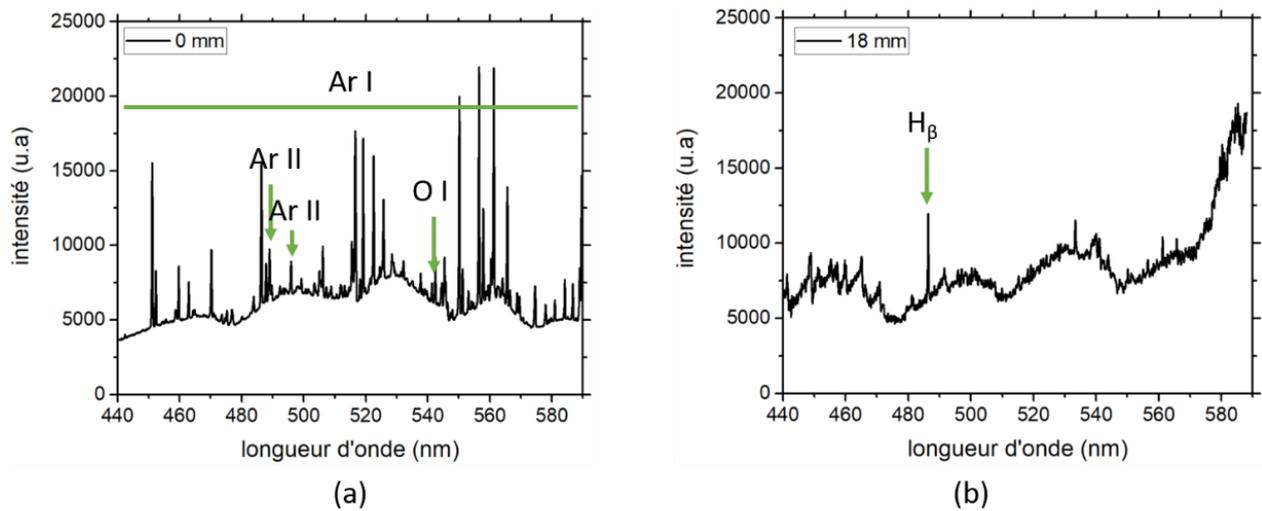


Figure 56. Spectres d'émission calibrés en intensité dans l'argon à $y = 0$ mm (a) : $x = 0$ mm, (b) : $x = 18$ mm pour des conditions plasma de 180 W et $1,4$ l.min⁻¹ (temps d'acquisition = 4 s)

Les principales raies d'émission de ces spectres sont résumées dans le Tableau 5. Elles correspondent à des niveaux excités différents qui présentent un écart en énergie de 0,9 eV au maximum.

Tableau 5. Raies d'émissions de l'argon neutre utilisées pour le tracé de Boltzmann à partir du spectre Figure 56 (a)

Longueur d'onde (nm)	Energie (eV) et configuration du niveau haut de la transition		Coefficient d'Einstein ($\cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$)	Poids statistique
451,0733	14,58	$3p^5 5p$	1,2	1
452,2323	14,46	$3p^5 5p$	0,090	3
462,8441	14,51	$3p^5 5p$	0,038	5
470,2316	14,46	$3p^5 5p$	0,11	3
542,1352	15,36	$3p^5 8s$	0,60	5
549,5874	15,33	$3p^5 6d$	1,7	9
550,6113	15,35	$3p^5 6d$	0,36	7
555,8702	15,14	$3p^5 5d$	1,4	5
557,2541	15,32	$3p^5 5d$	0,66	7
565,0704	15,10	$3p^5 5d$	3,2	1

Dans ces conditions le tracé de Boltzmann est présenté sur la Figure 57 donne un résultat typique obtenu à partir des transitions du Tableau 5. Les points expérimentaux s'alignent sur une même droite à partir de laquelle une température d'excitation peut être calculée.

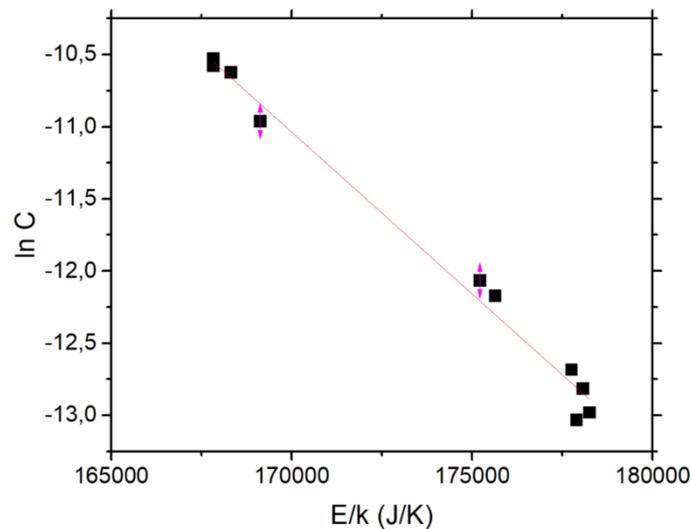


Figure 57. Diagramme de Boltzmann des raies Tableau 5 à $x = 0 \text{ mm}$

A l'intérieur du tube en quartz la température est stable et égale à $4\,500 \pm 1\,400 \text{ K}$.

Nous avons tracé un diagramme de Boltzmann tous les millimètres le long du jet plasma. Les températures d'excitations calculées sont présentées Figure 58. Les barres d'erreurs sont calculées à partir de la méthode des deux points (III.2.e.i).

A l'intérieur du tube en quartz l'erreur est inférieure à 30 %, puis à partir de $x = 13 \text{ mm}$ l'erreur calculée devient supérieure à 30 %. Cette augmentation est logique puisque au-delà de la position $x = 10 \text{ mm}$ nous n'avons plus un plasma d'argon mais un mélange avec la zone d'excitation des espèces de l'air (Figure 54). La valeur de T_{exc} obtenue avec le diagramme de Boltzmann est valide uniquement dans le tube. La source est conçue pour entretenir un plasma à l'intérieur du diélectrique, sur lequel l'onde d'excitation se propage. En dehors du diélectrique le plasma n'est plus entretenu, nous sommes en présence d'un plasma en extinction. Cela donne lieu à de la recombinaison qui amplifie le continuum et modifie les spectres optiques, en plus des émissions moléculaires de plus en plus présentes.

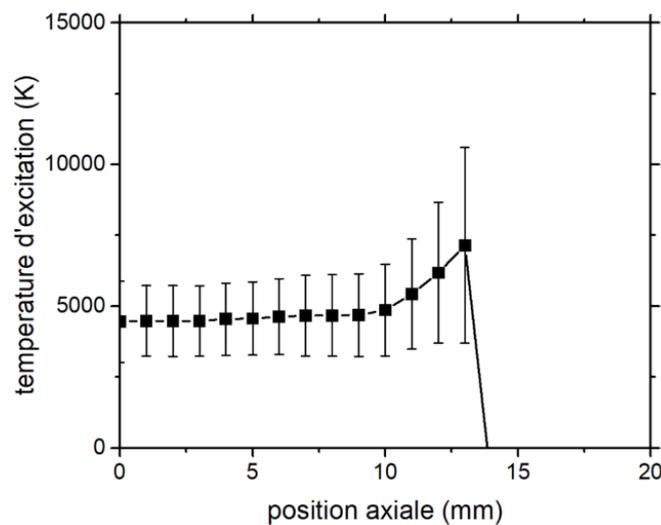


Figure 58. Température d'excitation le long de l'axe plasma pour 180 W et 1,4 l.min⁻¹ avec l'erreur calculée par la méthode des deux points

Cette limite est illustrée sur la Figure 59 où l'effet de la recombinaison sur l'intensité du continuum additionnée à l'apparition des émissions de N₂ entraîne un rapport $\frac{\text{signal}}{\text{bruit}}$ plus faible à 14 mm qu'à 0 mm.

Nous pouvons également visualiser l'apparition des bandes moléculaires qui modifient le spectre. Les raies repérées par des flèches vertes, présentées dans le Tableau 5, subissent l'interférence des bandes moléculaires. Ainsi seules quatre raies d'émission restent exploitables pour tracer le diagramme de Boltzmann : 550,61 nm, 555,87 nm, 557,25 nm et 565,07 nm. Les énergies de ces niveaux excités sont trop proches pour calculer une pente à partir du

diagramme de Boltzmann. À la suite de ces observations nous considérons le calcul de la température d'excitation uniquement correct jusqu'à la fin du diélectrique ($x = 10$ mm).

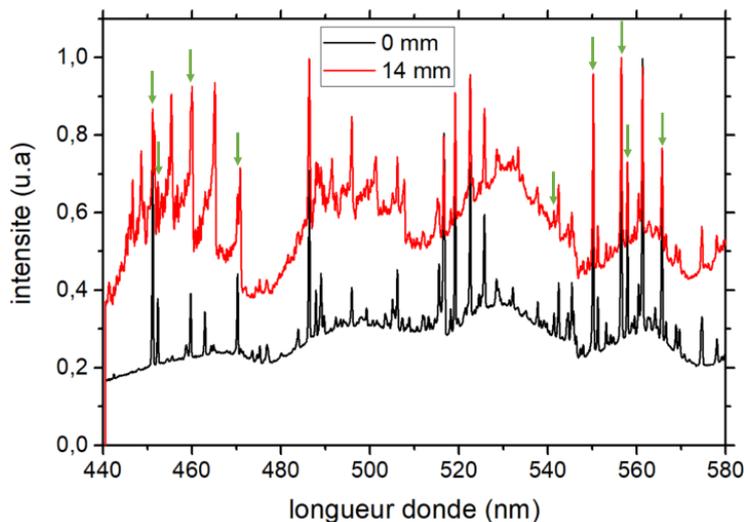


Figure 59. Spectre sur l'axe plasma ($y = 0$ mm) aux positions 0 mm (noir) et 14 mm (rouge) normalisés par leur valeur maximale

IV.1.d.i. *Reproductibilité et stabilité du plasma sur la détermination de la température d'excitation*

Après avoir analysé les résultats de la température d'excitation, nous nous intéressons à la reproductibilité de la méthode et du plasma. Les mesures optiques présentées dans ce paragraphe ont été répétées trois fois dans des conditions identiques : même montage optique, même temps d'intégration, et des conditions de puissance et de débit identiques. Trois séries de mesures réalisées chacune un jour différent, sans précaution particulière sur l'environnement (température ambiante, humidité, etc).

Un des spectres à $x = 0$ mm et à $x = 14$ mm est présenté en noir sur la Figure 60 avec les valeurs moyennes (points rouges) issues des trois spectres et accompagnées de leur écarts types sous la forme de barres d'erreurs. La dispersion des intensités change en fonction de la longueur d'onde, mais reste globalement faible sur l'ensemble du spectre à l'intérieur du tube en quartz. A l'intérieur du tube la variation relative (Relative Standard Deviation, RSD) des intensités est de maximum 5 % pour les émissions de l'argon. Seuls les points positionnés sur le continuum et l'émission de l'hydrogène présentent une RSD supérieure à 5 %. Particulièrement la raie H_{β} dont la RSD est de 16 %. A l'air libre la dispersion entre les mesures augmente, puisque la composition du plasma n'est plus maîtrisée. La RSD minimal est alors de 9 %, et au maximum égale à 13 %.

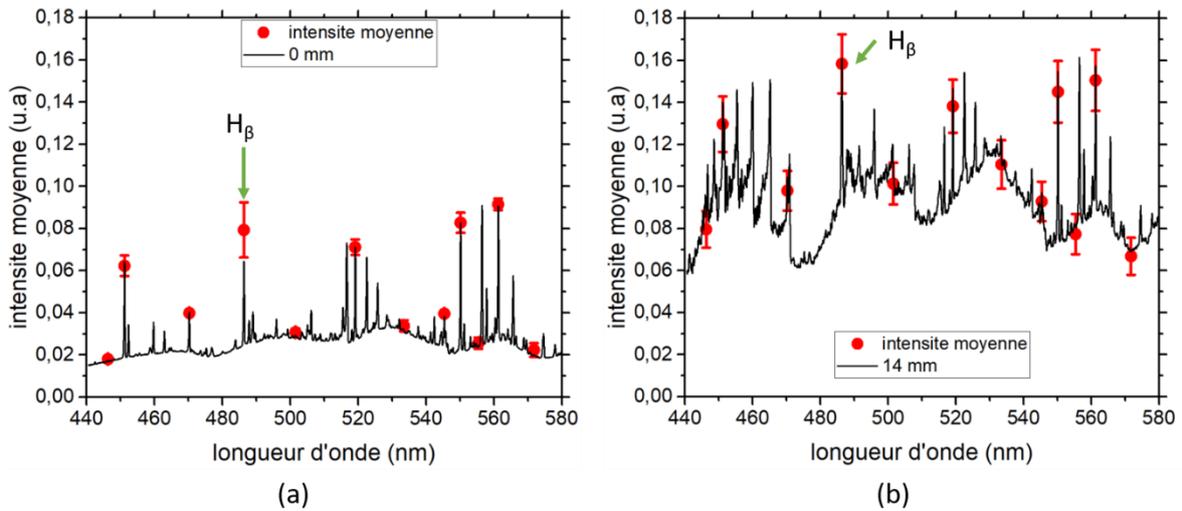


Figure 60. Spectre optique (temps d'intégration différents) aux positions $x = 0$ mm (a) et $x = 14$ mm (b) sur l'axe plasma ($y = 0$ mm) présentant en rouge la valeur moyenne et l'écart type (barres d'erreurs) des trois acquisitions

Le plasma créé par la source est reproductible. Les spectres étant peu différents nous nous attendons à une variation faible de la température d'excitation entre chaque expérience.

A partir de chaque spectre un diagramme de Boltzmann est tracé, puis une température d'excitation est calculée pour chaque position x le long de l'axe plasma. La valeur moyenne et l'écart-type sont calculés à partir de ces trois valeurs de température d'excitation (Figure 61). L'erreur statistique sur T_{exc} calculée sur trois acquisitions reste comprise entre 0,56 % et 2,4 % le long du jet plasma. Là encore le résultat montre un plasma reproductible.

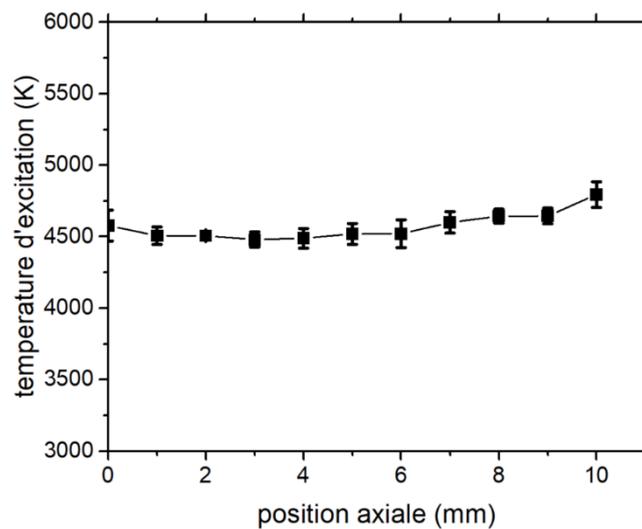


Figure 61. Température d'excitation moyenne après trois répétitions des mesures optiques le long de l'axe plasma pour 180 W et 1,4 l.min-1 avec l'écart type de la moyenne des températures d'excitation comme barre d'erreur

IV.1.d.ii. Variation de l'intensité du plasma sur la détermination de la température d'excitation

La première grandeur d'entrée du diagramme de Boltzmann est l'intensité des raies d'émissions, puis la pente de la droite, pour enfin obtenir la température d'excitation (eq. 8). Pour étudier l'effet de la variation des intensités des raies d'émissions sur le résultat final nous avons calculé les variations d'intensité entre chaque position sur l'axe x , en prenant le point $x = 1 \text{ mm}$ comme référence. La procédure est la suivante :

1. Somme I_x^{tot} de tous les maximums d'intensités I_{max} des dix longueurs d'ondes (Tableau 5) pour une position x

$$\circ I_x^{tot} = \sum_{\lambda_1}^{\lambda_{10}} I_{max}$$

2. Calcul de la moyenne de cette somme I_x^{moy}
3. Calcul de la différence entre la moyenne des intensités en $x = 1$ et en x

$$\circ I_{x=1}^{moy} - I_x^{moy}$$

4. Division de cette différence par la valeur moyenne des intensités en $x = 1$

$$\circ \frac{I_x^{moy} - I_{x=1}^{moy}}{I_{x=1}^{moy}}$$

5. Multiplication de ce quotient par 100 pour obtenir un taux global de variation de l'intensité (Figure 62)

$$\circ \text{variation moyenne de l'intensité} = \frac{I_x^{moy} - I_{x=1}^{moy}}{I_{x=1}^{moy}} \times 100$$

Pour toutes les longueurs d'ondes du Tableau 5 la variation moyenne (en %) est proposée Figure 62.

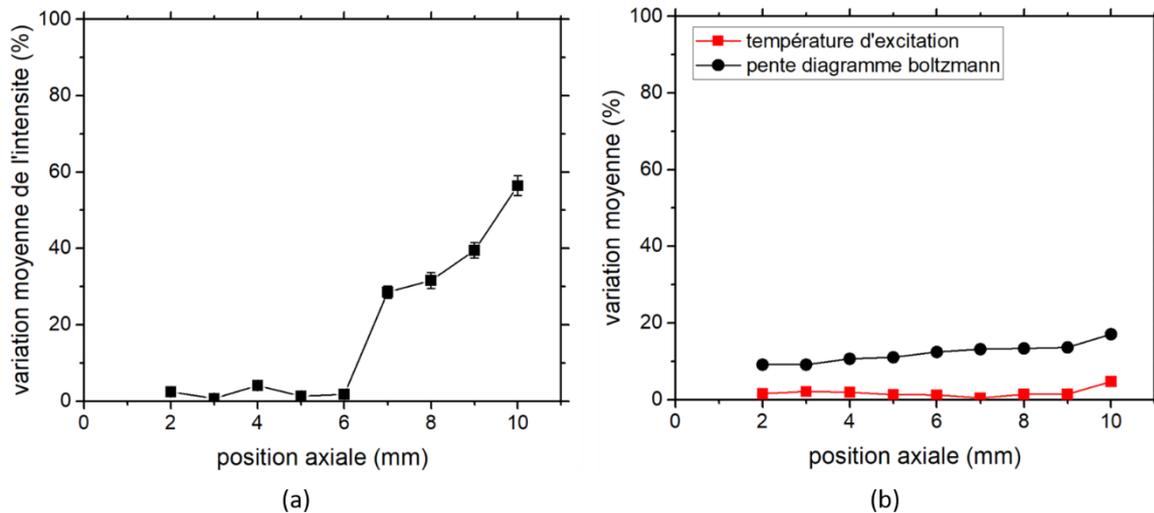


Figure 62. Etude de l'effet de la variation des intensités des raies d'émissions (a) sur le diagramme de Boltzmann et sur le résultat de la température d'excitation (b)

Globalement la variation relative entre l'intensité des émissions en $x = 1 \text{ mm}$ et en $x > 1 \text{ mm}$ représente une dispersion comprise entre 0,7 % et 60 %. Entraînant une variation de 9 % à 17 % de la pente ($-\frac{1}{T_{exc}}$), et de maximum 4 % pour la température d'excitation. Les points $x \geq 7 \text{ mm}$, pour lesquels la variation des acquisitions optiques augmente de façon significative, ne provoque pas une variation particulière de la température. Un dernier paramètre important est le rapport d'intensité entre chaque raie d'émission utilisée pour tracer le diagramme de Boltzmann. Malgré certaines variations importantes des intensités, les rapports d'intensités entre la raie 451,07 nm et toutes celles du Tableau 5 varient au maximum de 8 % entre chaque acquisition.

Pour conclure nous avons un plasma stable jusqu'à $x = 6 \text{ mm}$ (les mesures optiques sont reproductible). Ensuite la variation d'intensité des raies suivies augmente sans changer leur rapport utilisé pour le calcul de T_{exc} . L'augmentation observée pour $x \geq 7 \text{ mm}$ rend compte de phénomène de perturbation à l'intérieur du tube en quartz.

IV.1.e. Détermination de la température du gaz (T_g)

IV.1.e.i. A partir de l'élargissement d'une raie d'argon

Après avoir étudié les émissions de notre plasma d'argon, nous nous concentrons sur la raie 751,5 nm de l'argon neutre, plus précisément sur les différentes composantes responsables de l'élargissement de cette transition. Pour cela un monochromateur haute résolution est utilisé (SOPRA). Les acquisitions à 751,5 nm sont rassemblées Figure 63. Chaque bande verticale représente l'étalement de l'émission du plasma sur l'axe y sur 1 mm le long de l'axe x.

Nous avons donc 11 bandes verticales jusqu'à la fin du tube en quartz (de 0 mm à 10 mm par pas de 1 mm), puis 8 bandes jusqu'à la fin du jet plasma. De chacune des bandes verticales sont tirés des profils de raies (suivant \vec{x}) moyennés sur 31 pixels suivant l'axe y (0,5 mm le long du rayon du tube en quartz).

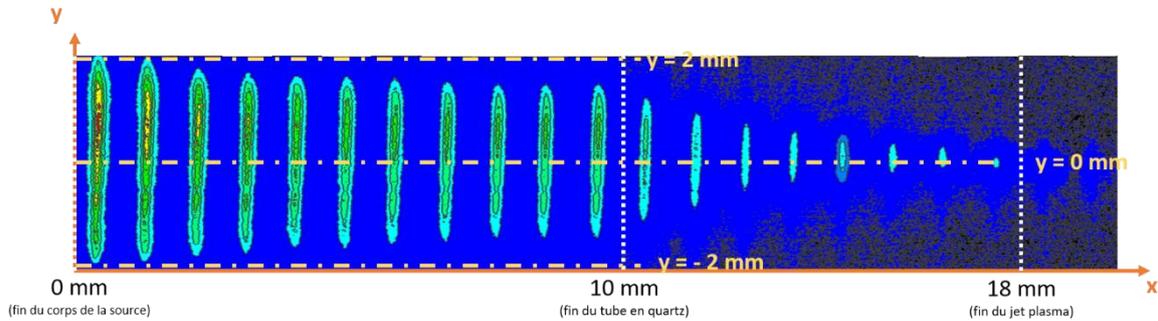


Figure 63. Image iCCD brute de l'intensité lumineuse de la raie 751,5 nm d'argon après diffraction de la lumière par le monochromateur SOPRA (temps d'acquisition = 20 ms)

Ces images confirment d'autres remarques faites dans la partie IV.1.a :

- L'intensité lumineuse de cette transition diminue le long de l'axe x (Figure 54).
- La forme en pointe observée Figure 50, Figure 51 et Figure 52.

Chaque zone Δy sélectionnée de 31 pixels est centrée sur l'axe $y = 0 \text{ mm}$ pour tracer les profils de raie mesurés. Trois profils, respectivement pour $x = 0 \text{ mm}$, $x = 14 \text{ mm}$ et $x = 18 \text{ mm}$ sont présentés sur la Figure 64. Le profil de raie est correctement défini jusqu'à $x = 18 \text{ mm}$. Aucune déformation (continuum ou interférence optique) n'est observée, seule l'intensité diminue rapidement avec la position suivant \vec{x} .

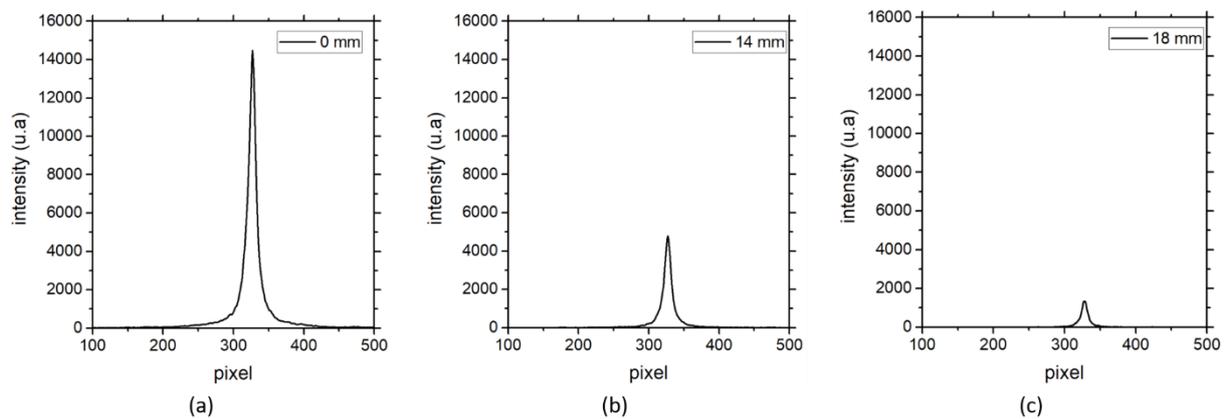


Figure 64. Profil de la raie 751,5 nm d'argon tirés de la Figure 63 pour $y = 0 \text{ mm}$ et $x = 0 \text{ mm}$ (a), $x = 14 \text{ mm}$ (b) et $x = 18 \text{ mm}$ (c)

La transition à 751,5 nm est soumise à des effets provoquant son élargissement (III.2.d). La composante naturelle peut être négligée (Figure 65). La température du gaz est calculée à partir de l'élargissement raisonnant de la raie à 751,5 nm de l'argon neutre. A l'intérieur du tube nous considérons que le plasma est composé uniquement d'argon. Les émetteurs et les perturbateurs sont donc de l'argon en grande quantité, ce qui nous permet de négliger les élargissements Stark et Van der Waals de cette raie. Aucune information n'est d'ailleurs trouvée pour le calcul de l'élargissement Stark sur les bases de données dédiées [65].

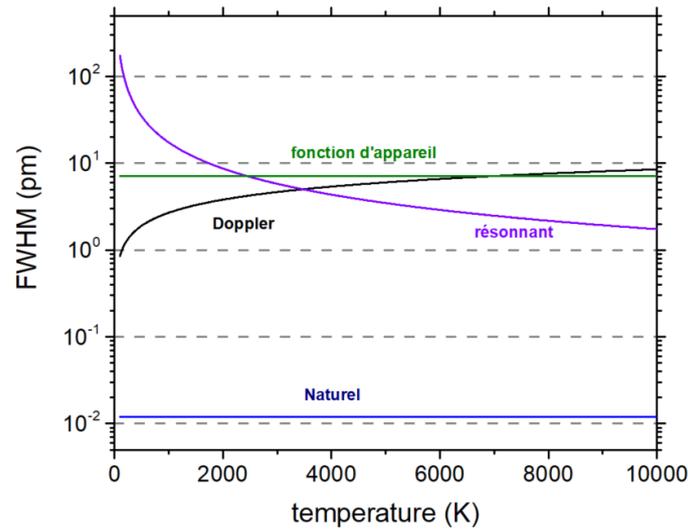


Figure 65. Elargissement total à mi-hauteur théorique de la raie 751,5 nm d'argon en fonction de la température

D'après les hypothèses en lien avec la Figure 65, la contribution lorentzienne est entièrement attribuée à l'élargissement résonnant (III.2.d eq. 24). Il nous reste à évaluer la composante gaussienne (III.2.d eq. 25) pour réaliser un ajustement du profil de raie par un profil de Voigt, et en déduire l'élargissement total à mi-hauteur de Lorentz ($\Delta\lambda_L$) (III.2.d.vi). La fonction d'appareil dans les conditions d'acquisition de cette raie (III.2.d.vii) est de 5,4 pixels soit 7 pm (Figure 41). Il nous faut alors évaluer la composante Doppler (III.2.d eq. 28), qui dépend de la température du gaz que nous cherchons à calculer. Pour connaître son influence, T_{gaz} a été implémentée pour différent $\Delta\lambda_D$ à $x = 0 \text{ mm}$.

Nous nous sommes focalisés sur des températures comprises entre 500 K et 2 000 K (Figure 66). La température de fusion du quartz étant de 1 923 K nous n'attendons pas de température supérieure à 2 000 K. Sur cette plage de température, l'effet Doppler varie de 1,1 %, induisant une variation de 8,7 % de la composante gaussienne, et finalement une variation de 2,2 % de la valeur finale de T_g . Une dispersion que nous allons limiter de façon itérative en calculant une première estimation de la température T_{gaz}^1 en utilisant une valeur médiane de $\Delta\lambda_D$ dans

l'intervalle de température [500 ; 2000] K : $\Delta\lambda_D = 2,8 \text{ pm}$, correspondant à une température de 1 100 K :

- $\Delta\lambda_G^1 = \sqrt{\Delta\lambda_N^2 + \Delta\lambda_{app}^2 + \Delta\lambda_D^2} = \sqrt{0^2 + 7^2 + 2,8^2} = 7,5 \text{ pm}$
- Ajustement du profil de raie en fixant $\Delta\lambda_G^1$ pour obtenir $\Delta\lambda_L^1 \rightarrow \Delta\lambda_L^1 = 14,3 \text{ pm}$
- On a $\Delta\lambda_L = \Delta\lambda_R$ et $\Delta\lambda_R \times T_{gaz} = 58 \text{ pm} \times 300 \text{ K}$
- Soit $T_{gaz}^1 = 1 485 \text{ K}$
- Nous pouvons alors calculer une nouvelle valeur de l'élargissement Doppler (III.2.d.iii eq. 28) : $\Delta\lambda_D^2 = 3,3 \text{ pm}$
- De la même façon, nous obtenons
 - $\Delta\lambda_G^2 = 7,6 \text{ pm}$
 - $\Delta\lambda_L^2 = 14,2 \text{ pm}$
 - $T_{gaz}^2 = 1 495 \text{ K}$
- Après une nouvelle itération :
 - $\Delta\lambda_D^3 = 3,3 \text{ pm}$

Dans la suite de ce travail nous nous limiterons à deux itérations, la température T_{gaz}^2 est considérée comme la valeur de température T_{gaz} définitive.

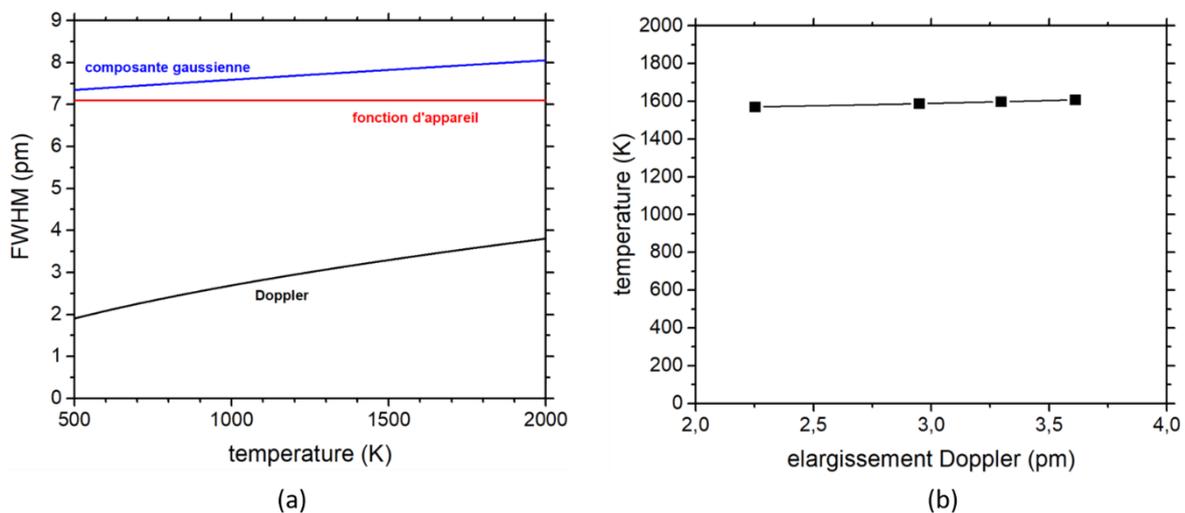


Figure 66. Influence de l'effet Doppler sur la composante Gaussienne de la raie 751,5 nm d'argon (a), et sur le résultat final du calcul de la température à l'aide de l'élargissement résonnant de la même raie (b)

La composante résonnante de l'élargissement d'une raie d'émission dépend de la densité de l'espèce émettrice à l'intérieur du plasma. La relation (III.2.d.v eq. 35) est valable pour un plasma composé à 100 % d'argon. Nous pouvons considérer cette hypothèse comme vraie à

l'intérieur du tube en quartz, mais dès la sortie du tube cette hypothèse n'est plus valable. Malgré des coefficients de corrélation (Tableau 6) convaincant au niveau des ajustements des profils (Figure 64), nous ne pouvons calculer la température du gaz que jusqu'à $x = 10 \text{ mm}$.

Tableau 6. Résultat des ajustements par profils de Voigt et coefficients de corrélation de la raie d'argon 751,5 nm pour 180 W et 1,4 l.min⁻¹

x (mm)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\Delta\lambda_G$ (pm)	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	7,7
$\Delta\lambda_L$ (pm)	14,2	14,3	13,8	14,0	13,4	13,8	13,4	13,3	13,4	13,4	12,7
R^2	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99

x (mm)	11	12	13	14	15	16	17	18
$\Delta\lambda_G$ (pm)	7,7	7,7	7,7	7,7	7,8	7,8	7,9	8,0
$\Delta\lambda_L$ (pm)	12,7	12,3	12,2	11,8	11,0	10,4	9,5	8,8
R^2	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,97

On obtient alors la Figure 67 (a) montrant une température constante de $1580 \pm 460 \text{ K}$. Une incertitude élevée qui s'explique par des valeurs très proches entre la composante gaussienne et la composante lorentzienne (seulement un facteur 2). Typiquement la composante gaussienne vaut $7,6 \pm 0,03 \text{ nm}$, et la lorentzienne $13,6 \pm 0,5 \text{ nm}$.

La valeur moyenne de T_g (Figure 67 (b)) obtenue, après trois acquisitions lors de trois journées différentes, de la raie d'argon dans des conditions identiques de décharge présente une variation

comprise entre 4 % et 8 %, ce qui conforte l'idée d'un plasma reproductible aussi au niveau de la mesure de la température du gaz.

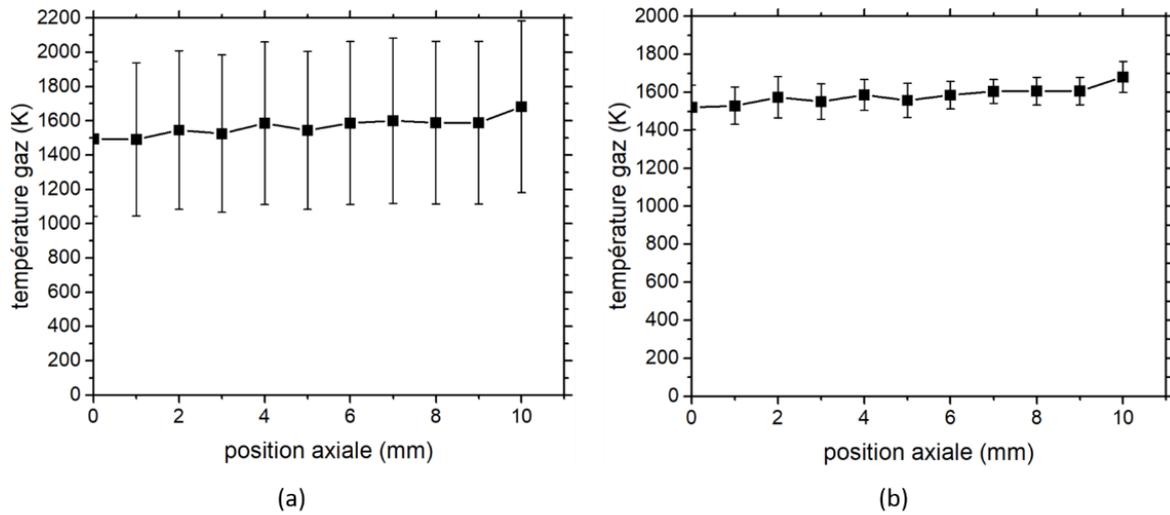


Figure 67. Température du gaz calculée à partir de l'élargissement résonant de la raie 751,5 nm de l'argon neutre pour 180 W et 1,4 l.min⁻¹ avec en (a) la représentation de l'erreur théorique et en (b) l'erreur statistique

IV.1.e.ii. Détermination de la température rotationnelle et comparaison avec T_g

Pour connaître la température rotationnelle de la bande moléculaire de N₂, le profil d'émission du plasma à 371,5 – 380,5 nm a été enregistré et ajusté à l'aide du logiciel SPECAIR. Le ratio $\frac{\text{signal}}{\text{bruit}}$ doit être suffisamment grand, pour enregistrer une telle intensité l'acquisition a été réalisée à $x = 18 \text{ mm}$, pour 180 W et 1,4 l.min⁻¹. Le résultat est présenté Figure 68 et montre une température rotationnelle d'environ 1950 K.

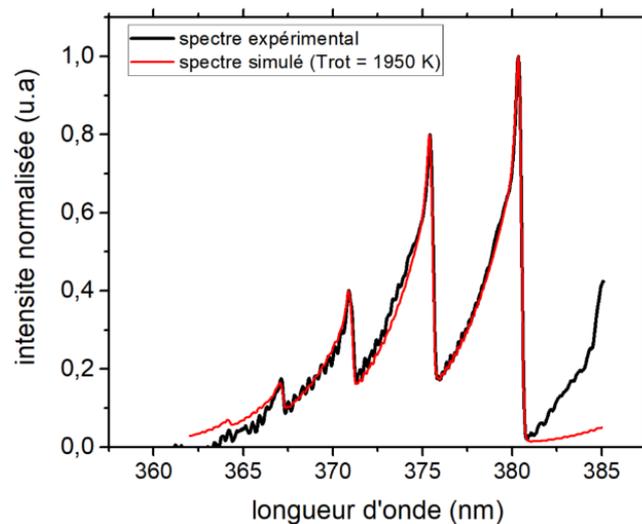


Figure 68. Ajustement par SPECAIR du second système positif du diazote pris à $y = 0 \text{ mm}$ et $x = 18 \text{ mm}$ pour des conditions plasma de 180 W et 1,4 l.min⁻¹

Les valeurs de température obtenues sont très proches de la température de fusion du quartz. Expérimentalement celui-ci permet un fonctionnement du plasma pendant plusieurs heures sans interruption, nous pouvons penser que la température n'est pas homogène dans tout le volume du tube. Nos mesures optiques se focalisent sur une zone restreinte du plasma (III.1.c.iii) et intègrent une lumière qui est la somme de tous les événements rencontrés sur son axe de propagation (disc de diamètre 1 mm). Le profil de raie est donc le résultat de l'émission de zones très denses (au niveau des filaments) et de zones moins denses (entre les filaments). Ces filaments sont mobiles et peuvent se déplacer dans l'espace en fonction du profil du champ électrique dans le plasma. Finalement nous mesurons une émission qui est la somme de l'alternance entre zones chaudes (région dense) et zones froides (région peu dense). Le résultat est donc une valeur de température moyenne conséquence de tous ces phénomènes. La valeur moyenne peut être considérée comme haute, mais cela signifie que les valeurs extrêmes de T_{gaz} sont peu représentées dans le temps et l'espace à l'intérieur du tube.

IV.1.e.iii. Mesure de la température du plasma au contact d'un thermocouple

La valeur moyenne mesurée sur une période de 30 secondes est de 960 K, pour un écart type de 6 %. Bien que cette mesure perturbe le plasma, ce qui constitue une source d'erreur, la sensibilité du thermocouple aux phénomènes décrits ci-dessus est moindre en particulier du fait de sa taille.

Nous pouvons ainsi dire que la température moyenne d'excitation des lourds est comprise entre 1580 ± 460 K et 1950 K, alors que la température de contact du plasma est de 960 ± 58 K.

IV.1.f. Détermination de la densité électronique (n_e)

La mesure de l'élargissement de la raie H_β est une technique de diagnostic largement utilisée en physique des plasmas surtout lorsque les dimensions de la décharge sont réduites. Elle permet de remonter (élargissement Stark) jusqu'à la densité électronique (n_e) le long de notre plasma.

Pour commencer, la composante de l'élargissement résonnant de la raie 486,1 nm de l'hydrogène est négligée. L'hydrogène provient des impuretés présentes dans la bouteille d'argon. N'étant présent qu'à l'état de trace, nous pouvons considérer que sa densité (émetteur, élargissement résonnant de la raie d'hydrogène) est négligeable devant la densité d'argon (perturbateur, élargissement Van der Waals de la raie d'hydrogène). Il reste alors les composantes Van Der Waals et Doppler à évaluer à partir de la température du gaz calculée

précédemment (IV.1.e.), avant de pouvoir isoler la composante de l'élargissement Stark (Figure 69).

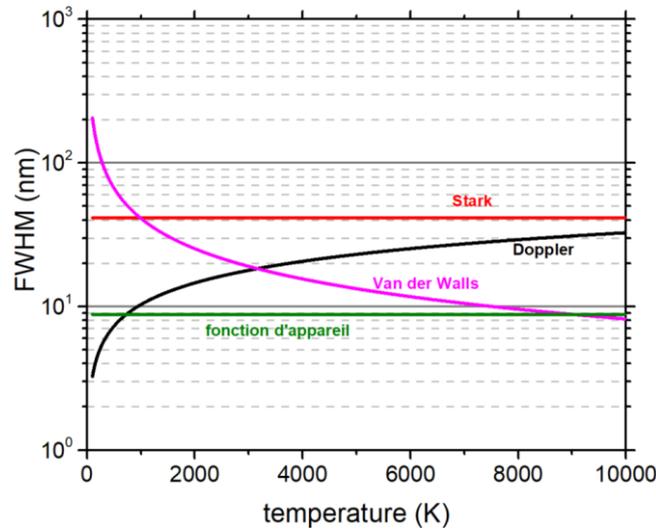


Figure 69. Elargissement total à mi-hauteur théorique de la raie H_{β} en fonction de la température pour une densité de 1.10^{14}cm^{-3}

Pour une température maximale T_g de 2000 K (T° fusion du quartz), le graphe présenté sur la figure 70 montre qu'aucune des composantes listées ne peut être négligée, elles doivent obligatoirement être prises en compte ($\Delta\lambda_D, \Delta\lambda_{VDW}, \Delta\lambda_{app}$).

La quantité d'hydrogène à l'intérieur du plasma est faible, cela donne des intensités d'émissions inférieures à celle de l'argon précédemment mesurées. Par conséquent la fente d'entrée du monochromateur (SOPRA) doit être agrandie à 100 μm de façon à laisser entrer suffisamment de lumière. Dans ce cas la fonction d'appareil est égale à 8,8 pm (9,2 pixels), pour un élargissement total à mi-hauteur du profil de Gauss (III.2.d eq. 25) de 16 pm ($\Delta\lambda_D = 14 \text{ pm}$). L'ajustement de la raie par un profil de Voigt permet de déterminer l'élargissement $\Delta\lambda_L$ (III.2.d eq. 24), auquel il faut finalement retrancher l'élargissement Van Der Walls (III.2.d.iv eq. 29) à pour obtenir l'élargissement Stark ($\Delta\lambda_S$) (III.2.d.ii eq. 27). L'élargissement de la transition H_{β} est présenté sur la Figure 70 pour dix positions à l'intérieur du tube diélectrique, et trois dans l'air libre.

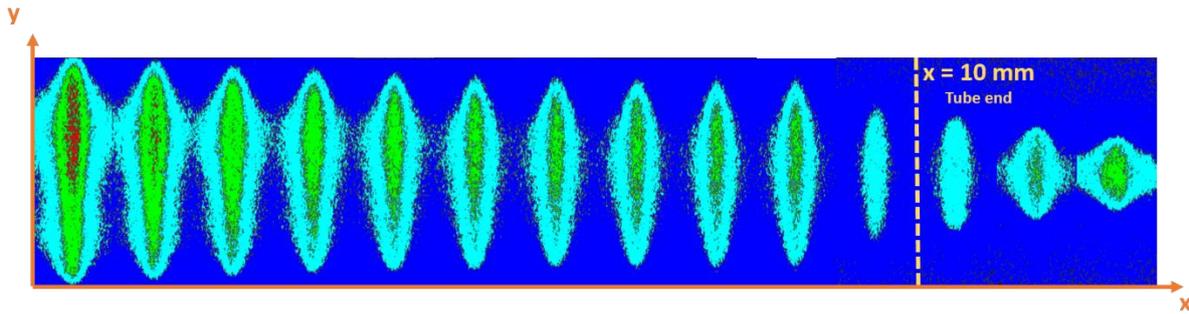


Figure 70. Image iCCD brut de l'intensité lumineuse de la raie H_{β} après diffraction de la lumière par le monochromateur SOPRA (temps d'acquisition = 4 s)

La température du gaz a été calculée jusqu'à la position $x = 10 \text{ mm}$. Par conséquent l'ajustement par le profil de Voigt de la raie H_{β} ne peut être défini que jusqu'à cette même position (Tableau 7).

Tableau 7. Résultats des ajustements par profils de Voigt et coefficients de corrélation de la raie H_{β} (486,1 nm)

x (mm)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\Delta\lambda_G$ (pm)	13,1	13,1	13,2	13,2	13,3	13,2	13,2	13,3	13,3	13,3	13,3
$\Delta\lambda_L$ (pm)	96,7	93,5	94,1	92,9	92,0	89,7	86,8	87,2	85,2	85,2	86,9
$\Delta\lambda_{vdw}$ (pm)	31,0	31,1	30,3	30,6	29,8	30,3	29,8	29,6	29,7	29,7	28,6
R^2	0,99	0,99	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,97

La Figure 71 montre des profils à deux positions x différentes ($x = 0 \text{ mm}$ dans le tube et $x = 14 \text{ mm}$ en dehors). Les résultats montrent que l'ajustement par un profil de Voigt devient rapidement incohérent après la sortie du tube en quartz comme en atteste les coefficients de corrélation qui diminuent rapidement après la sortie du diélectrique :

- $x = 0 \text{ mm} \rightarrow R^2 = 0,99$
- $x = 13 \text{ mm} \rightarrow R^2 = 0,95$
- $x = 14 \text{ mm} \rightarrow R^2 = 0,90$

Malgré le filtre passe-haut placé à l'entrée du monochromateur, pour $x \geq 14$ mm la raie $H\beta$ devient trop bruitée pour être exploitée.

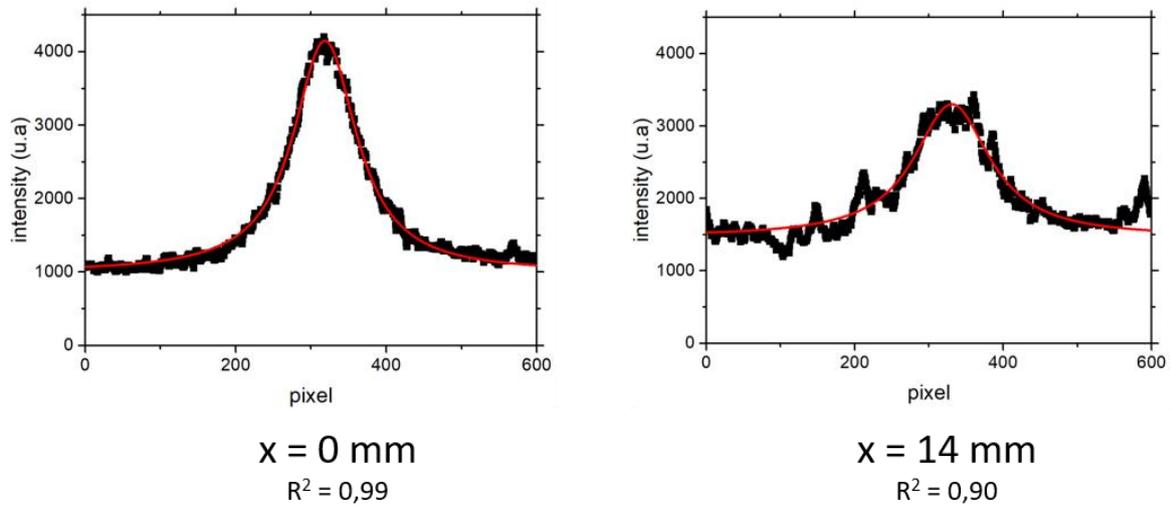


Figure 71. Profil moyenné sur 31 pixel suivant l'axe y de la raie $H\beta$ tirés de la Figure 70 (points en noir) pour $y = 0$ mm et $x = 0$ mm, $x = 14$ mm et leur ajustement respectifs par un profil de Voigt (courbe en rouge) avec $\Delta\lambda_G = 16$ pm

A partir de trois acquisitions différentes le long du tube, la composante de l'élargissement Stark donne la valeur moyenne de la densité électronique et son écart type (Figure 72). La densité électronique à l'intérieur du tube en quartz montre un profil décroissant de $1,9 \cdot 10^{14} \pm 2 \cdot 10^{13}$ cm⁻³ à $1,4 \cdot 10^{14} \pm 2 \cdot 10^{13}$ cm⁻³ en s'approchant de la fin du tube.

A proximité de $x = 0$ mm l'écart type représente plus de 20 % de la valeur moyenne, puis devient inférieur à 10 %. Jusqu'à $x = 5$ mm le plasma occupe la quasi-totalité du diamètre du tube en quartz. Ensuite le diamètre du plasma diminue, il devient plus concentré, il est donc possible que l'hydrogène soit excité de façon plus reproductible par le plasma après $x = 5$ mm.

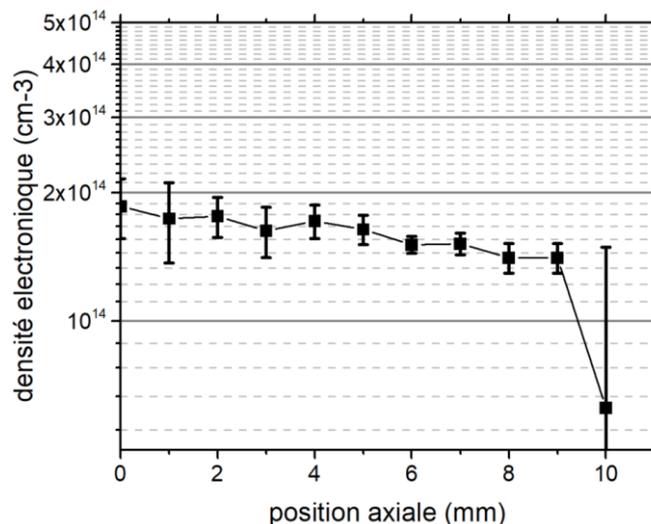


Figure 72. Densité électronique moyenne et son écart type calculés à partir de l'élargissement Stark de la raie H_β pour 180 W et 1,4 l.min⁻¹ moyennés sur 31 pixels le long de l'axe y

La sensibilité de la transition H_β pour la densité est plus grande que la transition de l'argon ne l'est pour la température du gaz. Cette différence est évidente quand nous regardons le résultat de la densité électronique présentée cette fois avec l'incertitude théorique (Figure 73).

Quand la composante lorentzienne de la raie d'argon est deux fois plus élevée que la composante gaussienne dans le cas du calcul de la température, ce facteur passe à 20 pour la raie d'hydrogène.

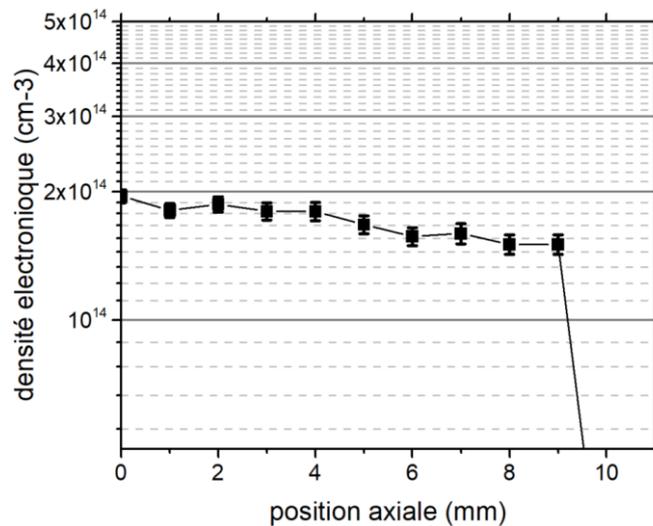


Figure 73. Densité électronique et son incertitude théorique calculées à partir de l'élargissement Stark de la raie H_β pour 180 W et 1,4 l.min⁻¹ moyennés sur 31 pixels le long de l'axe y

IV.1.g. Résumé

Nous avons déterminé les températures d'excitation (T_{exc}), du gaz (T_g) et rotationnelle (T_{rot}), ainsi que la densité électronique (n_e) du plasma généré par la S-wave dans un tube en quartz dans l'argon à pression atmosphérique.

Les valeurs obtenues sont comparables avec celles trouvées dans la littérature (Tableau 8).

Tableau 8. Tableau récapitulatif des grandeurs caractéristiques du plasma pour 180 W et 1,4 l.min⁻¹

T_{exc}	T_{gaz}	T_{rot}	n_e
4 500 ± 1 400 K	1580 ± 460 K	1950 K	1,5.10 ¹⁴ ± 2.10 ¹³ cm ⁻³
[85] [72]		[32] [71]	[71] [32] [85]

A partir de la densité électronique et de la température du gaz, en considérant la neutralité électronique, le degré d'ionisation δ (eq. 3) de notre plasma peut être calculé à partir des équations 3 et 4 :

•

$$n_0 = \frac{P_{atm}}{k_B \times T_{gaz}} = \frac{1,01 \times 10^5}{1,38 \times 10^{-23} \times 1580} \approx 4,29 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$$

•

$$\delta = 3,27 \times 10^{-5}$$

Nous avons postulé $\delta < 10^{-4}$ au début de ce manuscrit. Le résultat expérimental est une décade en dessous, ce qui confirme que nous travaillons bien avec un plasma froid.

La loi de Saha (eq. 6), dans les conditions que nous venons de définir dans cette partie (Tableau 8) et en considérant la neutralité électrique nous donne $\frac{n_e n_i}{n_n} = 5,3 \times 10^9$. Cette valeur correspond au rapport des densités que nous devrions avoir si notre plasma était à l'équilibre de Saha. Nous avons estimé ce rapport pour chaque niveau d'énergie des Tableaux 4 et 5, le résultat est présenté sur la Figure 74.

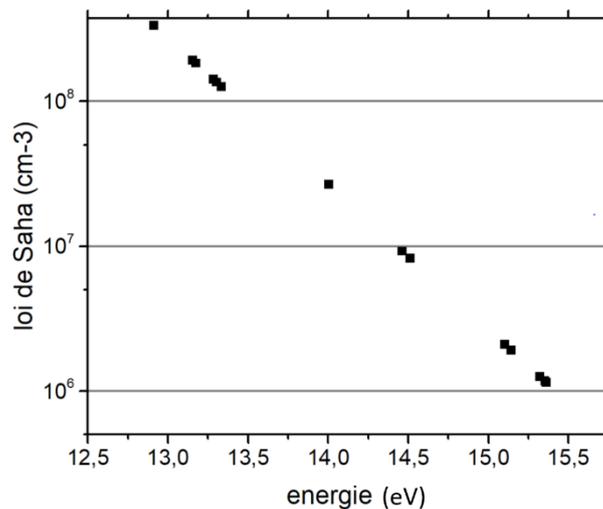


Figure 74. Résultat de la loi de Saha (eq. 6) pour les transitions des Tableaux 4 et 5 avec $T = T_{exc} = 4\,500 \pm 1\,400 \text{ K}$

Comme nous pouvons le voir, le rapport moyen obtenu à partir de cette courbe est inférieur à la valeur théorique de $5,3 \times 10^9$ précédemment calculée. Il y a donc un déséquilibre entre la production (ionisation) et la perte (recombinaison) de charges.

IV.2. Etude en fonction de la puissance

Le cas de référence pour un débit et une puissance tous deux fixés (180 w et 1,4 l.min⁻¹) a été présenté dans la partie précédente. Ici nous présentons les résultats d'une étude paramétrique en fonction de la puissance micro-onde pour un débit d'argon de 1,4 l.min⁻¹.

IV.2.a. *Forme du plasma*

Nous avons remarqué l'allongement du plasma lorsque la puissance augmente et aussi la présence d'un régime filamentaire sur la Figure 50. Les Figure 75 et Figure 77 proposent l'évolution du plasma dans le temps pour deux conditions filamenteuses, et la Figure 76 pour une condition considérée comme non filamentaire. Chaque image correspond à un intervalle de temps identique.

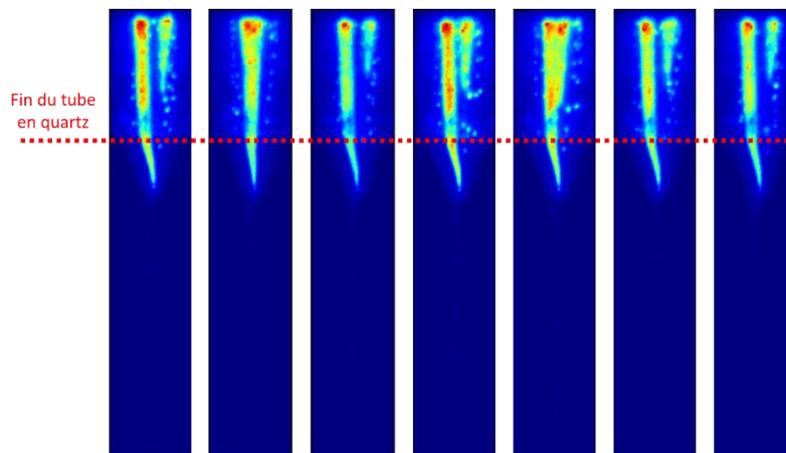


Figure 75. Photographie iCCD sans filtre montrant l'évolution du plasma au cours du temps pour 60 W et 1,4 l.min⁻¹(temps d'acquisition = 30 ms)

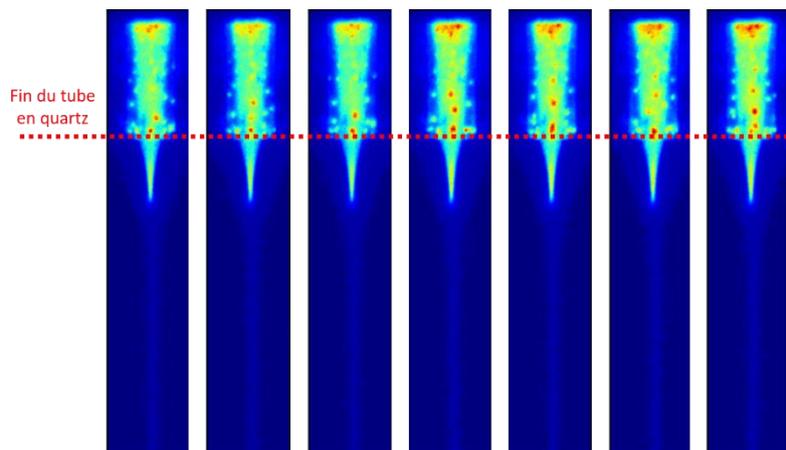


Figure 76. Photographie iCCD sans filtre montrant l'évolution du plasma au cours du temps pour 180 W et 1,4 l.min⁻¹(temps d'acquisition = 30 ms)

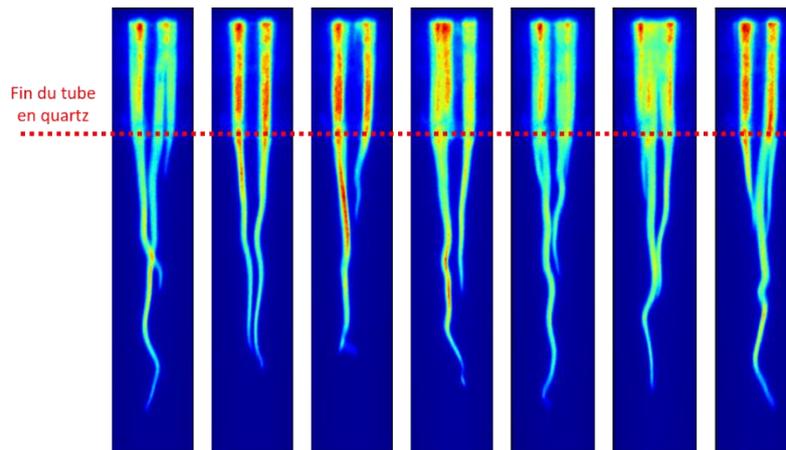


Figure 77. Photographie iCCD sans filtre montrant l'évolution du plasma au cours du temps pour 180 W et 7 l.min⁻¹ (temps d'acquisition = 30 ms)

Dans le cas des conditions filamenteuses, le plasma ne garde pas forcément une forme constante au cours du temps. Les filaments peuvent changer de tailles et de positions.

Notamment sur la Figure 77, les filaments, longs de 24 mm après la fin du tube en quartz, sont perturbés par le flux de gaz plasma et éventuellement par les courants d'air présent dans la salle d'expérimentation. Alors que la condition non filamenteuse reste stable et non perturbée.

IV.2.b. Répartition des espèces du plasma pour un débit d'argon de 1,4 l.min⁻¹ et une puissance variable

Sur la Figure 78 quelle que soit la puissance appliquée, pour un même débit, les émissions de l'argon (Figure 78) sont concentrées sur le haut du plasma et les émissions moléculaires (Figure 79) sur la fin du jet plasma. C'est d'autant plus vrai que la puissance augmente pour un même débit.

A faible puissance (plasma sous forme filamenteuse) le diazote émet autour des filaments à l'intérieur et à l'extérieur du tube en quartz. Dès que le plasma devient non filamenteuse les émissions d'azote sont poussées vers l'extrémité du jet plasma.

L'augmentation de la puissance par palier, montre un effet attendu du plasma qui s'étale, mais aussi :

- L'argon reste confiné et atteint une zone maximum qui ne s'étend que faiblement quand la puissance augmente.
- L'augmentation importante de l'émission de l'azote à la pointe du plasma.

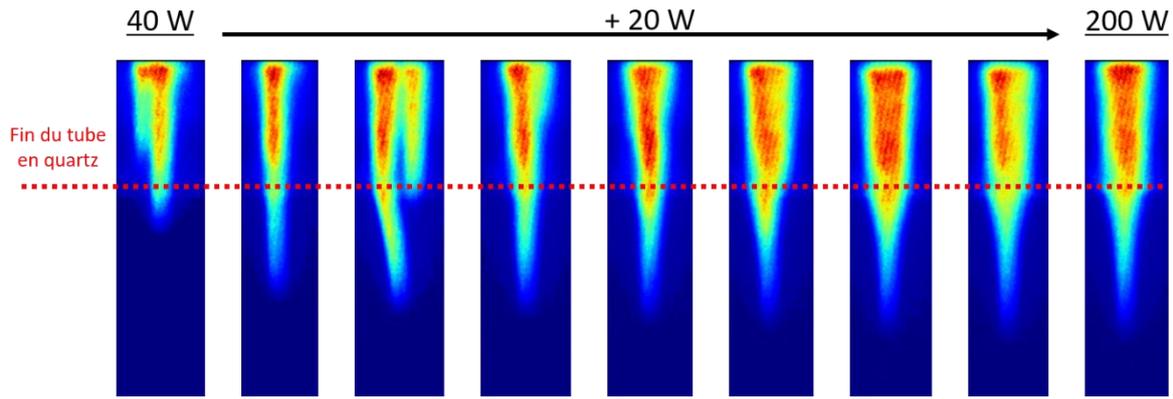


Figure 78. Photographie iCCD avec filtre 810 nm (argon) montrant l'évolution du plasma entre 40 W et 200 W par pas de 20 W pour $1,4 \text{ l.min}^{-1}$

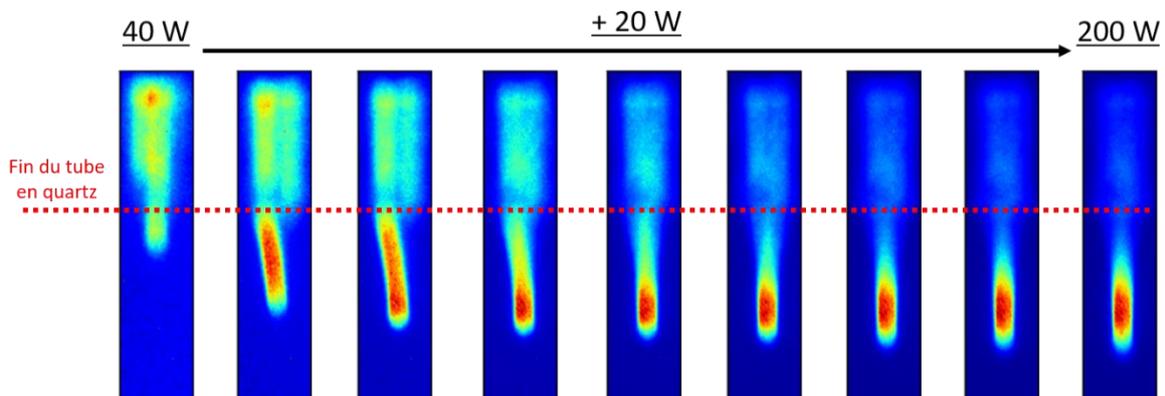


Figure 79. Photographie iCCD avec filtre 335 nm (argon) montrant l'évolution du plasma entre 40 W et 200 W par pas de 20 W pour $1,4 \text{ l.min}^{-1}$

IV.2.c. Température d'excitation en fonction de la puissance

Dans les conditions 180 W et $1,4 \text{ l.min}^{-1}$ la température d'excitation (T_{exc}) des niveaux atomiques de l'argon est constante à l'intérieur du tube en quartz puis son calcul devient incorrect quand le plasma pénètre dans l'air (IV.1.d.). Pour l'ensemble des conditions de puissance et de débit, seulement trois points de mesure sont retenus pour évaluer T_{exc} :

- $x = 4 \text{ mm} \rightarrow$ intérieur du tube
- $x = 10,5 \text{ mm} \rightarrow$ sortie du tube
- $x = 14 \text{ mm} \rightarrow$ entrée de la zone d'émission moléculaire

Pour comparer les conditions de puissance entre elles, nous devons sélectionner un point où le plasma est présent pour chaque condition. A partir des images Figure 50, Figure 75 et Figure 76 le plasma passe systématiquement à la position ($x = 10 \text{ mm}$; $y = 0 \text{ mm}$) à partir de 60 W . Pour éviter la perturbation de la propagation de la lumière en bordure du tube en quartz nous

avons choisi d'acquérir les spectres à la position $x = 10,5 \text{ mm}$ sur l'axe $y = 0 \text{ mm}$, seule cette position est présentée.

Un diagramme de Boltzmann est tracé pour chaque puissance et une température d'excitation est calculée (Figure 80).

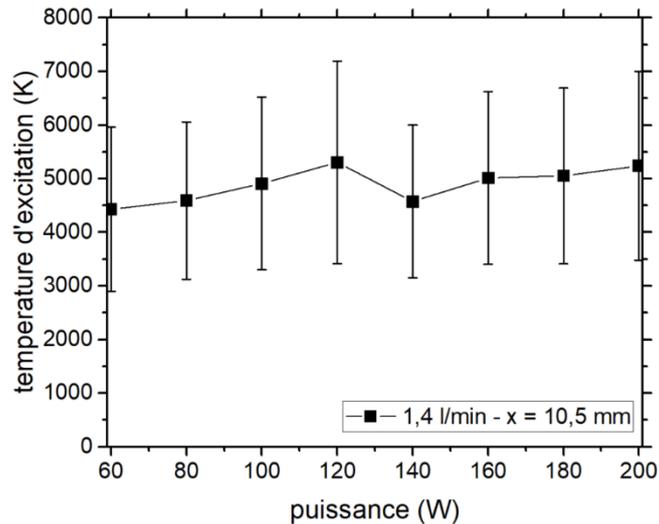


Figure 80. Température d'excitation en fonction de la puissance à $x = 10,5 \text{ mm}$ sur l'axe $y = 0 \text{ mm}$ pour un débit d'argon de $1,4 \text{ l.min}^{-1}$

Les résultats sont présentés sur la Figure 80. Nous pouvons observer que T_{exc} varie peu en fonction de la puissance. A noter l'erreur théorique importante comprise entre 30 % et 35 %, induite par le faible rapport $\frac{\text{signal}}{\text{bruit}}$.

IV.2.d. Température du gaz en fonction de la puissance

Comme dans la partie précédente (IV.1.e.) nous partons des spectres bruts de la Figure 81. Cette fois chaque bande lumineuse verticale représente l'émission de la raie d'argon à $751,5 \text{ nm}$ le long de l'axe y à la position $x = 10,5 \text{ mm}$ pour un débit de $1,4 \text{ l.min}^{-1}$. La première image à gauche donne l'émission pour une puissance micro-onde de 40 W , puis la puissance augmente par pas de 20 W de la gauche vers la droite. Le gradient en intensité trop important entre les images ne permet pas une échelle commune à toutes les images, c'est pour cela qu'aucune échelle d'intensité en couleur n'est proposée sur Figure 81.

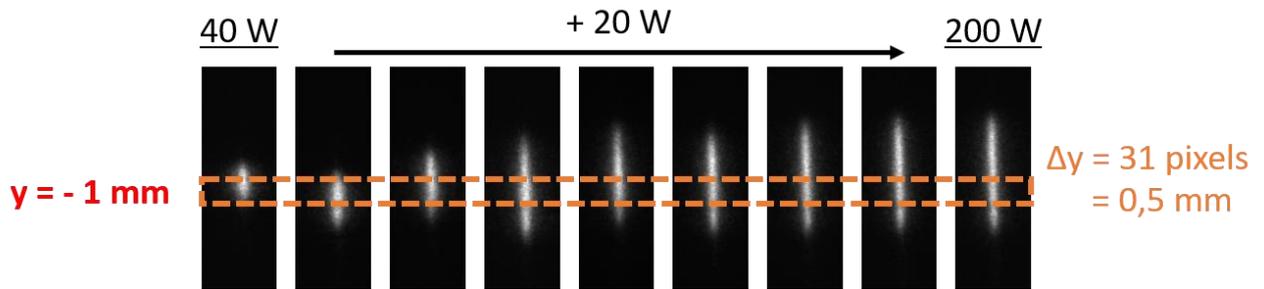


Figure 81. Image iCCD brut de la raie d'argon 751,5 nm après diffraction par le monochromateur SOPRA en fonction de la puissance de 40 W à 200 W par pas de 20 W pour 1,4 l.min⁻¹ à la position $x = 10,5$ mm

Ici la zone qui nous permet de calculer l'élargissement résonant de la raie d'argon pour toutes les conditions se situe à $y = -1$ mm et $x = 10,5$ mm (Figure 81). Nous conservons un Δy de 31 pixels pour moyenner les intensités et tracer les profils de raie.

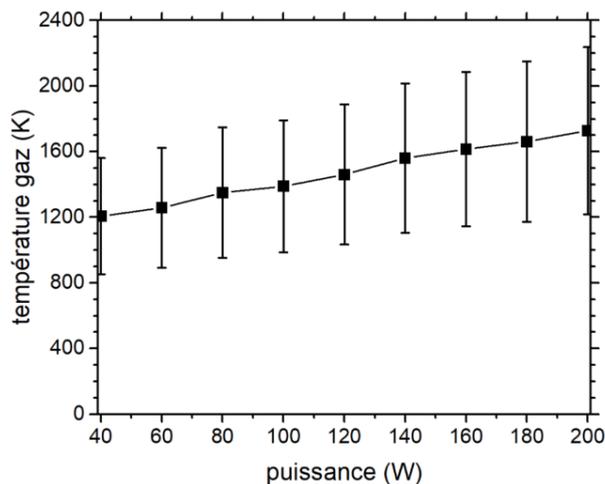


Figure 82. Température du gaz calculée à partir de l'élargissement résonant de la raie 751,5 nm de l'argon neutre en fonction de la puissance de 40 W à 200 W par pas de 20 W pour 1,4 l.min⁻¹ sur l'axe $y = -1$ mm et son incertitude théorique

Les résultats de la Figure 82 montre que la température du gaz augmente de 500 K entre 40 W ($1\ 200 \pm 400$ K) et 200 W ($1\ 700 \pm 400$ K) de puissance injectée (Figure 82).

IV.2.e. Densité électronique en fonction de la puissance

La zone (Δy de 31 pixels à $y = -1$ mm) utilisée dans le paragraphe ci-dessus (Figure 81) est conservée pour tracer les profils de raie de l'hydrogène. Les résultats Figure 83 indique une densité électronique maximum de $1,9 \cdot 10^{14} \pm 2 \cdot 10^{13}$ cm⁻³ pour 140 W. Entre 40 W et 120 W, la densité électronique passe par un minimum de $1,2 \cdot 10^{14} \pm 2 \cdot 10^{13}$ cm⁻³.

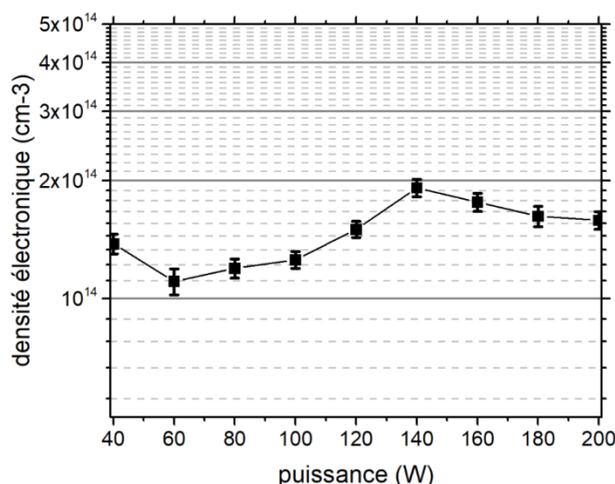
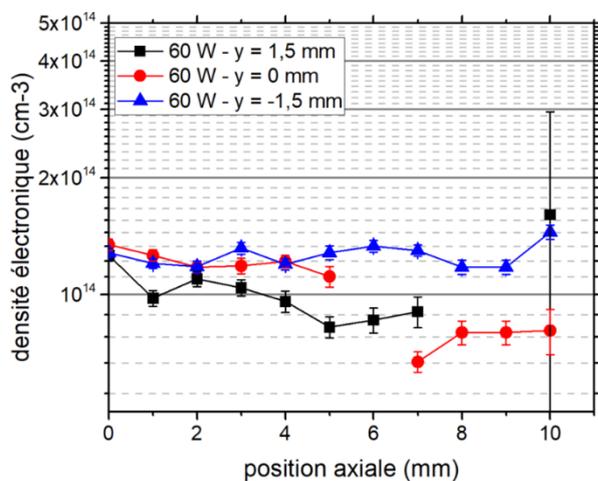
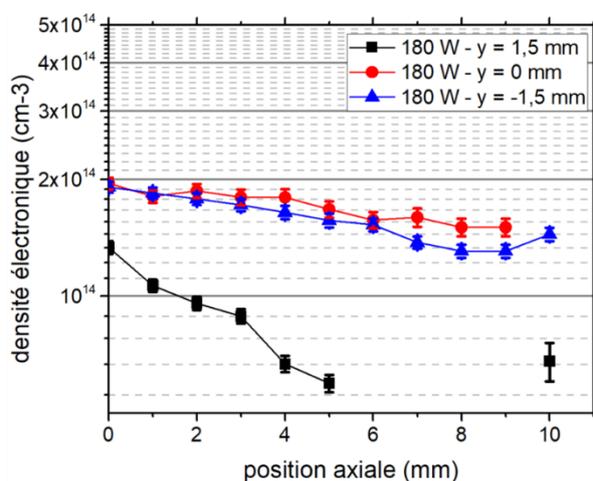


Figure 83. Densité électronique en cm^{-3} calculée à partir de l'élargissement Stark de la raie H_{β} de l'argon neutre en fonction de la puissance de 40 W à 200 W par pas de 20 W pour $1,4 \text{ l.min}^{-1}$ sur l'axe $y = -1 \text{ mm}$

Dans sa thèse E. Castañón-Martínez [86] montre que pour un régime filamentaire la distribution radiale de la densité électronique est inhomogène. Dans notre cas, sans inversion d'Abel et avec un débit de $1,4 \text{ l.min}^{-1}$, le plasma est maintenu dans un régime filamentaire de façon visible jusqu'à 140 W (Figure 50). Suivant la position sur l'axe y la densité électronique calculée n'est pas la même. Malheureusement nous ne pouvons pas calculer la densité électronique pour toutes les positions car la raie d'hydrogène n'est pas suffisamment définie. Néanmoins nous avons été capable pour la majorité des points sur l'axe x de calculer la densité électronique pour les positions verticales $y = 0 \text{ mm}$, $y = -1,5 \text{ mm}$, $y = 1,5 \text{ mm}$. La distribution est représentée Figure 84 (a) et (b) où une disparité entre les densités apparaît et augmente quand nous nous éloignons de l'injection de puissance à $x = 0 \text{ mm}$. Sans inversion d'Abel les résultats représentent une densité moyenne influencée par tous les événements présents sur la direction de propagation de la lumière.



(a)



(b)

Figure 84. Densité électronique calculée à partir de l'élargissement Stark de la raie H_β pour 60 W et 1,4 l.min⁻¹ à gauche, et 180 W et 1,4 l.min⁻¹ à droite

Pour la Figure 84 (a) la décharge est visuellement en régime filamentaire (60 W), alors que pour la Figure 84 (b) est visuellement en régime considéré comme non filamentaire (180 W), c.f. Figure 75 et Figure 76. Nous remarquons cependant un gradient de densité moins important pour une puissance micro-onde de 60 W que pour une puissance de 180 W. Montrant que dans toutes les conditions de génération du plasma étudiées dans ce travail celui-ci est dans un régime filamentaire et inhomogène. Ainsi l'effet des filaments sur les gradients des différentes grandeurs se retrouve sur les densités. Ce comportement apparait dans des conditions où même les intensités d'émission dans les différentes zones spatiales du plasma ne montrent pas de gradient évident.

La Figure 84 confirme donc une inhomogénéité du plasma à basse et à haute puissance injectée [86]. Une distribution non homogène du champ électromagnétique à l'intérieur du diélectrique peut expliquer un gradient sur toutes les grandeurs caractéristiques du plasma.

IV.3. Effet de l'injection de liquide

IV.3.a. *Influence du design pour l'introduction de liquide sur les propriétés du plasma*

L'injection de liquide dans le plasma nécessite de modifier l'introduction de gaz de la source plasma (III.3.a). Avant d'étudier les modifications engendrées par le liquide dans le plasma, nous avons tenu à nous assurer que ce nouveau montage est fiable et en particulier étanche à l'air sans injection de liquide (plasma seul). Pour cela nous devons comparer les images des Figure 85, Figure 86 et Figure 87 du nouveau montage avec les Figure 50, Figure 78 et Figure 79 de l'ancien montage.

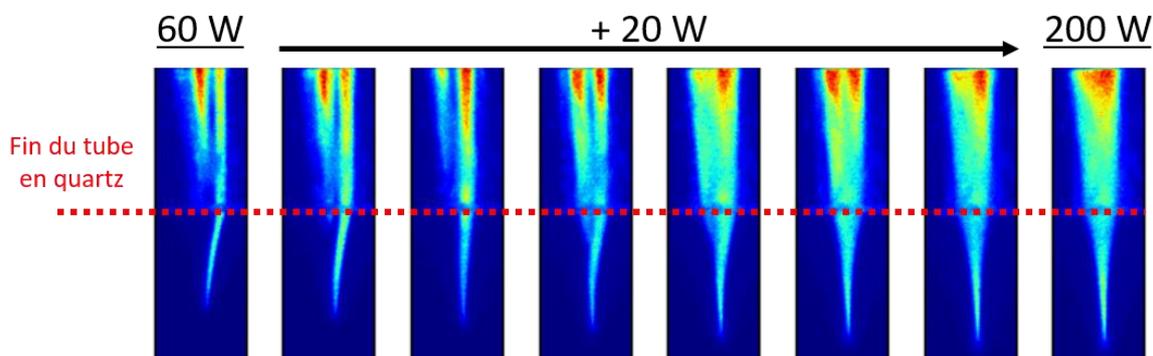


Figure 85. Image iCCD sans filtre du plasma montrant l'évolution de sa forme en fonction de la puissance pour un débit d'argon de $1,4 \text{ l.min}^{-1}$ après la modification de la source III.3.a

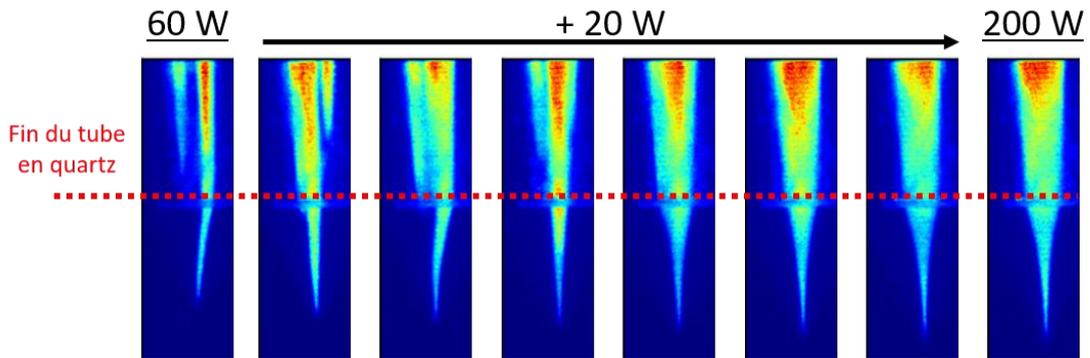


Figure 86. Image iCCD du plasma avec le filtre 810 nm montrant l'évolution de sa forme en fonction de la puissance pour un débit d'argon de $1,4 \text{ l.min}^{-1}$ après la modification de la source III.3.a

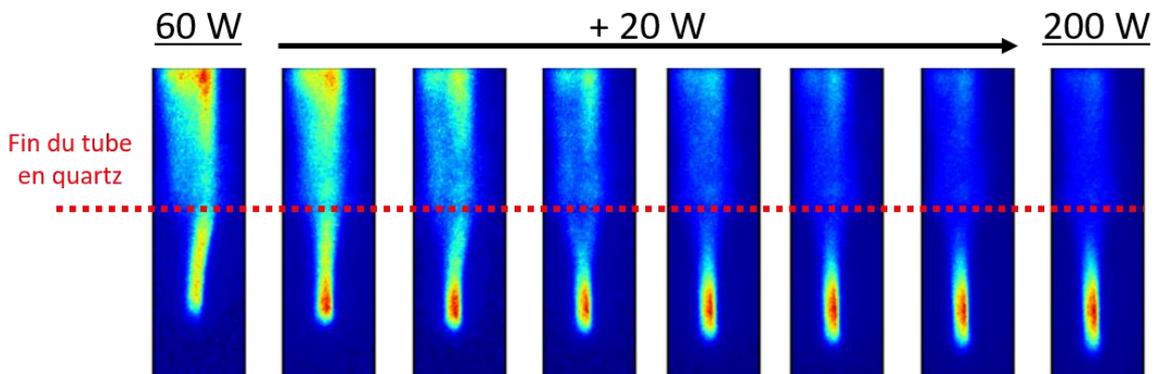


Figure 87. Image iCCD du plasma avec le filtre 335 nm montrant l'évolution de sa forme en fonction de la puissance pour un débit d'argon de $1,4 \text{ l.min}^{-1}$ après la modification de la source III.3.a

Concernant la forme du plasma aucune différence notable n'est observée. La longueur de pénétration du plasma dans l'air reste la même, ainsi que les remarques précédentes sur l'homogénéité du plasma (Figure 85). La répartition entre émission de l'argon (Figure 86) et du diazote (Figure 87) ne subit aucune modification. Le plasma n'est pas modifié par le nouveau design de la ligne de gaz qui permettra l'introduction de liquide jusque dans le plasma.

Pour la suite, nous avons choisi de l'eau ultra pure pour étudier l'effet de l'introduction d'un aérosol sur le plasma.

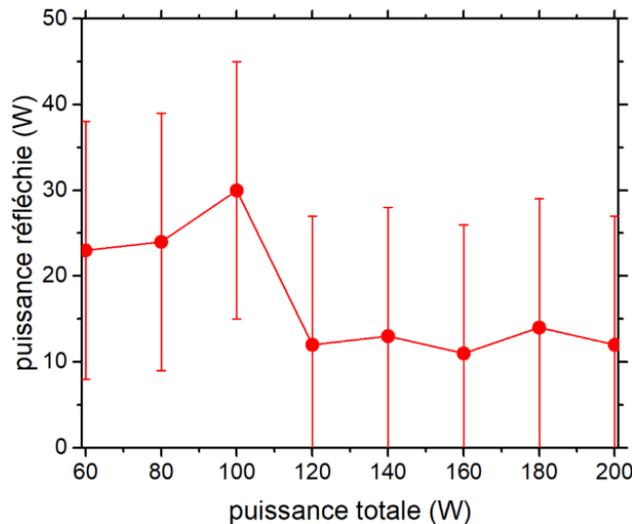


Figure 88. Puissance réfléchie en fonction de la puissance totale pour le plasma seul (noir) et le plasma (débit de gaz = 4,2 l.min⁻¹) + injection d'eau ultra pure (rouge) (débit eau = 0,34 ml.min⁻¹)

Nous avons rencontré deux inconvénients majeurs :

- Lorsque l'aérosol d'eau ultra pure est injecté dans le plasma, nous remarquons un échauffement du tube en quartz et des difficultés à maintenir le plasma pour un débit de gaz de 1,4 l.min⁻¹. Pour éviter d'endommager le diélectrique et être capables de maintenir le plasma pendant plusieurs heures, après avoir effectué une étude paramétrique et quelques tests analytiques, les conditions de génération du plasma sont dans la suite fixées à 100 W et 4,2 l.min⁻¹ pour un débit de liquide fixé à 0,34 ml.min⁻¹.
- L'injection d'un liquide dans le plasma fait apparaître un nouveau problème : la puissance réfléchie. Sans liquide dans le plasma, la puissance réfléchie est nulle. Avec l'aérosol la puissance réfléchie oscille entre 15 W et 45 W (encadrement représenté par les barres d'erreurs sur la Figure 88 pour une puissance totale de 100 W (Figure 88). La puissance réfléchie est directement relevée sur l'affichage du générateur et varie continuellement. Malgré les variations et le manque de précision, nous estimons qu'elle diminue quand la puissance totale augmente (Figure 88).

A la vue de la faible variation des propriétés calculées en fonction de la puissance (IV.2.), et de la difficulté à déterminer la puissance réfléchie en présence d'aérosol, nous avons choisi de comparer le plasma avec et sans aérosol pour une consigne de puissance totale délivrée par le générateur de 100 W. Toutes les valeurs de puissance évoquées dans la suite de cette partie sont des valeurs de puissance totale.

IV.3.b. Répartition des espèces excitées

Commençons par la forme du plasma et la répartition des espèces excitées Figure 89. Le plasma ne sort plus du tube en quartz et se réduit à un filament qui semble immobile. Les espèces de l'air sont toujours excitées autour du ou des filaments de plasma.

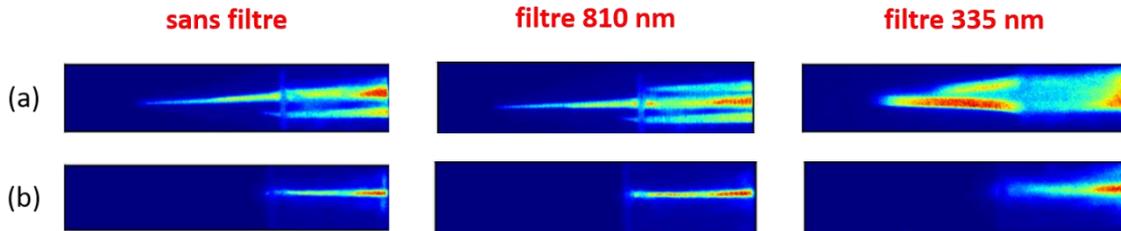


Figure 89. Images iCCD du plasma sans aérosol (a) et avec aérosol (b) pour 100 W et 4,2 l.min⁻¹

Dans le but de s'affranchir des problèmes de régime filamentaire et de pouvoir comparer les mesures entre elles sans se préoccuper de la position des filaments de plasma dans le tube en quartz, un collimateur est utilisé pour les diagnostics optiques. Il intègre les rayons lumineux ayant une direction de propagation parallèle à son axe, et qui sont contenus dans un cylindre de diamètre réglable et de hauteur infinie dans la direction de propagation de la lumière.

Dans ce cas nous réglons le diamètre à 4 mm de façon à intégrer toutes les émissions le long du diamètre du tube en quartz. Nous positionnons l'axe du collimateur à la position $x = 4 \text{ mm}$ et $y = 0 \text{ mm}$.

Ensuite les intensités d'émissions d'espèces caractéristiques du plasma avec et sans aérosol ont été comparées Figure 90 en fonction de la puissance.

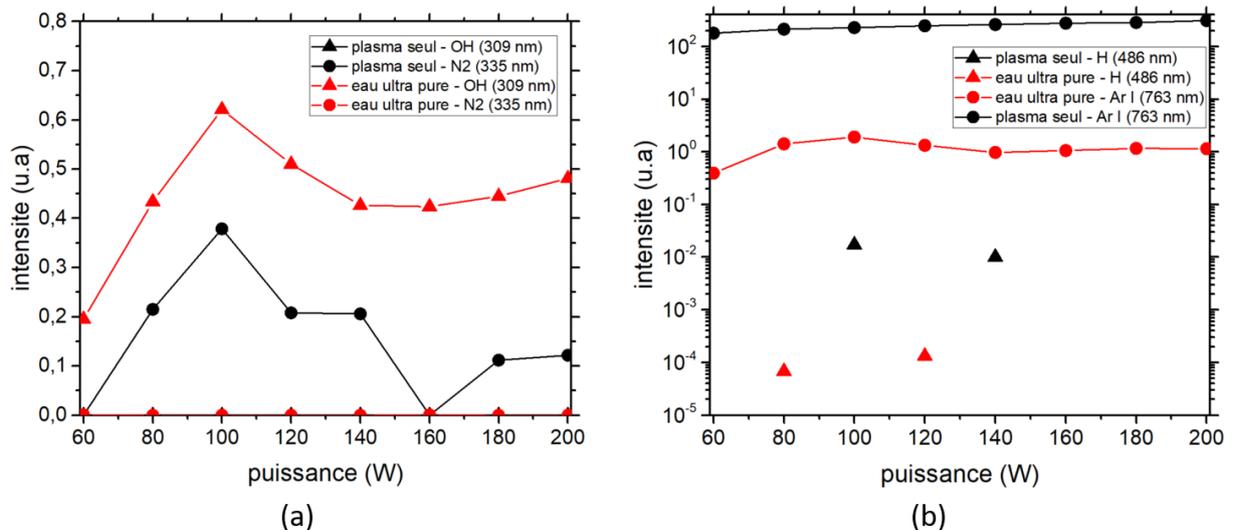


Figure 90. Comparaison des émissions (a) : d'OH (triangle) et N₂ (rond) ; (b) : de l'Ar (rond) et H_β (triangle) ; pour le plasma seul (noir) et le plasma avec un aérosol d'eau ultra pure (rouge) en fonctions de la puissance totale

L'excitation de OH est plus importante quand l'eau se trouve à l'intérieur du plasma (Figure 90 (a)), alors que les émissions de diazote diminuent quand l'aérosol est dans le plasma. L'argon dans les conditions d'un plasma seul (Figure 90 (b)) voit son intensité écraser toutes les autres. En effet dans ce cas l'intensité de la raie de l'argon neutre à 763,5 nm augmente linéairement de 175 u.a à 310 u.a entre 60 W et 200 W, soit une intensité environ cent fois plus élevée que les autres émissions présentées sur la Figure 90. Celle de H_β est dans les deux cas noyée dans le bruit de fond. Les points manquants correspondent au point d'intensité négative après correction et ramenées à zéro, qui ne peuvent pas être visible à cause de l'échelle logarithmique.

Notons quand même qu'ici nous intégrons la lumière sur la totalité du rayon interne du tube en quartz. En considérant la forme du plasma Figure 89, ce dernier occupe un plus grand volume sans aérosol. Le collimateur voit un volume de plasma plus important, ce qui peut expliquer en partie les différences observées sur la Figure 90.

Contrairement à ce que nous avons observé dans le cas sans aérosol (variation linéaire de l'intensité des émissions de l'argon avec la puissance), quand un aérosol est introduit, l'argon atteint son maximum d'émission à 100 W puis diminue pour rester constant à partir de 140 W (Figure 90 (b)). Or sur la Figure 88, à la consigne de 100 W correspond aussi un maximum de puissance réfléchi (la puissance injectée dans le plasma est donc minimale). Ce résultat montre que globalement les émissions d'argon sont désactivées (quenching) par l'eau, et ceci d'autant plus que la puissance augmente.

La Figure 91 confirme la désactivation des émissions d'argon entre 440 nm et 560 nm en présence d'aérosol. Seule la raie H_β est correctement définie, les émissions d'argon sont noyées dans le bruit de la ligne de fond. Par conséquent la température d'excitation ne peut pas être calculée.

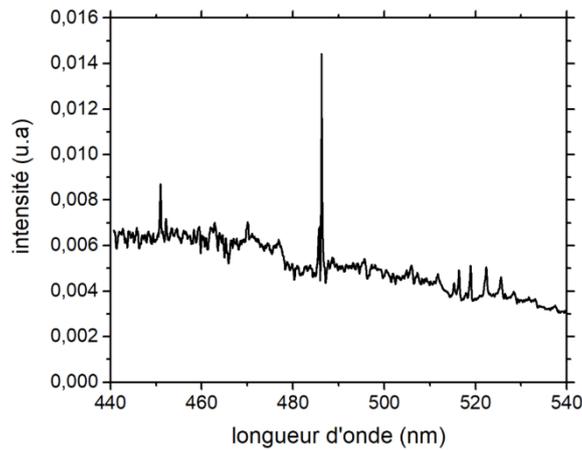


Figure 91. Spectre optique du plasma avec l'injection de l'aérosol pour 100 W et 4,2 l.min⁻¹ pour $x = 4$ mm

IV.3.c. Espèces ionisées

Concernant les ions créés à la suite de l'injection de l'eau sous forme d'aérosol dans le plasma (Figure 92) l'apparition du pic à 23 m/z et l'augmentation du fond spectral sont notables. L'ion sodium (23 m/z) provient de la filtration de l'eau (III.3.b.i).

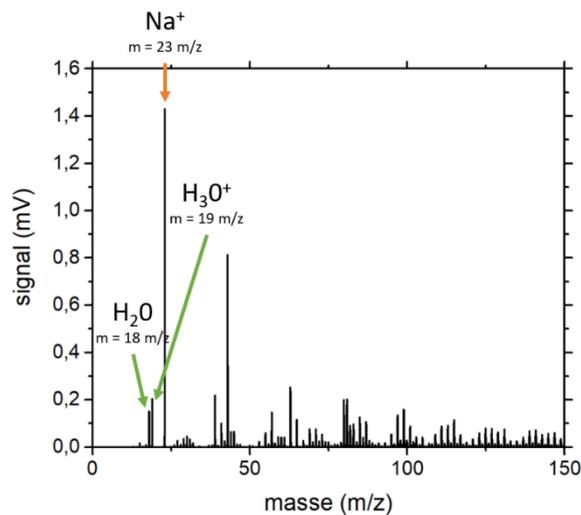


Figure 92. Spectre de masse en présence d'aérosol (eau ultra pure) après ionisation par la source plasma

Un paramètre non visible sur la Figure 55 et la Figure 92 est le nombre d'ions par extraction mesuré sur tout le spectre de masse par le TOF-MS. Celui-ci correspond à la quantité d'ion que mesure le MCP pour chaque impulsion électrique que donne le modulateur (III.1.d) pour toutes les masses qui apparaissent sur le spectre de masse. Lors d'une même acquisition le spectromètre de masse mesure 17 ions par extraction pour le plasma seul (Figure 55), ce nombre passe à 24 en présence d'aérosol. Cela explique en partie l'augmentation du fond spectral sur le spectre de masse de la Figure 92 comparé à celui de la Figure 55.

IV.3.d. Calcul de la température du plasma et de la densité électronique

Dans le cadre de l'acquisition de la raie d'argon 751,4 nm et d'hydrogène 486,1 nm pour le calcul de la température du gaz et de la densité électronique par élargissement de raie, le collimateur ne peut pas être utilisé (projection directe sur la fente du monochromateur (III.2.d.vii)). De la même façon que pour les résultats Figure 81 la zone Δy (31 pixels) est centrée sur l'axe $y = -1,5 \text{ mm}$, zone où le plasma reste immobile (Figure 89).

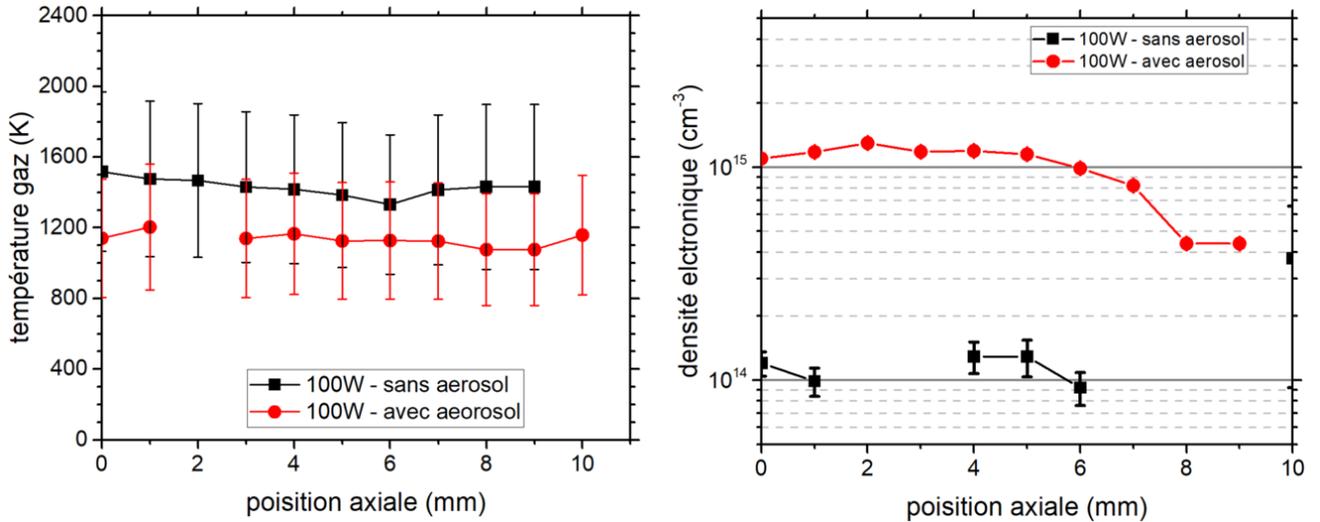


Figure 93. Comparaison température plasma et densité électronique pour 100 W et 4,2 l.min⁻¹ le long de l'axe plasma pour un plasma seul (noir) et avec aérosol (rouge) sur l'axe $y = -1,5 \text{ mm}$

Dans les conditions 100 W et 4,2 l.min⁻¹ l'eau ultra pure provoque une diminution de la température du plasma et une augmentation de la densité électronique (Figure 93).

A la position $x = 4 \text{ mm}$ l'injection d'aérosol fait diminuer la température de $1400 \pm 330 \text{ K}$ à $1200 \pm 430 \text{ K}$, et augmenter la densité électronique de $1.10^{14} \pm 6.10^{13} \text{ cm}^{-3}$ à $1.10^{15} \pm 2.10^{14} \text{ cm}^{-3}$. L'augmentation de la densité électronique (eq. 9) provoque une diminution de la pénétration de l'onde micro-onde dans le volume du plasma, ce qui peut expliquer l'augmentation de la puissance réfléchie.

V. Tests analytiques préliminaires (S-wave-TOF-MS)

La chimie analytique est un domaine de la chimie qui se concentre sur l'identification de la composition d'un échantillon liquide, gazeux ou solide. Les domaines d'applications sont très vastes. Ils incluent notamment l'environnement, la pharmacutique et la santé. Une grande diversité de techniques est donc utilisée pour répondre à tous les besoins, et ce d'autant plus que les préoccupations des populations et les normes associées engendrent la recherche de quantités de plus en plus faibles. De manière générale, les plasmas sont des bons candidats pour une excitation et une identification par longueur d'onde ou pour une ionisation et une identification par leur rapport masse sur charge. Dans ce travail nous nous concentrons sur une détection par spectrométrie de masse grâce au TOF-MS. Ce dernier nous permet d'identifier des ions (ionisées positivement ou négativement) en fonction du rapport ($\frac{m}{z}$).

V.1. Dopage d'une solution d'acide nitrique

Nos échantillons sont obtenus par dilution en série à l'aide d'un solvant d'eau ultra pure comprenant 0,4 % d'acide nitrique (HNO₃), dont le spectre après ionisation par la source plasma est présenté Figure 94 et comparé avec celui de l'eau ultra pure seule.

V.1.a. *Solvant seul*

Les spectres de masse de l'analyse de l'eau ultra pure et de la solution d'acide nitrique 0,4 % présentent les mêmes pics, mais l'intensité de ceux-ci augmente de façon significative en présence d'acide. C'est la conséquence de l'augmentation du nombre d'ions total lors de l'acquisition des spectres, nombre qui passe de 13 ions dans le cas de l'eau ultra pure à 30 ions quand 0,4 % d'acide nitrique est ajouté. La présence d'acide nitrique permet d'augmenter le signal des éléments qui possèdent une énergie d'ionisation inférieure à 7,5 eV. Alors que les éléments avec une énergie d'ionisation supérieure à 7,5 eV ont l'intensité de leur signal de détection qui décroît [87]. D'après M. Grotti et J.L. Todolí [87] la dissociation de l'acide dans le plasma suit la réaction suivante :



La dissociation des molécules azotées (ex : NO et N₂) devient alors un processus important dans le plasma. La dissociation de NO nécessite un apport en énergie de 7 eV, et pour N₂ un apport de 9,8 eV. Les collisions mettant en jeu de telles énergies se concentrent sur la dissociation des molécules, plutôt que sur l'ionisation de l'analyte. L'influence de l'acide dépend de la

quantité présente, mais aussi de tous les paramètres du système d'analyse (débit de l'aérosol, différents réglages du spectromètre de masse, paramètres du plasma).

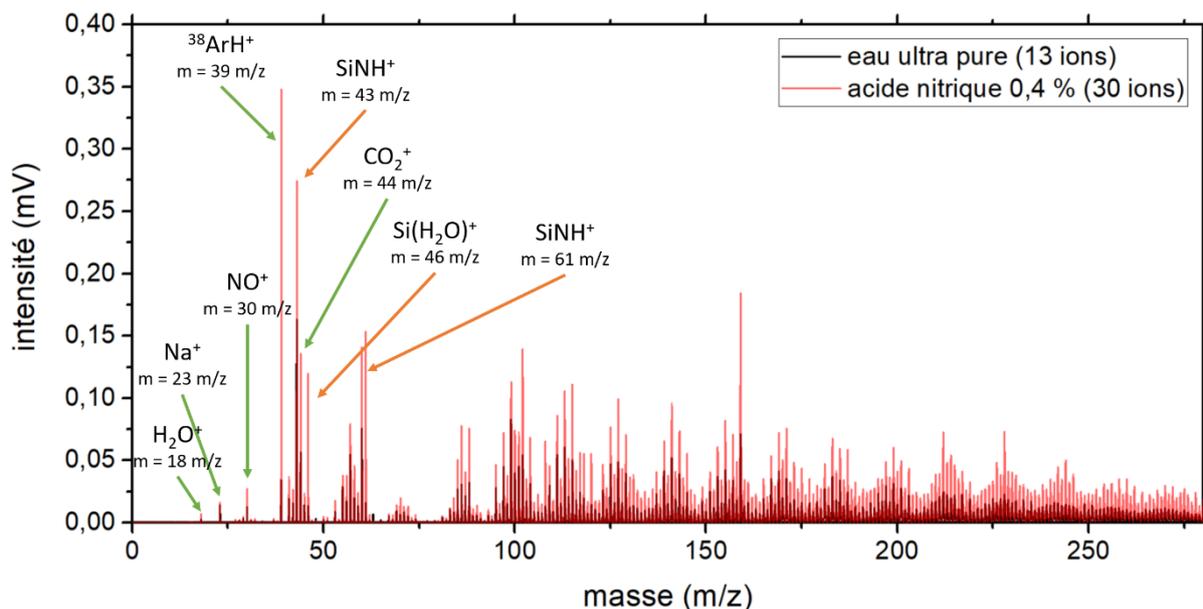


Figure 94. Spectres de masse d'une solution d'acide nitrique à 0,4 % et d'une solution d'eau ultra pure après ionisation par la source plasma

La composition chimique des pics sur la Figure 94 a été réalisée à l'aide de l'article de S.H. Tan et G. Horlick [88], ainsi que de celui de S.H. Nam, H. Chung, J.J Kim, T.I Lee [89]. Cependant, ces auteurs n'identifient aucun pic aux masses 46 m/z et 61 m/z. Nous les attribuons à des traces de quartz (SiO_2). En effet l'usure du tube est visible à l'œil nu.

Dans la suite de cette partie la solution d'acide nitrique est dopée par des éléments tels que le cuivre, le plomb, le strontium, le rubidium, le fer ou le zinc. Les spectres de masse sont comparés à celui de la Figure 94 pour identifier la signature du dopant et une courbe de calibration est ensuite présentée.

Pour ces tests analytiques préliminaires nous avons sélectionné six éléments (Tableau 9). Ces éléments ont des couches de valence et des énergies de première ionisation ($E_{i,1}$) différentes. Par exemple le cuivre neutre (Cu I) dont la couche externe est une orbitale s incomplète donne un ion cuivre (Cu II) stable. Alors que le fer neutre (Fe I) a son orbitale s complète. L'ion Fe II est donc instable et il cherche absolument à compléter son orbitale s par une liaison avec un ion négatif ou en se recombinant avec un électron. Ainsi nous nous attendons à détecter les éléments Fe I, Zn I, Pb I et Sr I grâce à leur ions atomiques doublement chargés pour lesquels l'énergie à fournir $E_{i,2}$ est donnée dans le Tableau 9.

Tableau 9. Eléments sélectionnés pour évaluer le potentiel analytique de la S-wave

<u>Elément</u>	<u>Numéro atomique</u>	<u>Couche de valence</u>	<u>E_{i,1} (eV)</u>	<u>E_{i,2} (eV)</u>
Cu	29	3d ¹⁰ 4s ¹	7,7	20,3
Pb	82	6s ² 6p ²	7,4	15,0
Rb	37	4p ⁶ 5s ¹	4,2	27,3
Sr	38	4p ⁶ 5s ²	5,7	11,0
Zn	30	3d ¹⁰ 4s ²	9,4	18,0
Fe	26	3d ⁶ 4s ²	7,9	16,2

Pour évaluer la sélectivité des pics détectés à des masses différentes de celles du Tableau 10, nous utilisons les rapports isotopiques. Le Tableau 10 rassemble les isotopes majoritaires détectables. Les rapports isotopiques présentés correspondent au rapport de l'abondance isotopique de l'élément le plus léger sur les isotopes de masse supérieure. Les valeurs théoriques des rapports isotopiques présentées dans le Tableau 10 sont comparées aux valeurs expérimentales. Si les deux rapports (théorique et expérimental) coïncident alors nous avons la confirmation que la masse que nous avons sélectionnée correspond à l'élément recherché.

Tableau 10. Isotopes des éléments étudiés dans ce travail

<u>Elément</u>	<u>Isotope</u>	<u>Abondance isotopique (%)</u>	<u>Rapport isotopique</u>
Cu	⁶³ Cu	69,17	
	⁶⁵ Cu	30,83	2,24
Pb	²⁰⁶ Pb	24,10	
	²⁰⁷ Pb	22,10	1,09
	²⁰⁸ Pb	52,40	0,46
Rb	⁸⁵ Rb	72,17	
	⁸⁷ Rb	27,83	2,59

Sr	^{86}Sr	9,86	
	^{87}Sr	7,00	1,41
	^{88}Sr	82,58	0,12
Zn	^{64}Zn	48,20	
	^{66}Zn	28,00	1,72
	^{68}Zn	19,00	2,54
Fe	^{54}Fe	5,85	
	^{56}Fe	91,72	0,064

Dans cette partie un intérêt particulier est donné à l'identification des pics correspondant aux éléments analysés, à la stabilité du signal de détection, et à la reproductibilité de nos mesures. Nous reviendrons sur la composition chimique des pics détectés à la fin de cette partie dans la limite de nos moyens technologiques et de nos connaissances.

V.1.b. Cuivre

Le spectre de masse typique d'une analyse d'un aérosol dopé avec du cuivre par notre système S-wave-TOF-MS est donné Figure 95 (spectre rouge). En le comparant avec le spectre du blanc (Figure 95 spectre noir) nous remarquons la signature du cuivre aux masses 63 m/z, 80 m/z, 97 m/z et 142 m/z. Les pics cités correspondent à l'isotope le plus abondant.

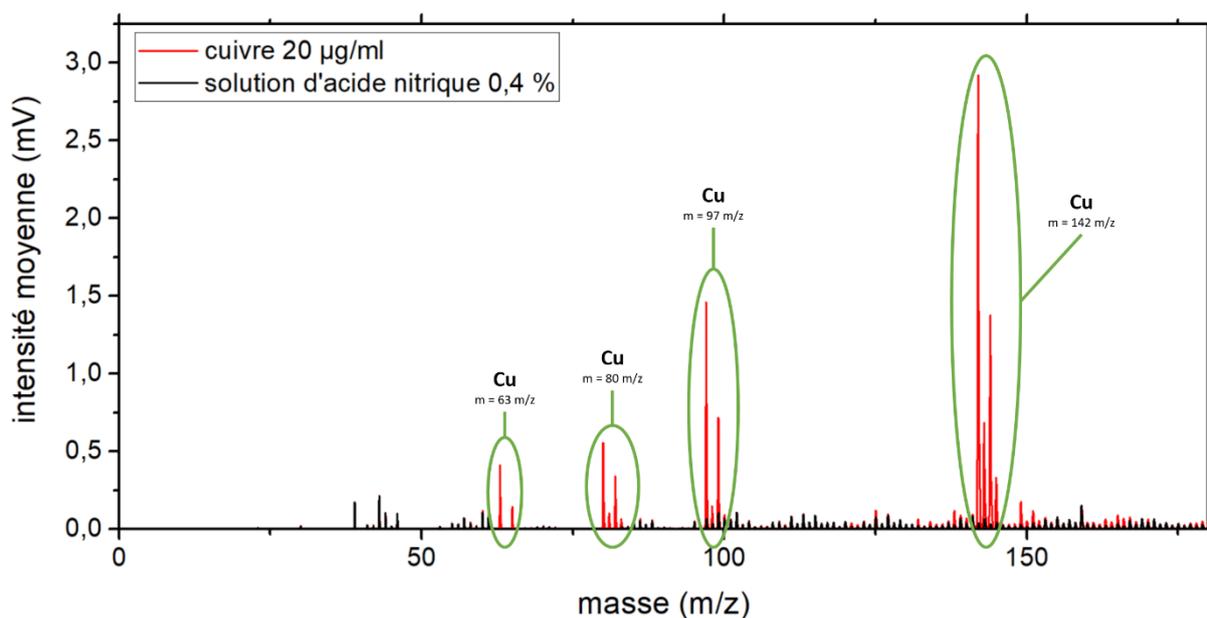


Figure 95. Spectre de masse du blanc (solution d'acide nitrique (0,4 %)) en noir et de la solution de cuivre de concentration $20 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ en rouge

Nous remarquons le schéma typique du cuivre aux masses 63 m/z et 65 m/z . En étudiant la variation de ces pics en fonction du temps lors de l'analyse de solutions de cuivre de différentes concentrations croissantes (Figure 96), nous remarquons que les pics de masse 63 m/z et 65 m/z augmentent quand une solution de cuivre est introduite dans le plasma.

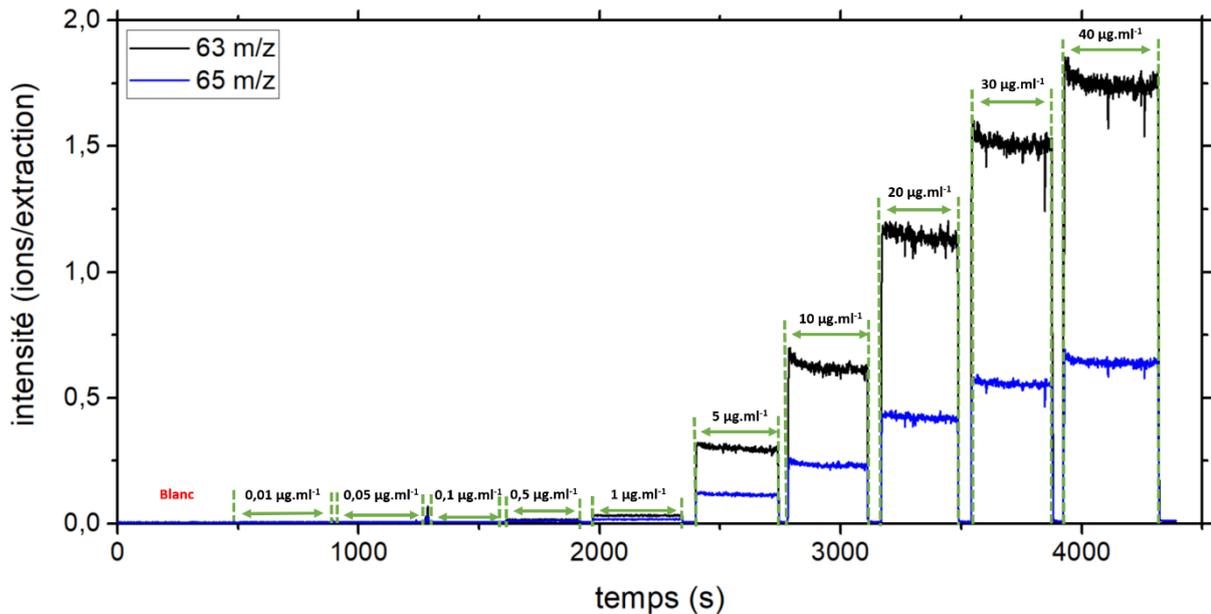


Figure 96. Exemple de l'évolution en fonction du temps de l'intensité des pics de masse 63 m/z et 65 m/z pendant l'analyse de solution de cuivre de différente concentration lors d'une analyse

Pour confirmer la présence de cuivre nous calculons les rapports des intensités présentées sur la Figure 96, puis nous les comparons aux valeurs théoriques des rapports isotopiques (Tableau 10). Le rapport $\frac{63 \text{ m/z}}{65 \text{ m/z}}$ calculé ne correspond pas à la valeur théorique attendu (Figure 97). Cela montre que la composition chimique de ces pics ne correspond pas uniquement au cuivre présent dans la solution ionisée dans le plasma. On peut notamment penser au groupement $\text{Ar}(\text{Na}^+)$, mais il est difficile d'identifier avec certitude la composition chimique de ces pics.

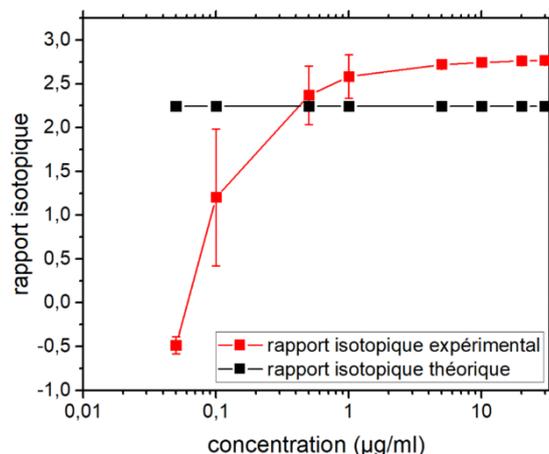


Figure 97. Comparaison de la moyenne des rapports isotopiques $\frac{63 m/z}{65 m/z}$ des trois analyses des solutions de cuivre en rouge, et de la valeur théorique en noir pour un temps d'extraction de 1 s

Pour connaître la LOD du cuivre, nous cherchons les pics dont les rapports des intensités sont le plus proche de la valeur théorique, avec une intensité maximale pour obtenir une sensibilité élevée. Nous avons alors choisi de tracer la courbe de calibration du cuivre à partir de la masse 142 m/z. En effet le rapport des intensités $\frac{142 m/z}{144 m/z}$ est proche de la valeur théorique (Figure 98), ce qui montre que ces deux pics correspondent bien au cuivre.

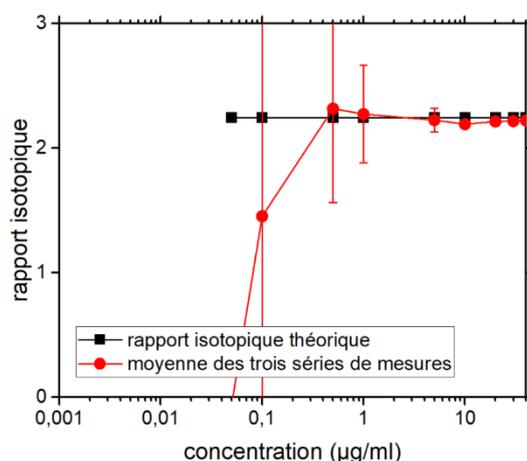


Figure 98. Comparaison de la moyenne des rapports isotopiques $\frac{142 m/z}{144 m/z}$ des trois analyses des solutions de cuivre en rouge, et de la valeur théorique en noir pour un temps d'extraction de 1 s

Les barres d'erreurs sur la Figure 98, obtenues en calculant l'écart type pour trois séries de mesures, sont importantes pour les concentrations les plus faibles puis indiscernables pour les concentrations plus importantes. Les valeurs d'écart types les plus grandes retrouvées sur la Figure 98 sont associées aux concentrations hors de la plage dynamique de la courbe de calibration (Figure 99). Le premier point sur la plage dynamique est $0,5 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$, le rapport des

intensités pour les points de concentration inférieure présente un écart supérieur à 54 % de la valeur théorique. Alors que les points de concentrations supérieures ne dépassent pas 3 %.

La même remarque est faite pour l'intensité moyenne (Figure 99) lors des trois séries de mesures différentes. La RSD (Relative Standard Deviation) des points de concentrations $0,05 \mu\text{g.ml}^{-1}$ et $0,1 \mu\text{g.ml}^{-1}$ est respectivement 218 % et 238 %, alors que cette valeur est au maximum 40 % sur la plage dynamique. Hormis les points de concentrations $0,05 \mu\text{g.ml}^{-1}$ et $0,1 \mu\text{g.ml}^{-1}$ la RSD est comprise entre 10 % et 40 %, et diminue quand la concentration en cuivre augmente.

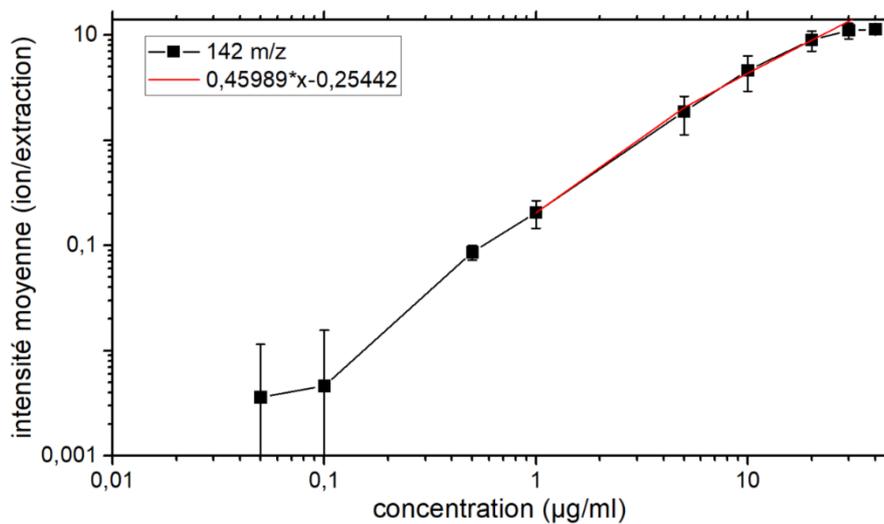


Figure 99. Courbe de calibration de la masse 142 m/z après trois séries de mesures pour un temps d'extraction de 1 s

L'ajustement de la plage dynamique $[0,5 ; 20] \mu\text{g.ml}^{-1}$ de la courbe de la Figure 99 donne une droite ($R^2 = 0,996$) d'équation : $0,45989 \times x - 0,25442$. Cette équation donne des valeurs d'intensités négatives pour des concentrations inférieures à $0,55 \mu\text{g.ml}^{-1}$ (Figure 100), c'est pour cela que la courbe théorique (en rouge sur la Figure 99) est coupée pour des concentrations inférieures (échelle logarithmique).

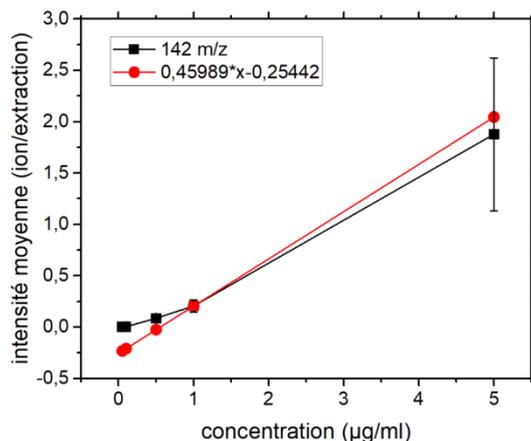


Figure 100. Courbe de calibration de la masse 142 m/z après trois séries de mesures pour un temps d'extraction de 1 s échelle linéaire entre [0 ; 5] µg.ml⁻¹

La sensibilité de notre méthode pour la masse 142 m/z est donc $0,4599 \pm 0,0166 \text{ ion} \cdot (\text{extraction} \cdot \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1})^{-1}$. La valeur moyenne du blanc lors des trois séries de mesures est de $0,0055 \pm 0,0046 \text{ ions} \cdot \text{extraction}^{-1}$. Cette grandeur varie beaucoup par rapport à la valeur moyenne de l'intensité du fond spectral $0,17091 \pm 0,03179 \text{ ions} \cdot \text{extraction}^{-1}$.

Nous pouvons maintenant calculer la limite de détection du cuivre :

$$LOD_{Cu} = \frac{3 \times 5,5 \times 10^{-3}}{0,45989} = 0,036 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1} \quad 41$$

La limite de détection est donc $3,6 \cdot 10^{-2} \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$, mais comme nous l'avons vu précédemment, l'équation de la droite de calibration donne une concentration minimale quantifiable de $0,55 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$. Cette différence est due à une interférence du pic de masse 142 m/z engendrée par la présence d'un perturbateur dans la solution d'acide nitrique 0,4 %. Présent au début de la préparation des échantillons dans l'eau ultra pure ou l'acide nitrique, ou introduit par une erreur de manipulation lors de la préparation des échantillons. A ce stade il est difficile de connaître la source de cette perturbation.

V.1.c. Plomb

Ensuite notre intérêt s'est porté sur la détection de l'élément de plomb. Sur les spectres de masse (Figure 101) les intensités des pics 268 m/z, 269 m/z et 270 m/z semblent représenter la présence naturelle des isotopes du plomb (Tableau 10).

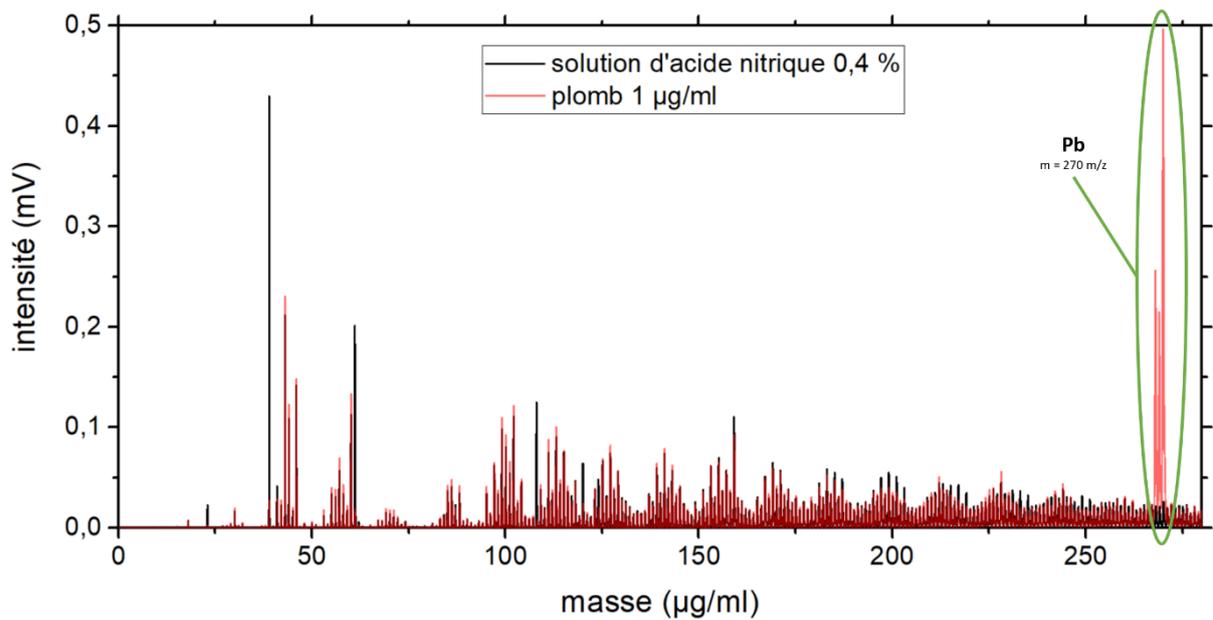


Figure 101. Spectre de masse du blanc (solution d'acide nitrique (0,4 %)) en noir et de la solution de plomb de concentration $1 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ en rouge

Le calcul des rapports d'intensités $\frac{268 \text{ m/z}}{269 \text{ m/z}}$ et $\frac{268 \text{ m/z}}{270 \text{ m/z}}$ (Figure 102) confirme la présence de plomb aux masses 268 m/z, 269 m/z et 270 m/z.

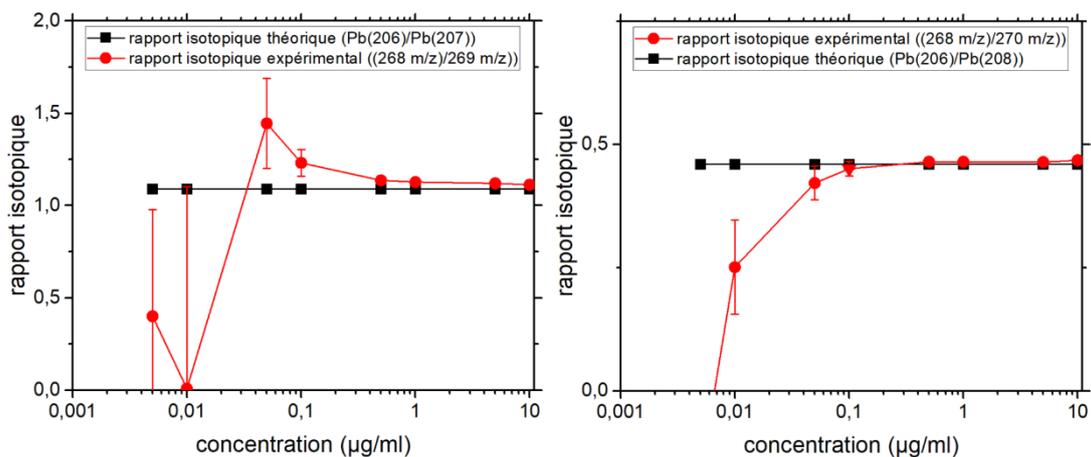


Figure 102. Comparaison de la moyenne des rapports isotopiques $\frac{268 \text{ m/z}}{269 \text{ m/z}}$ et $\frac{268 \text{ m/z}}{270 \text{ m/z}}$ des trois analyses des solutions de strontium en rouge, et de la valeur théorique en noir pour un temps d'extraction de 1 s

La faible présence des isotopes ^{206}Pb et ^{207}Pb ne nous permet pas d'obtenir un rapport des intensités satisfaisant pour des concentrations inférieures à $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$. Le pic de masse 270 m/z, correspondant à l'isotope ^{208}Pb , est lui visible pour des concentrations inférieures. Sa courbe de calibration (Figure 103) montre une plage dynamique de $[0,01 ; 5] \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$. L'équation de la droite est alors de $0,7911 \times x - 0,0029$ avec un R^2 de 0,995. La valeur moyenne du blanc des trois séries de mesures est $0,00186 \pm 0,00195 \text{ ions}\cdot\text{extraction}^{-1}$ pour une

valeur d'intensité du fond spectral de $0,08586 \pm 0,0106$ ions.extraction⁻¹. Avec une sensibilité de $0,7911 \pm 0,0098$ ion.(extraction. $\mu\text{g.ml}^{-1}$)⁻¹, nous obtenons alors une LOD de 7 ng.ml^{-1} . L'équation de la droite donne une concentration minimale pour obtenir un signal positif quantifiable de 4 ng.ml^{-1} .

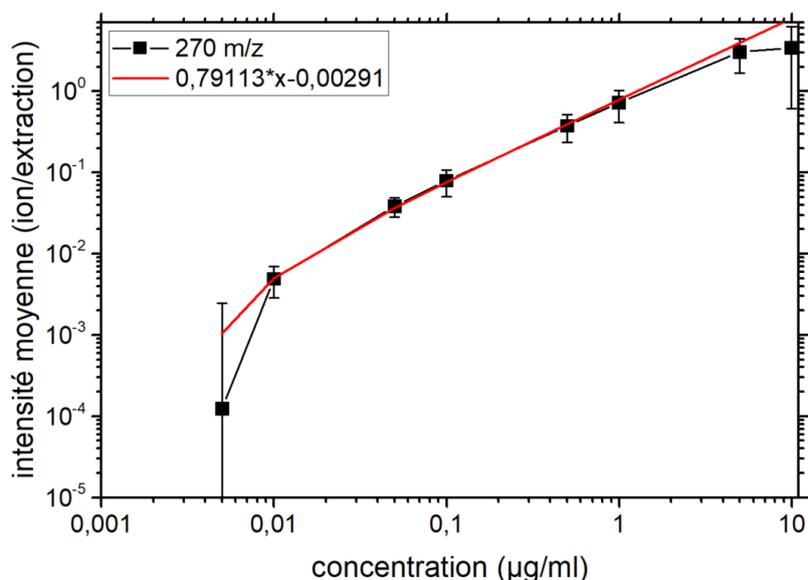


Figure 103. Courbe de calibration de la masse 270 m/z après trois séries de mesures pour un temps d'extraction de 1 s

Dans le cas du plomb nous remarquons un écart type élevée concernant la valeur moyenne du blanc et de l'intensité du fond. Si on s'intéresse aux valeurs de blanc des trois séries de mesures (Tableau 11), la valeur obtenue lors de la deuxième série semble surestimée.

Tableau 11. Valeur de l'intensité du fond et du blanc du pic de masse 270 m/z lors des trois séries de mesure

Série	1	2	3
Intensité fond	0,07567	0,0851	0,09682
Blanc	7,24142E-4	0,0041	7,41967E-4

Il en est de même pour la variation du signal lors de l'analyse des solutions de plomb (Figure 104). Lorsque les courbes de calibrations des trois séries sont comparées, l'intensité moyenne du signal lors de la deuxième série (Figure 104, courbe noire) est inférieure à la moyenne des intensités des séries 1 et 2 (Figure 104, courbe rouge). L'écart type de cette dernière est suffisamment faible pour être masqué par les points de la courbe. Cette faible variation est confirmée par la valeur de la RSD des séries (Figure 104). En effet la deuxième série présente

une RSD comprise entre 200 % et 300 %, alors que pour les deux autres séries la RSD maximale est 15 %.

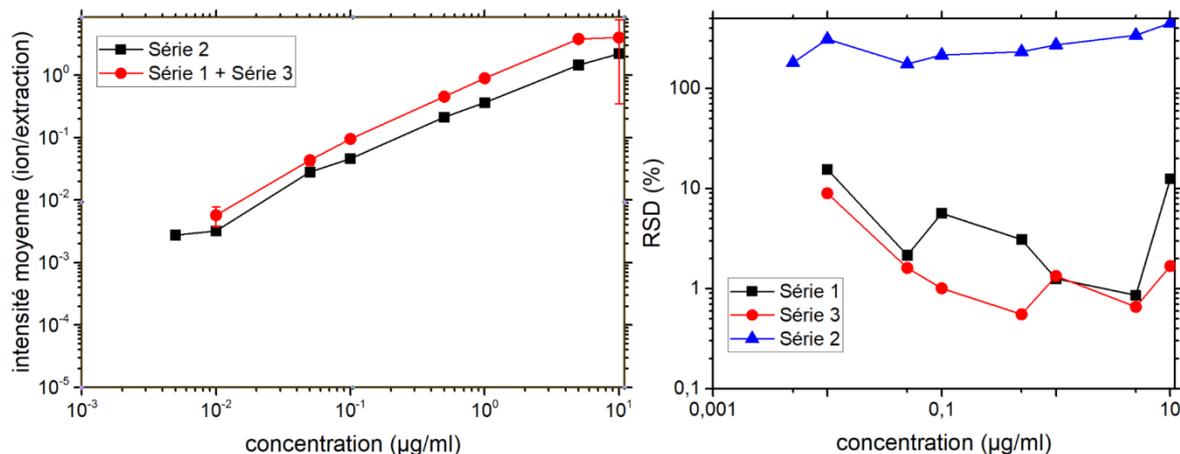


Figure 104. Comparaison des intensités moyennes des série et leur variabilité : à gauche la courbe de calibration de la deuxième série comparée à la moyenne des série 1 et 2 ; à droite la RSD du signal de masse 270 m/z au cours d'un même analyse pour un temps d'extraction de 1 s

V.1.d. Strontium

Le troisième élément étudié et détecté est le strontium. Lors de son analyse le spectre de masse correspondant permet d'observer cet élément aux masses 150 m/z et 168 m/z (Figure 105).

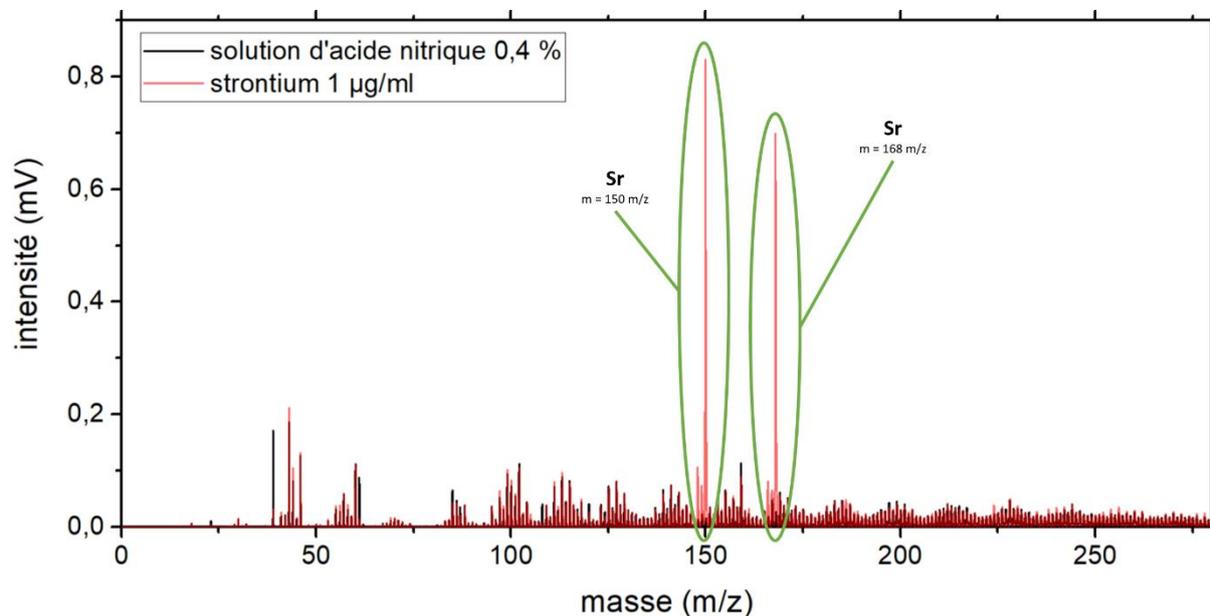


Figure 105. Spectre de masse du blanc (solution d'acide nitrique (0,4 %)) en noir et de la solution de strontium de concentration 1 µg.ml⁻¹ en rouge

Nous avons choisi de tracer la courbe de calibration en considérant le pic 150 m/z. Le rapport d'intensité $\frac{148\text{ m/z}}{150\text{ m/z}}$ (Figure 106) confirme que les pics identifiés correspondent à la signature du strontium. Le résultat obtenu à partir du rapport d'intensité $\frac{148\text{ m/z}}{149\text{ m/z}}$ amène à la même conclusion.

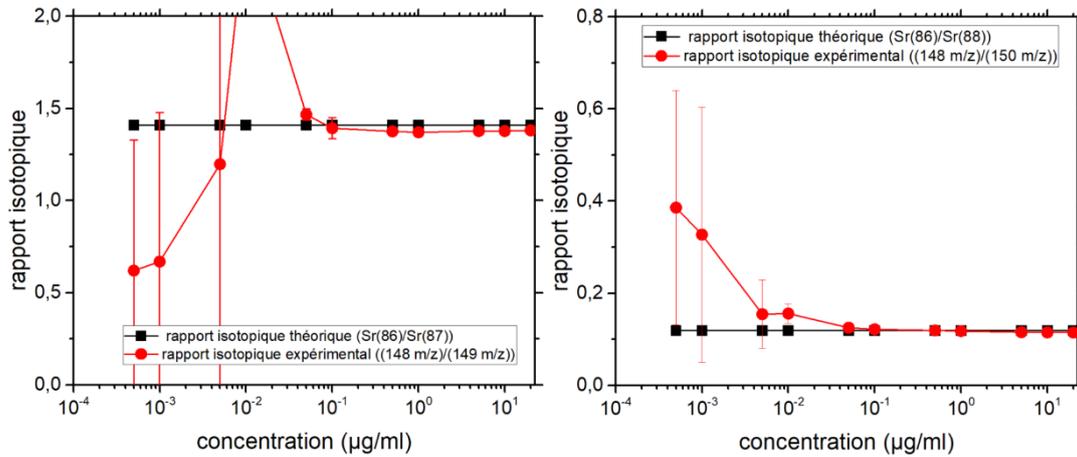


Figure 106. Comparaison de la moyenne des rapports isotopiques $\frac{148\text{ m/z}}{149\text{ m/z}}$ et $\frac{148\text{ m/z}}{150\text{ m/z}}$ des trois analyses des solutions de strontium en rouge, et de la valeur théorique en noir pour un temps d'extraction de 1 s

La courbe de calibration obtenue à partir du pic de masse 150 m/z (Figure 107) présente une plage dynamique entre $5.10^{-3}\text{ }\mu\text{g.ml}^{-1}$ et $1.10^{-1}\text{ }\mu\text{g.ml}^{-1}$, et permet l'obtention de l'équation : $0,6448 \times x + 0,00154$ pour un coefficient de corrélation $R^2 = 0,994$.

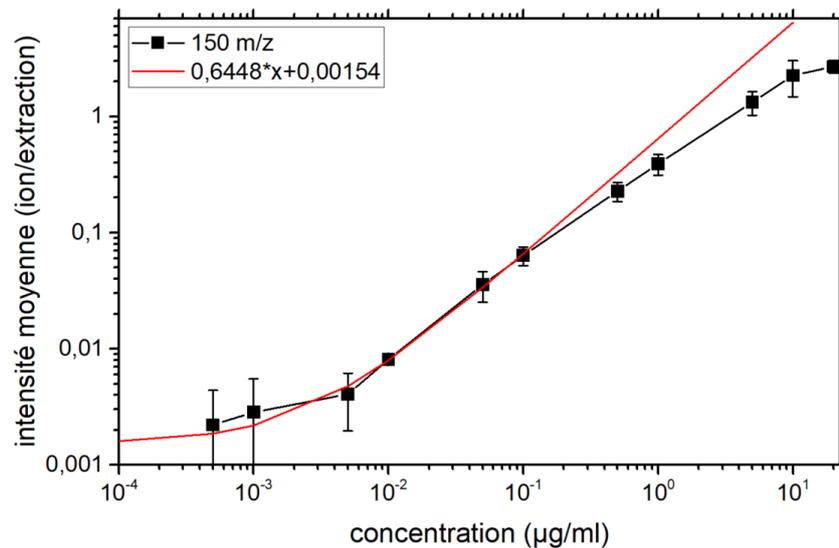


Figure 107. Courbe de calibration de la masse 142 m/z après trois séries de mesures pour un temps d'extraction de 1 s

La sensibilité du pic 150 m/z pour l'élément strontium est de $0,6448 \pm 0,0358\text{ ion.}(extraction.\mu\text{g.ml}^{-1})^{-1}$. La valeur du blanc est de $0,00042 \pm 0,00006\text{ ions.extraction}^{-1}$ pour une intensité du fond spectral de

$0,034 \pm 0,029$ ions.extraction⁻¹. La LOD du strontium est donc de 2 ng.ml⁻¹. Dans le cas du strontium la concentration équivalente au fond (BEC = Background Equivalent Concentration) est de 1,5 ng.ml⁻¹, il n'y a donc pas d'effet de matrice sur la masse 150 m/z.

V.1.e. Le Rubidium

Le dernier élément que nous avons pu détecter est le rubidium (Rb). Il est détecté aux pics 85 m/z et 232 m/z (Figure 108).

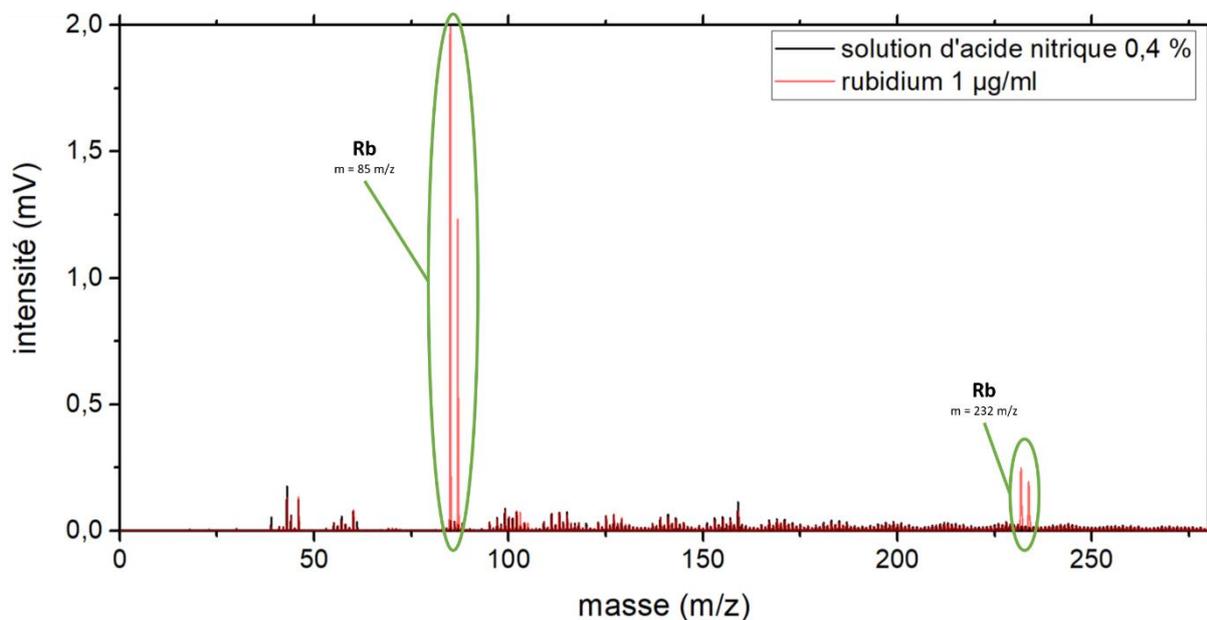


Figure 108. Spectre de masse du blanc (solution d'acide nitrique (0,4 %)) en noir et de la solution de rubidium de concentration 1 µg.ml⁻¹ en rouge

Le rapport d'intensité $\frac{85 \text{ m/z}}{87 \text{ m/z}}$ est inférieur à la valeur théorique. La composition chimique de ce pic n'est donc pas exclusivement liée à la présence de rubidium.

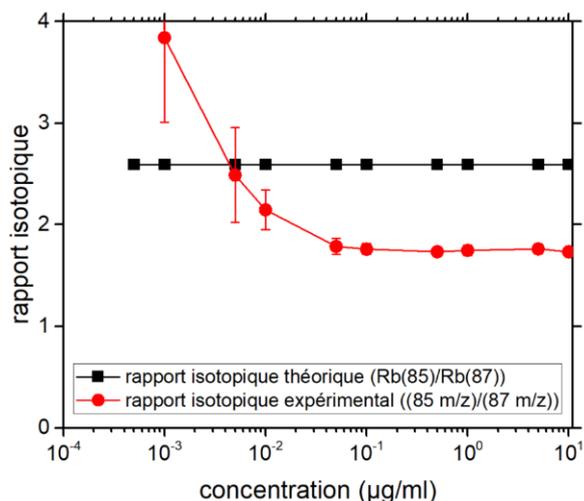


Figure 109. Comparaison de la moyenne du rapport isotopique $\frac{85 \text{ m/z}}{87 \text{ m/z}}$ des trois analyses des solutions de strontium en rouge, et de la valeur théorique en noir pour un temps d'extraction de 1 s

Nous pourrions alors nous intéresser au pic de masse 232 m/z mais le rapport des intensités $\frac{232 \text{ m/z}}{234 \text{ m/z}}$ n'est pas meilleur que le rapport d'intensité $\frac{85 \text{ m/z}}{87 \text{ m/z}}$ (Figure 110). De plus sa courbe de calibration ne présente pas de segment strictement linéaire (Figure 110). Ce pic ne peut donc pas être utilisé pour calculer une limite de détection.

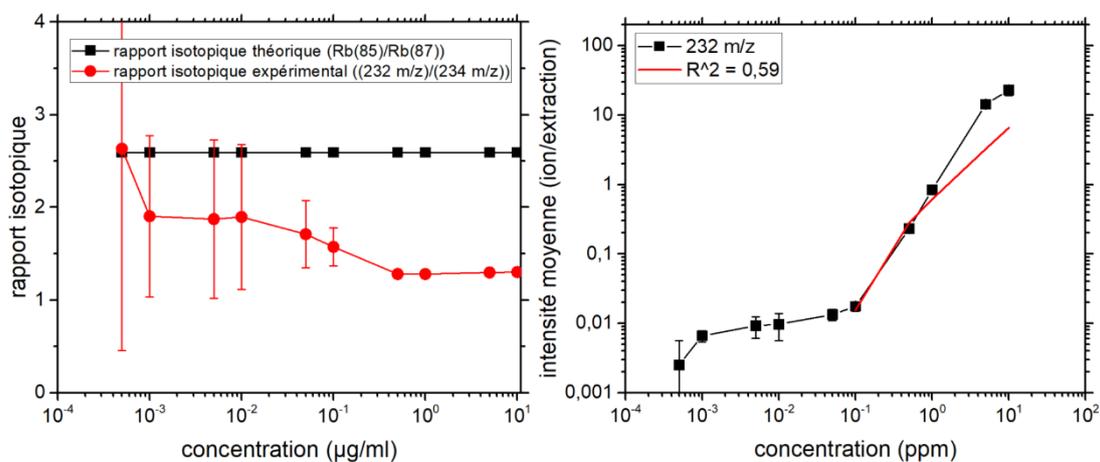


Figure 110. Comparaison de la moyenne du rapport isotopique $\frac{232 \text{ m/z}}{234 \text{ m/z}}$ des trois analyses des solutions de rubidium en rouge, et de la valeur théorique en noir ; et la courbe de calibration du pic de masse 232 m/z après trois séries de mesures pour un temps d'extraction de 1 s

En revanche la courbe de calibration tracée à partir du pic de masse 85 m/z (Figure 111) présente une plage dynamique $[0,02 ; 1] \mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$ d'équation $5,17115 \times x + 0,00429$ avec un $R^2 = 0,995$. Dans le cas de l'analyse de rubidium la sensibilité du pic 85 m/z est de $5,17 \pm 0,17 \text{ ion}.\text{(extraction}.\mu\text{g}.\text{ml}^{-1})^{-1}$ pour une valeur de blanc de $0,00155 \pm 0,00042 \text{ ions}.\text{extraction}^{-1}$ et une intensité du fond spectral de

$0,10987 \pm 0,00042$ ions.extraction⁻¹. La limite de détection du rubidium est $0,9$ ng.ml⁻¹, cependant les interférences et les facteurs expérimentaux donnent une concentration équivalente du fond de $4,3$ µg.ml⁻¹. Ainsi en pratique la présence de rubidium ne pourrait être détectée que si sa concentration est supérieure à $4,3$ µg.ml⁻¹.

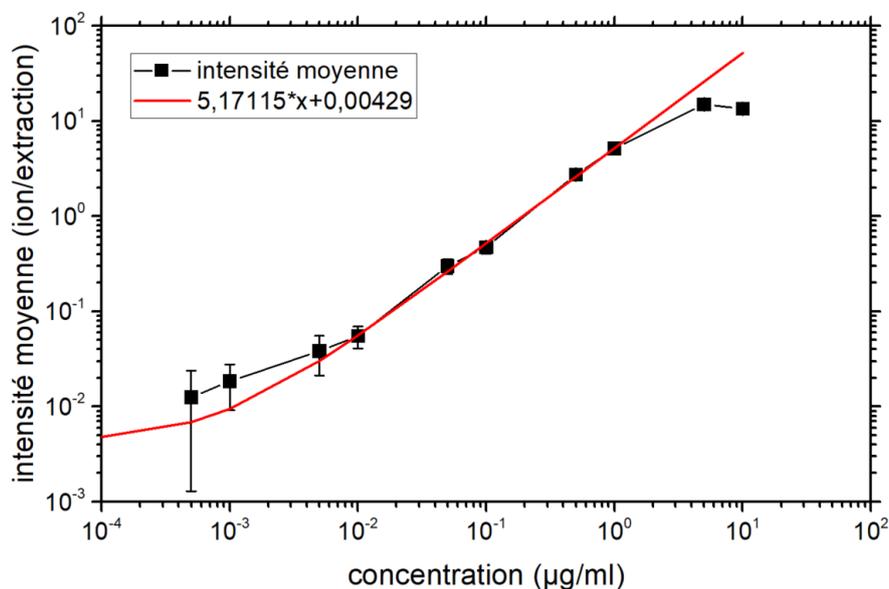


Figure 111. Courbe de calibration de la masse 85 m/z après trois séries de mesures pour un temps d'extraction de 1 s

V.1.f. Les autres éléments (Fe, Zn)

V.1.f.i. Le Fer

Après des tests en mode positif et négatif, le Fer n'a pas pu être détecté, et ce malgré une modification des conditions de puissance et de flux de gaz injecté dans le plasma. Une modification des tensions du TOF-MS ou un changement de solvant semble nécessaire.

V.1.f.ii. Zinc

Le zinc est identifié en mode négatif aux masses 354 m/z, 357 m/z et 359 m/z (Figure 112). Les pics obtenus sont moins bien résolus que sur les spectres obtenus pour les éléments précédents. La masse maximale observée jusqu'à maintenant est de 270 m/z en mode positif dans le cas du plomb. Mode et éléments pour lesquels les réglages du TOF-MS ont été optimisés. Malheureusement ces réglages n'ont pas pu être adaptés au cas du mode négatif pour le zinc. Par conséquent aucune courbe de calibration n'a pu être tracée.

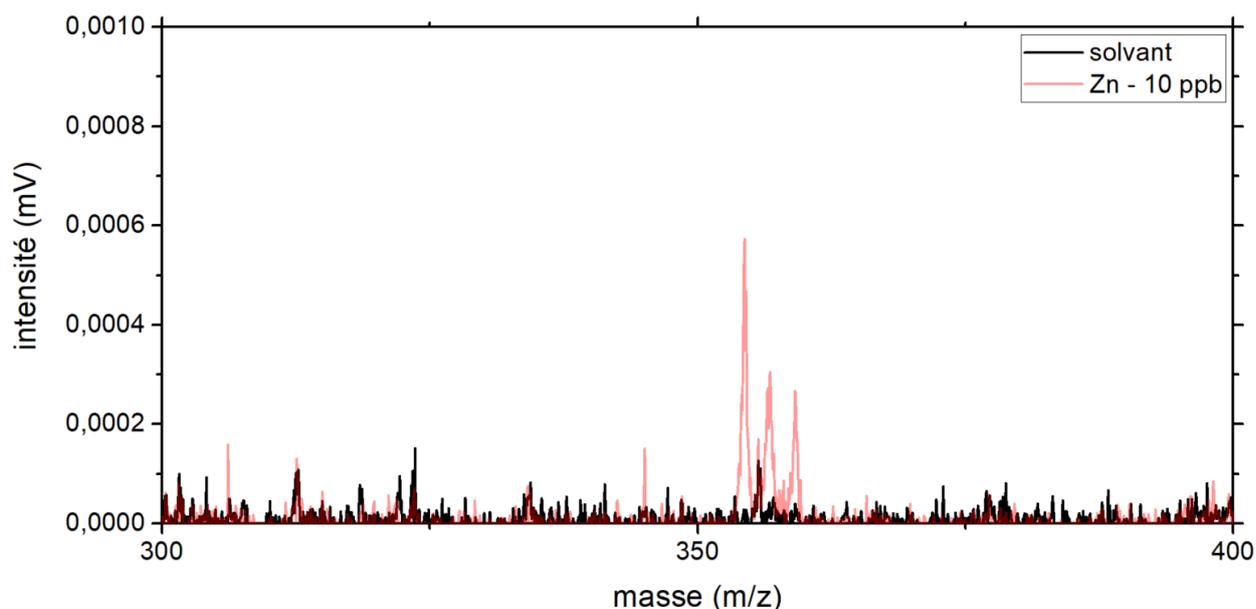


Figure 112. Spectre de masse du solvant (HNO_3 0,4 %) en noir et de l'échantillon de zinc de concentration 10 mg.l^{-1} en rouge

V.1.g. Résumé

Nous avons pu investiguer la détection de cinq éléments, quatre (Cu, Pb, Sr, Rb) permettent une analyse quantitative (Tableau 12), le zinc est détectable en mode négatif, et le fer indétectable dans nos conditions.

Tableau 12. Grandeurs relatives à la calibration du cuivre, plomb, strontium et rubidium

Élément	R^2 droite calibration	Sensibilité ($\text{ion} \cdot (\text{extraction} \cdot \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1})^{-1}$)	BEC ($\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$)	Blanc ($\text{ions} \cdot \text{extraction}^{-1}$)	LOD ($\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$)
Cu	0,996	$0,4599 \pm 0,0166$	0,55	$0,0055 \pm 0,0046$	0,036
Pb	0,995	$0,7911 \pm 0,0098$	$4 \cdot 10^{-3}$	$0,00186 \pm 0,00195$	$7 \cdot 10^{-3}$
Sr	0,994	$0,6448 \pm 0,0358$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$0,00042 \pm 0,00006$	$2 \cdot 10^{-3}$
Rb	0,995	$5,17 \pm 0,17$	$4,3 \cdot 10^{-3}$	$0,00155 \pm 0,00042$	$9 \cdot 10^{-4}$

Le strontium et le rubidium ont des masses comparables mais des énergies d'ionisations différentes, alors que le cuivre et le plomb ont des énergies d'ionisations comparables et des masses différentes. La stabilité et la reproductibilité du signal lors de l'analyse d'un échantillon de même concentration de chacun peuvent être comparées.

Lors d'une même série d'analyse nous avons relevé l'intensité moyenne et l'écart type du segment correspondant à l'analyse de l'échantillon 1 $\mu\text{g.ml}^{-1}$ (Tableau 13).

Tableau 13. Intensité moyenne et son écart type lors d'une analyse d'un échantillon de concentration 1 $\mu\text{g.ml}^{-1}$

Elément	Cu ($E_{i,1} = 7,7 \text{ eV}$)	Pb ($E_{i,1} = 7,4 \text{ eV}$)	Sr ($E_{i,1} = 5,7 \text{ eV}$)	Rb ($E_{i,1} = 4,2 \text{ eV}$)
Intensité moyenne ($\text{ion.extraction}^{-1}$)	0,15119 $\pm 0,00369$	0,92356 $\pm 0,01236$	0,30099 $\pm 0,00486$	5,10121 $\pm 0,04727$

En comparant la RSD calculée à partir du Tableau 13 (Figure 113), l'élément possédant l'énergie d'ionisation la plus élevée est celui dont la RSD est la plus élevée. Pourtant l'énergie d'ionisation de l'élément précédent (plomb) n'est inférieure que de seulement 0,3 eV.

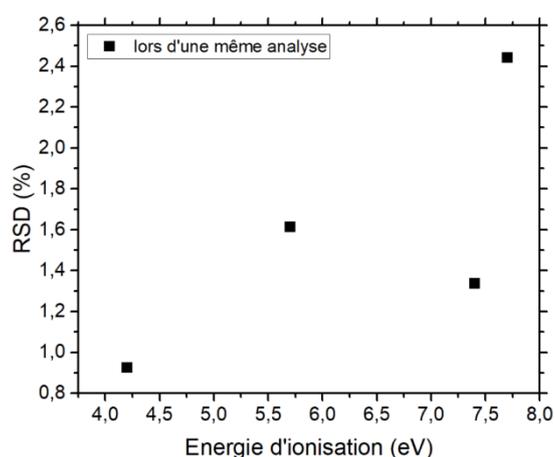


Figure 113. RSD du signal pour des solutions de concentration 1 $\mu\text{g.ml}^{-1}$ calculée à partir des valeurs Tableau 13 en fonction de l'énergie d'ionisation de l'élément correspondant

Nous avons vu que le rubidium et le cuivre sont détectés aux masses de leur isotopes principaux (respectivement 85 m/z et 63 m/z), alors que le strontium et le plomb n'apparaissent pas aux masses de leurs isotopes (Tableau 10). De plus les ions Pb^+ et Sr^+ sont peu stables et cherchent à se recombiner rapidement, les valeurs hautes d'énergie de seconde ionisation sont trop élevées pour que le plasma génère les ions Pb^{2+} et Sr^{2+} . Il est donc raisonnable de penser que les pics de masse 270 m/z (Pb) et 150 m/z (Sr) sont composés de l'élément Pb ou Sr neutre lié avec un élément ou une molécule qui porte la charge positive. Alors que dans le cas du cuivre (par exemple à la masse 80 m/z), nous pouvons penser que celui-ci porte la charge et est lié à un élément ou une molécule neutre. Dans ce cas le porteur de charge, des pics correspondant au plomb et au strontium, possède une énergie d'ionisation inférieure à celle du plomb, du

strontium et du cuivre. L'ionisation du cuivre est plus difficile et n'est pas constante dans le temps en comparaison avec l'ionisation d'un élément d'énergie d'ionisation plus faible. Comme le montre la différence de RSD entre le cuivre et le rubidium (Figure 113).

Nous cherchons donc, dans le cas du plomb et du strontium, un ion de masse 62 m/z qui possède une énergie d'ionisation inférieure. La composition chimique du pic 62 m/z peut correspondre au groupement ArNa^+ [88]. L'énergie d'ionisation du sodium est de 5,14 eV, plus faible que celle du Cu I, Sr II ou Pb II, et aussi inférieure à 7,5 eV (V.1, [87]).

Concernant la composition du pic 80 m/z (cuivre), la molécule liée au cuivre a une masse de 17 u. Ce qui peut correspondre aux molécules HO, NH_3 , CH_5 . Dans notre cas, le plus probable est que le cuivre soit lié à HO ou NH_3 . Ainsi le pic de masse 97 m/z serait $(\text{HO})_2\text{Cu}^+$ ou $(\text{NH}_3)_2\text{Cu}^+$.

Intéressons-nous à la reproductibilité des mesures. Pour cela, la RSD de la moyenne des intensités des trois séries de mesures pour des solutions de concentration $1 \mu\text{l.ml}^{-1}$ est présentée sur la Figure 114. La deuxième série de mesure du plomb est retirée du calcul pour les raisons évoquées dans le paragraphe V.2.a.ii. En considérant la deuxième série la RSD des trois échantillons de plomb $1 \mu\text{g.ml}^{-1}$ est de 42 %.

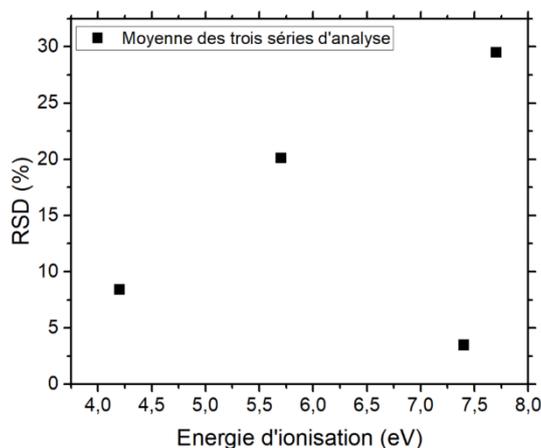


Figure 114. RSD de la moyenne des trois séries du signal pour des solutions de concentration $1 \mu\text{g.ml}^{-1}$ calculée à partir des en fonction de l'énergie d'ionisation de l'élément correspondant

Globalement nos mesures présentent une faible reproductibilité. Le paramètre le plus important ici est l'interface plasma/spectromètre de masse. Notre montage expérimental exige de retirer la source plasma de l'entrée du TOF-MS pour refermer celui-ci lorsqu'il n'est plus utilisé. A chaque début d'analyse nous remplaçons donc la source grâce à un système en translation devant l'entrée du TOF-MS. Bien que soigneusement repositionnée, il suffit d'une position légèrement différente face à l'interface (Figure 45 et Figure 46) pour que le signal soit modifié de façon

significative. Nous pouvons le voir en comparant le nombre d'ion total mesuré aux cours de l'analyse du blanc au début de chaque série d'analyse (Figure 115). Le nombre moyen d'ions total mesuré sur l'ensemble des analyses est 26 ± 4 , soit une RSD globale de 15,4 %.

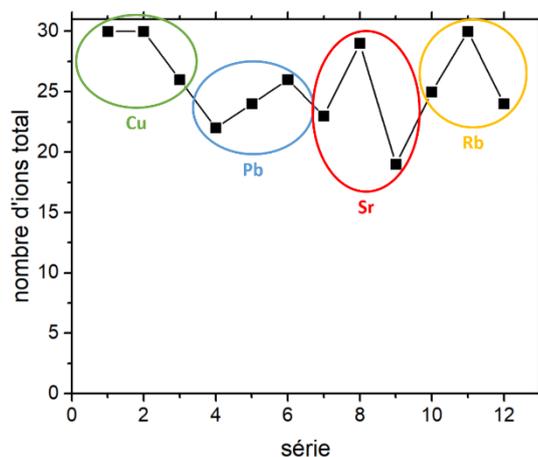


Figure 115. Nombre d'ion total mesuré au cours de l'analyse du blanc lors de chaque série de mesure

Mais cela n'est pas le seul critère puisque le nombre d'ions moyen mesuré lors des trois analyses du rubidium est de 26 ± 3 , soit une RSD de 11,5 %. Or pour un échantillon de $1 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ la RSD du signal est de 8,5 % (Figure 114). Une énergie d'ionisation basse, mais aussi la possibilité de détecter l'élément au pic de masse correspond à la masse de son isotope principal est aussi un point important.

Enfin, pour tracer nos courbes de calibration nous utilisons le signal de la masse M m/z en fonction du temps (Figure 96) obtenu grâce au logiciel d'acquisition du TOF-MS qui permet uniquement la sélection de masses entières. Or le maximum des pics d'intérêt n'est pas toujours positionné à une masse entière, ni à la même position suivant la série de mesure (Figure 116). Lors des deux premières séries le maximum du pic 80 m/z est positionné à 79,99 m/z alors que pour la troisième série sa position est 80,03 m/z. Le même phénomène apparaît à la masse 82 m/z.

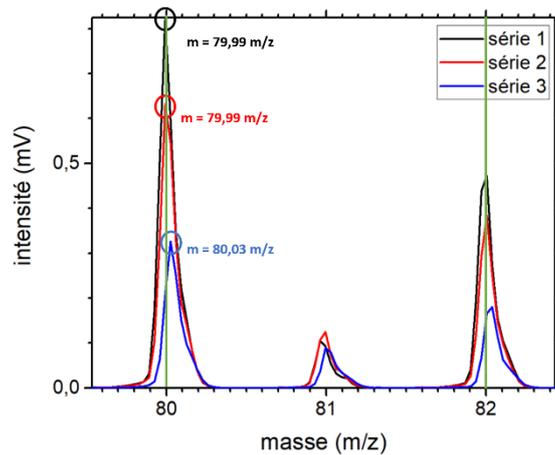


Figure 116. Exemple de spectre de masse tiré de chaque série de mesure lors de l'analyse de solution de cuivre de concentration $20 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ zoomé sur les masses 80 m/z et 82 m/z .

V.2. Dopage d'une solution de vin

Dans cette partie les résultats ne sont pas répétés. Notre objectif est d'évaluer la différence entre la détection élémentaire dans une matrice simple (solution d'acide nitrique 0,4 %) et une matrice complexe (vin).

V.2.a. *Pollution volontaire du vin*

V.2.a.i. *Cuivre*

Dans cette partie, nous avons utilisé le vin comme matrice et le cuivre comme dopant. Dans un premier cas, le vin dilué 100 fois avec de l'eau pure est dopé volontairement avec du cuivre. L'échantillon étudié est une dilution de $5 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ (quantité détectable suivant la LOD calculée précédemment (0)) de cuivre dans une solution de vin dilué 100 fois et 0,4 % d'acide nitrique.

A l'injection de l'échantillon cinq masses apparaissent (Figure 117):

- Pics entourés en vert $\rightarrow 108 \text{ m/z}$; 209 m/z ; 294 m/z ; 310 m/z \rightarrow ces pics apparaissent quand l'échantillon est injecté dans le plasma, et disparaissent quand le blanc est de nouveau injecté. Cependant le pic de l'isotope 65 du cuivre n'est pas visible, ces pics ne doivent alors pas correspondre au cuivre.
- Pics entourés en orange $\rightarrow 124 \text{ m/z}$: nous retrouvons la signature du cuivre, avec un pic principal à la masse 124 m/z puis un pic secondaire à 126 m/z . Néanmoins le pic principal est déjà présent lors de l'analyse du blanc, et son intensité n'est pas négligeable. Il serait donc difficile de détecter de faibles quantités de cuivre dans ces conditions. Néanmoins on reconnaît la signature du cuivre.

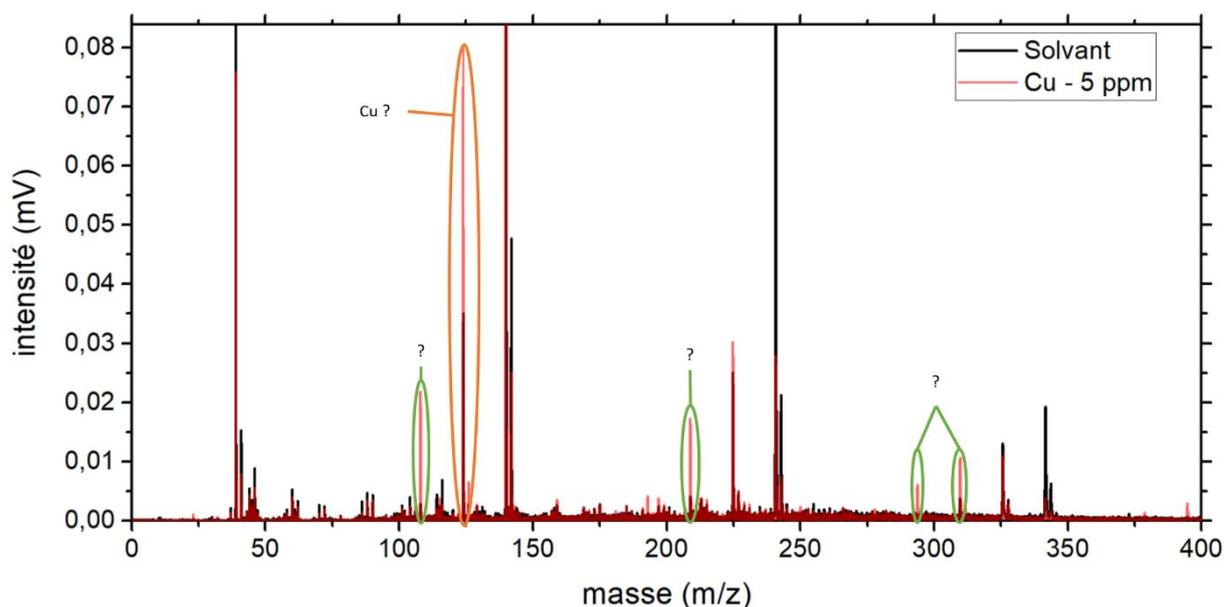


Figure 117. Spectre de masse du solvant (vin + HNO₃ 0,4 %) en noir et de l'échantillon de cuivre de concentration 5 mg.l⁻¹ en rouge

Nous relevons les profils des masses 124 m/z et 126 m/z (Figure 118) en fonction du temps, ces profils sont ceux obtenus après 655 s d'injection du blanc dans le plasma. Cette nouvelle matrice vin + HNO₃ (0,4 %) nécessite donc 655 s avant d'obtenir un signal quasiment stable correspondant au blanc. Alors que seulement quelques secondes suffisent dans le cas d'un solvant eau + [HNO₃] = 0,4 %) (Figure 47). Ce problème de stabilité se répète quand l'échantillon est introduit. L'intensité du signal après injection de l'échantillon diminue progressivement. Encore une différence engendrée par le blanc, puisque précédemment le signal de chaque échantillon était stable. Le pic le plus intense à 210 s est induit par le changement de liquide dans le nébuliseur.

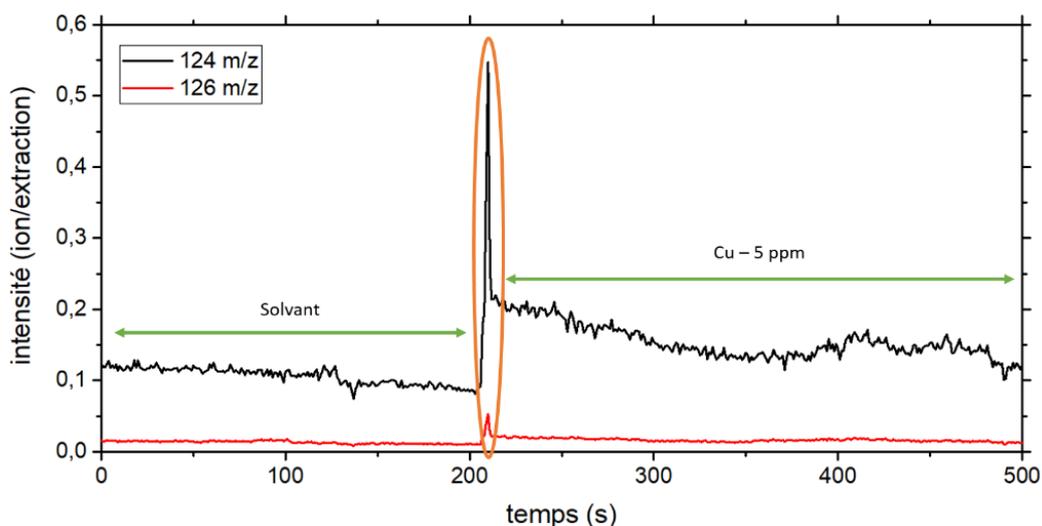


Figure 118. Evolution de l'intensité des pics 124 m/z et 126 m/z pendant l'analyse d'un échantillon de cuivre 5 mg.l⁻¹ dilué dans un solvant vin + HNO₃ (0,4 %)

L'augmentation de l'intensité (ions/extraction) pour les masses 124 m/z et 126 m/z est faible lors de l'injection de l'échantillon dans le système. Ces effets sont amplifiés par le décalage en masse des maximums des pics, et les masses sélectionnables pour tracer ces profils.

V.2.a.ii. Plomb

Reprenons la même démarche mais cette fois avec le plomb (Figure 119). Nous pouvons déjà repérer les pics 39 m/z et 41 m/z (entourés en vert) qui semblent se lier à un ion ou un neutre de masse 100 m/z, pour apparaître à nouveau aux masses 139 m/z et 239 m/z, et encore à 339 m/z, mais aussi le pic à 108 m/z déjà vu dans le cas du cuivre (Figure 117). Les autres masses (209 m/z ; 294 m/z ; 310 m/z), observées au paragraphe précédent traitant du cuivre, pourraient donc être la signature du cuivre.

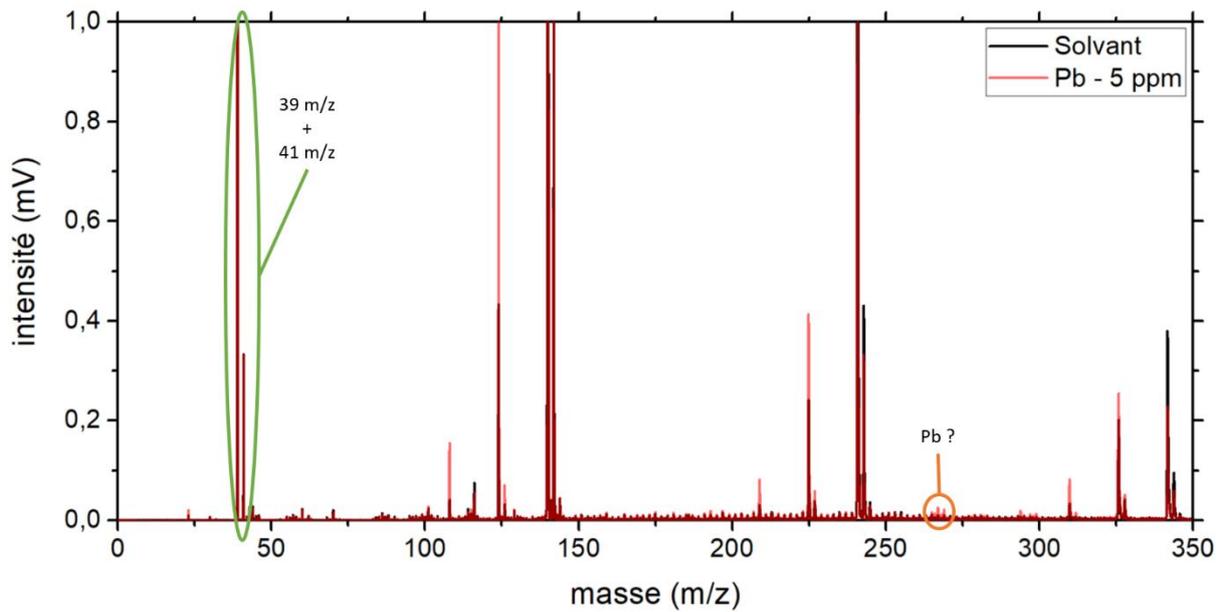


Figure 119. Spectre de masse du solvant (vin + HNO_3 0,4 %) en noir et de l'échantillon de plomb de concentration 10 mg.l^{-1} en rouge

La signature du plomb est difficile à observer. Son intensité faible apparaît aux masses 267 m/z, 265 m/z et 266 m/z. L'augmentation de l'intensité au moment de l'injection de l'échantillon reste visible (Figure 120).

Le rapport isotopique $\frac{I_{267}}{I_{268}} = 1,12$ (valeur théorique = 1,09), confirme la présence de plomb. Mais cela est contre balancé par le rapport $\frac{I_{267}}{I_{269}} = 0,62$ (valeur théorique = 0,46). La signature du plomb n'est pas évidente.

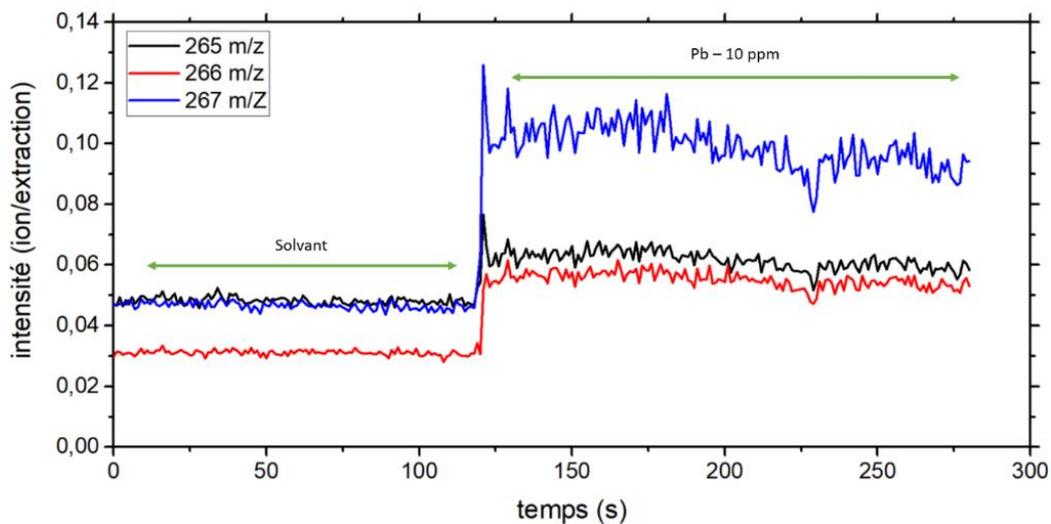


Figure 120. Evolution de l'intensité des pics 265 m/z, 266 m/z, et 267 m/z pendant l'analyse d'un échantillon de plomb 10 mg.l^{-1} dilué dans un solvant vin + HNO_3 (0,4 %)

VI. Conclusions et perspectives

VI.1. Conclusions

Depuis leur découverte les plasmas sont le sujet de nombreuses études qui ont mis, et mettent encore aujourd'hui en avant des propriétés physico-chimiques intéressantes. La compréhension de ces propriétés a rendu les plasmas utilisables dans la vie de tous les jours et dans l'industrie. Aujourd'hui un intérêt particulier est porté pour rendre la mise en œuvre de ces systèmes plus simple, et pour trouver de nouvelles applications. Dans ce sens, beaucoup d'efforts sont produits pour proposer des plasmas qui fonctionnent à pression atmosphérique et à coût plus faible. Les plasmas micro-onde à onde de surface remplissent ces critères, et sont étudiés dans des domaines d'applications variés (santé, dépôt de couches minces, analyse).

Dans cette thèse nous avons réalisé la caractérisation physique d'un plasma micro-onde à onde de surface. Un plasma d'argon est créé dans un diélectrique cylindrique (tube en quartz) de 150 mm de long, et 4 mm de diamètre interne (6 mm de diamètre externe). Il se propage également dans l'air sur une distance qui dépend du couple débit/puissance électrique. Le volume qu'occupe le plasma dans le diélectrique dépend également de ces deux paramètres. L'étude d'un cas de référence (180 W et 1,4 l.min⁻¹) a permis la mise en œuvre de différentes méthodes diagnostics par spectroscopie d'émission optique. Dans un premier temps nous avons voulu connaître les espèces excitées par notre plasma, ainsi que leur répartition spatiale. Deux régions ressortent de cette étude :

- L'intérieur du tube en quartz où seules les émissions d'argon sont présentes, le plasma peut être considéré comme un plasma d'argon pur.
- L'extérieur du tube en quartz où les émissions moléculaires deviennent importantes, la composition du plasma est modifiée et devient un mélange entre composants de l'air, et l'argon.

Parmi les transitions d'argon relevées toutes proviennent du niveau $3p^54p$, dont certaines peuplent les niveaux métastables de l'argon (727,29 nm, 738,39 nm, 794,81 nm). Ce qui est intéressant du fait de leur longue durée de vie. En effet les métastables sont considérés comme les réservoirs d'énergie du plasma. Cependant pour l'implémentation de la méthode du diagramme de Boltzmann c'est un désavantage. La justesse d'une régression linéaire est d'autant plus importante que la dispersion des points sur l'axe des abscisses est grande. Or cette dispersion n'est que de 0,4 eV pour les longueurs d'ondes supérieures à 690 nm, donc

insuffisant pour appliquer la méthode du diagramme de Boltzmann. Nous avons donc dû utiliser les transitions de l'argon neutre visibles sur le spectre entre 440 nm et 585 nm, dont les niveaux d'énergie émetteur présentent un écart maximum d'énergie de 0,9 eV. Ensuite, un monochromateur haute résolution a été utilisé pour mesurer l'élargissement de la raie d'argon à 751,5 nm et décomposer les composantes responsables de son élargissement à l'aide d'un profil de Voigt. La fonction d'appareil et la composante Doppler sont prises en compte pour le calcul de la composante gaussienne, et ainsi isoler la composante lorentzienne. La composante lorentzienne de cette transition ne dépend que de l'élargissement résonnant, qui est proportionnel à la densité d'émetteur et inversement proportionnel à la température du gaz (T_g). A partir de l'élargissement résonnant T_g a donc pu être calculée. De la même manière nous avons décomposé l'élargissement de la raie H_β (486,07 nm de l'hydrogène). Celle-ci est sensible à la fonction d'appareil, à l'effet Doppler, aux effets Van der Waals et Stark. Grâce à la température déterminée précédemment, nous pouvons calculer l'élargissement Doppler de la raie H_β et isoler la composante lorentzienne de cette transition. De même, après le calcul de l'élargissement Van der Waals, nous pouvons le soustraire à la composante lorentzienne, et ainsi isoler l'élargissement Stark qui dépend de la densité électronique.

Pour le cas de référence (180 W, 1,4 l.min⁻¹) nous avons obtenu une température d'excitation de $4\,500 \pm 1\,400$ K, et une température du gaz de 1580 ± 460 K. La température d'excitation est plus élevée que la température du gaz, ce qui montre que les phénomènes d'excitation sont dominés par les collisions avec les électrons. Quant à la densité électronique de $1,5 \cdot 10^{14} \pm 2 \cdot 10^{13}$ cm⁻³, elle nous permet de calculer le degré d'ionisation de notre plasma ($\delta = 10^{-5} < 10^{-4}$). Et ainsi de confirmer que nous étudions un plasma froid ($\delta < 10^{-4}$). Cette dernière confirme aussi, d'après la loi de Saha, le déséquilibre de la balance ionisation/recombinaison. Enfin la densité électronique est plus élevée que la densité critique (II.1.c.i), notre plasma est donc un plasma sur-dense. La densité électronique est élevée ce qui entraîne l'absorption rapide de l'onde de puissance en surface du plasma.

Un des résultats importants est la démonstration de l'inhomogénéité du plasma à travers la mesure de la densité électronique dans le tube. Et cela malgré des mesures largement intégrées (temps d'intégration = 4 s) dans le temps pour l'acquisition de la raie H_β (mouvement des filaments impossible à suivre). Le plasma est ainsi partagé en plusieurs filaments, que nous pouvons considérer comme les parties chaudes du plasma, qui chauffent les zones qui entourent ces filaments. Les résultats de cette partie sont des valeurs moyennées influencées par la propagation de la lumière dans ces différentes zones.

Dans cette première partie les résultats (stabilité des émissions, T_{exc} , T_g , n_e) ont aussi été répétés plusieurs fois (trois fois) pour étudier la reproductibilité du plasma. Le plasma se montre très reproductible malgré des problèmes d'homogénéité radiaux. C'est très encourageant pour une utilisation appliquée de cette source.

La deuxième partie est consacrée à une étude paramétrique des grandeurs décrites précédemment pour une plage de puissance comprise entre [60 ; 200] W. Sur cette plage la température d'excitation est de $4\,500 \pm 1\,400$ K et reste constante à l'intérieur du tube en quartz. Alors que la température du gaz augmente de $1\,200 \pm 460$ K à $1\,700 \pm 460$ K. La densité électronique varie entre $1,2 \cdot 10^{14} \pm 2 \cdot 10^{13}$ cm⁻³ et $1,9 \cdot 10^{14} \pm 2 \cdot 10^{13}$ cm⁻³ en fonction des conditions de puissance. Mis à part le changement de forme du plasma qui peut être composé d'un seul ou de plusieurs filaments qui occupent ou non la totalité du volume du tube en quartz, les conclusions liées aux températures et à la densité sont les mêmes que dans la partie précédente. Les processus d'excitation de notre plasma restent dominés par les collisions avec les électrons, et le plasma est sur-dense sur la plage de puissance [60 ; 200] W.

Le calcul de ces grandeurs caractéristiques (températures et densité) nous a permis d'identifier, dans la partie suivante, les modifications engendrées par l'injection d'un aérosol (eau ultra pure) dans le plasma. L'injection de l'aérosol ($0,3426$ ml.min⁻¹) est rendue possible par une modification de la source lui permettant d'être connectée à un système de nébulisation. L'injection de l'aérosol perturbe la forme et les caractéristiques du plasma. Il se retrouve contracté en un seul filament qui paraît immobile. Bien que l'émission d'OH augmente significativement, les émissions de l'argon neutre après 690 nm sont toujours majoritaires. Alors que les émissions d'argon ($490 < \lambda < 580$ nm) sont désactivées (quenching), ce qui rend impossible le calcul de la température d'excitation. Mais l'estimation de la température du gaz et de la densité électronique reste possible. L'aérosol fait diminuer la température du gaz de $1\,400 \pm 330$ K à $1\,200 \pm 430$ K, et augmenter la densité électronique de $2 \cdot 10^{14} \pm 6 \cdot 10^{13}$ cm⁻³ à $1 \cdot 10^{15} \pm 2 \cdot 10^{14}$ cm⁻³.

Grâce à cette modification du dispositif expérimental, des échantillons liquides peuvent donc être introduits sous forme d'aérosol, ionisés par le plasma, et caractérisés par notre spectromètre de masse à temps de vol pour tenter d'identifier les différents ions issus d'un liquide dopé. Sur les spectres de masse du plasma d'argon les ions de l'air dominent les pics donc la composition chimique est composée d'argon. Seuls deux pics correspondent à l'argon, et celui de l'ion argon (Ar II) est le moins intense. L'injection de l'aérosol modifie ces spectres, et provoque

une forte ionisation de l'ion sodium (énergie d'ionisation faible) dont la présence est due à la filtration de l'eau utilisé pour la préparation des solutions.

Des tests préliminaires ont été réalisés à partir d'une solution d'acide nitrique 0,4 % dopée avec du cuivre, du plomb, du strontium et du rubidium. Grâce à l'étude de ces solutions, les méthodes d'identification et de calibration ont pu être approfondies. Des échantillons élémentaires (Cu, Sr, Pb, Rb) de différentes concentrations (3 ordres de grandeurs) sont préparés par dilution en série d'une solution mère avec un solvant d'acide nitrique 0,4 %. Ils sont ensuite caractérisés par notre système (système de nébulisation + source plasma + TOF-MS). À la suite de ces expériences successives, les courbes de calibration de ces éléments sont tracées. Celles-ci présentent des plages dynamiques de deux ordres de grandeur. A partir des courbes de calibration nous avons calculé les limites de détection de ces éléments : $LOD(Cu) = 0,036 \mu\text{g.l}^{-1}$, $LOD(Pb) = 7.10^{-3} \mu\text{g.l}^{-1}$, $LOD(Sr) = 2.10^{-3} \mu\text{g.l}^{-1}$, $LOD(Rb) = 9.10^{-4} \mu\text{g.l}^{-1}$. Cependant le BEC des courbes de calibration du cuivre et du rubidium est plus élevé que la valeur respective de leur LOD. Des progrès doivent être faits pour diminuer les effets de matrices et ainsi le BEC. Le dernier point étudié est la reproductibilité des résultats analytiques qui être faible. Cette dernière pourrait être améliorée par l'intermédiaire de deux modifications :

- L'injection du liquide : Dans notre cas l'injection de l'aérosol est perpendiculaire au flux de gaz plasma. Cette introduction peut amener des turbulences du flux de gaz, et ainsi une mauvaise répartition de l'analyte dans le plasma. Elle peut aussi entraîner une sensibilité moindre de la détection. Une injection concentrique serait plus adaptée.
- L'interface plasma/spectromètre de masse : dans ce travail, les risques liés à la température, d'endommager notre spectromètre de masse nous ont obligé à laisser un long espace entre la sortie de la source d'ionisation et l'entrée du TOF-MS, dont une partie est au contact de l'air. Cette distance et le contact avec l'air favorisent la perte de signal par recombinaison de certains ions et par réaction des ions avec des molécules de l'air. Une interface sans contact avec l'air et qui permettrait de refroidir les ions pourrait améliorer la reproductibilité des analyses.

Ces deux points présentent les axes principaux d'amélioration de notre procédé à pression atmosphérique en lien avec nos tests analytiques préliminaires.

D'autres travaux ont également été identifiés pour une meilleure compréhension de notre source plasma :

- Mesurer la densité de métastable.

- Etudier l'effet de la concentration d'acide sur les grandeurs caractéristique du plasma, et ainsi essayer de comprendre l'effet du blanc sur le plasma.
- Etudier l'effet de la charge en aérosol sur le plasma.

Le but est de comprendre l'effet de l'aérosol sur le plasma, tout en liant ces grandeurs caractéristiques physiques à celle de la détection de masse. Et ainsi améliorer les limites de détections, la plage dynamique et la reproductibilité des analyses. Une dernière piste d'amélioration possible est la détection de molécule et d'élément simultanément. En effet nous avons vu qu'il est possible d'obtenir des plasmas avec une température plus faible (II.2.b). En adaptant nos conditions pour obtenir un plasma avec une température plus faible, et ainsi peut-être limiter la fragmentation de molécules, notre système pourrait être capable de détecter les deux en même temps.

VI.2. Perspectives

VI.2.a. *Diagnostics optiques*

VI.2.a.i. *Diagramme de Boltzmann*

A la fin de cette thèse, le laboratoire a fait l'acquisition d'un monochromateur haute résolution. Nous avons donc voulu reproduire l'expérience de la partie IV.1.d. Ce monochromateur de 1 m de focale (Princeton Instrument, HRS-750) possède un réseau de 2 400 traits.mm⁻¹, couplé à une caméra iCCD PI-MAX4 (Princeton Instruments). Le tout présente une fonction d'appareil, de 16 pm pour une fente d'entrée de 5 µm, mesurée à l'aide d'une lampe de calibration spectrale d'argon.

Grâce au logiciel d'acquisition nous pouvons réaliser des spectres optiques sur une plage spectrale étendue dans le visible. La longueur d'onde maximale visible avec ce réseau étant de 750 nm, nous avons choisi de regarder la zones 400 nm à 750 nm (Figure 121). Ce nouveau spectre enregistré à la position $x = 5 \text{ mm}$ confirme la domination des niveaux $3p^5 4p$ (Tableau 4), mais en zoomant nous retrouvons les émissions du Tableau 5.

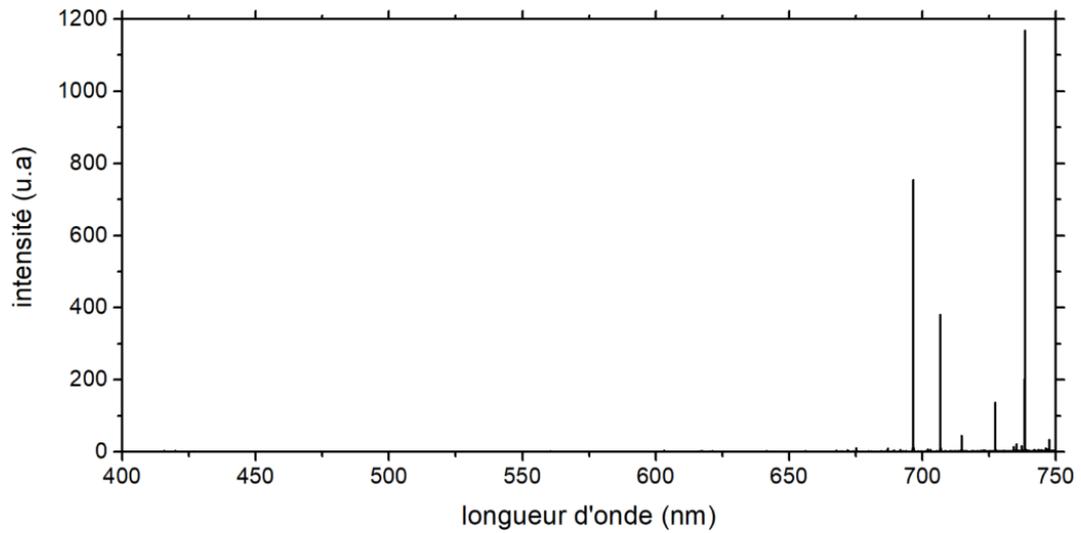


Figure 121. Spectre optique 400 – 750 nm pour 180 W et 1 l.min⁻¹

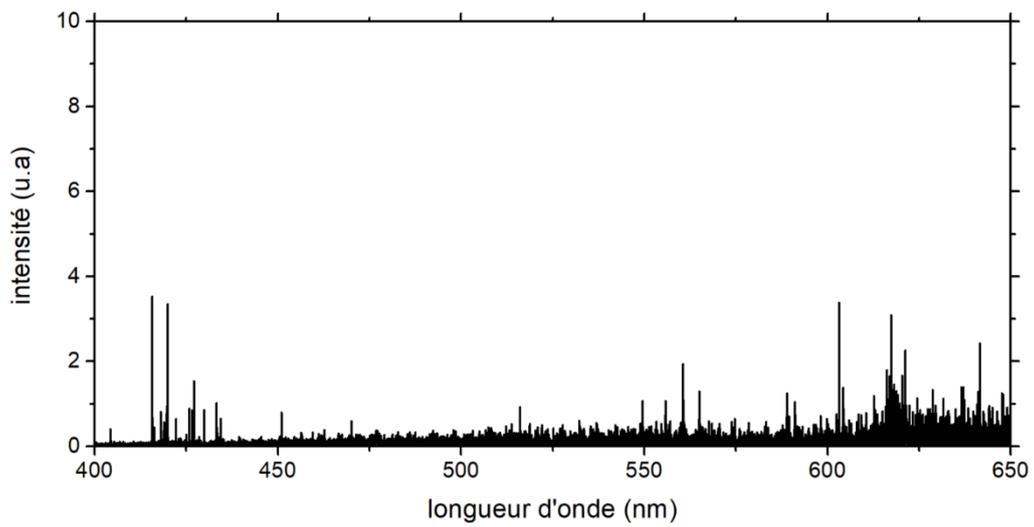


Figure 122. Zoom entre 400 nm et 650 nm du spectre optique Figure 121

Les diagrammes de Boltzmann présentés précédemment ont été tracés avec douze raies d'émission d'argon neutre. Nous proposons un diagramme de Boltzmann tracé avec dix-huit raies d'émission d'argon neutre grâce au monochromateur haute résolution (Tableau 14) pour des conditions plasma de 180 W et 1,4 l.min⁻¹.

Tableau 14. Raies d'émissions disponibles pour un tracé de Boltzmann à partir du spectre Figure 53

Longueur d'onde (nm)	Energie (eV) et configuration du niveau haut de la transition	
434,5168	14,6806502	$3p^5 5p$
516,2285	15,3080776	$3p^5 6d$
555,8702	15,1368483	$3p^5 5p$
560,6733	15,1177463	$3p^5 5d$
565,0704	15,1005436	$3p^5 5d$
603,2127	15,1305442	$3p^5 5d$
604,3223	15,1459282	$3p^5 5d$
641,6307	14,8388109	$3p^5 6s$
667,7282	13,4798867	$3p^5 4p$
675,2834	14,7425407	$3p^5 4d$
687,1289	14,710898	$3p^5 4d$
693,7664	14,6936396	$3p^5 4d$
696,5431	13,3278569	$3p^5 4d$
703,0251	14,8388109	$3p^5 6s$
706,7218	13,3022274	$3p^5 4p$
714,7042	13,2826389	$3p^5 4p$
727,2936	13,3278569	$3p^5 4p$
737,2118	14,7570515	$3p^5 4d$

Les énergies des niveaux excités s'étendent sur 2 eV. Nous pouvons observer que les points s'alignent correctement sur une seule droite (Figure 123). L'ajustement par une droite donne un coefficient de corrélation $R^2 = 0,97$ pour une température d'excitation de $4\,250 \pm 1\,275$ K. La valeur obtenue est ainsi la même que celle calculée précédemment (IV.1.d).

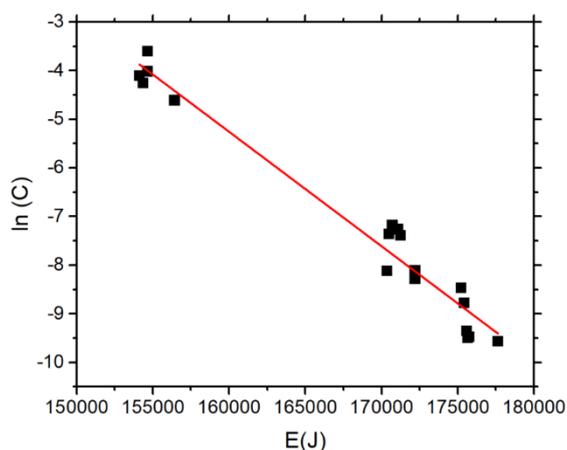


Figure 123. Diagramme de Boltzmann des raies Tableau 14 à $x = 5$ mm et $y = 0$ mm pour des conditions de 180 W et 1,4 $l.min^{-1}$

Nous avons aussi pu étudier la différence entre le plasma seul et dans le cas de l'injection du solvant (acide nitrique 0,4 %). L'ajout du solvant désactive les émissions de l'argon pour laisser place à des émissions liées à l'eau ou à l'acide nitrique (Figure 124). Des mouvements du réseau visibles (pics parasites) sont également visibles à cause du temps d'intégration important nécessaire dans le cas de l'injection d'un aérosol. Le temps d'intégration de 10 ms dans le cas du plasma seul, doit être augmenté à 1 s quand l'aérosol est introduit.

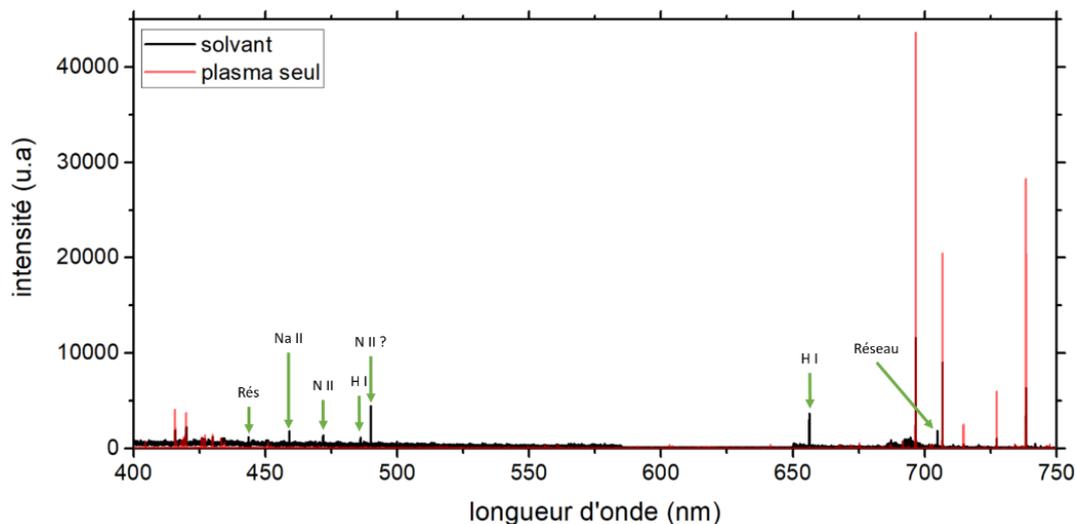


Figure 124. Spectre optique 400 – 750 nm pour 100 W et 3 $l.min^{-1}$ avec injection du solvant (HNO_3 0,4 %) et le plasma seul

Comme la majorité des émissions de l'argon est désactivée, il est impossible de tracer un diagramme de Boltzmann quand un liquide est introduit dans le plasma. Néanmoins dans le cas où le liquide est un échantillon contenant un élément tel que le cuivre ou le fer, leurs émissions se remarquent sur les spectres optiques.

VI.2.a.ii. Analyse d'échantillon par spectroscopie d'émissions optiques

Par exemple le plomb est observable à une longueur d'onde de 405,78 nm. Pour réaliser des analyses d'échantillon par OES nous utilisons le spectromètre Horiba (III.2.c.ii) avec une fibre et un collimateur de façon à acquérir toute la lumière émise dans tout le volume du tube en quartz. Le collimateur est placé perpendiculairement au tube en quartz, et est centré à la position $x = 4 \text{ mm}$ et $y = 0 \text{ mm}$. Pour obtenir un rapport $\frac{\text{signal}}{\text{bruit}}$ satisfaisant nous accumulons l'intensité lumineuse pendant 5 acquisitions soit 1,5 s. Nous obtenons alors les spectres de la Figure 125, sur lesquels l'émission du plomb est visible (406,78 nm).

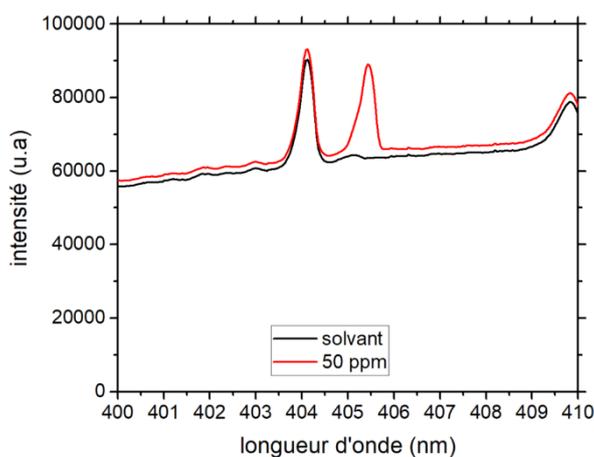


Figure 125. Spectres optiques, solvant (HNO_3 0,4 %) en noir, échantillon de plomb de concentration 50 mg.l^{-1} en rouge

Pour essayer d'évaluer le potentiel analytique de la méthode OES nous avons introduit des échantillons de plomb de concentrations allant de $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ à 50 mg.l^{-1} . L'intensité d'émission de la raie de plomb est présentée Figure 126. La concentration équivalente du blanc à cette longueur d'onde est de 63 621 u.a, c'est-à-dire égale à celle mesurée pour les échantillons de concentrations $10 \mu\text{g.l}^{-1}$, $100 \mu\text{g.l}^{-1}$ et 1 mg.l^{-1} . Donc la concentration minimale quantifiable est supérieure à 1 mg.l^{-1} . Ces travaux autour d'un couplage S-Wave-OES doivent être poursuivis.

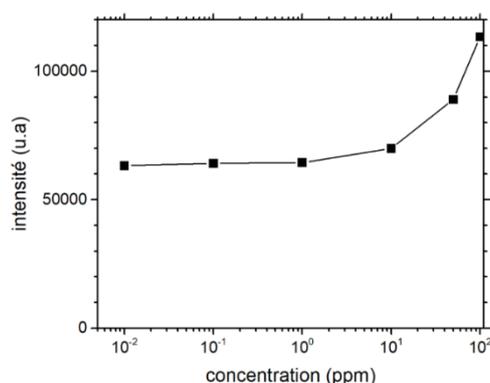


Figure 126. Evolution de l'intensité de la raie 405,78 nm en fonction de la concentration de plomb dans l'échantillon

VII. Communications

- **Jaime Orejas, Ludovic Sudrie, Juslan Lo, Laurent Therese, Louis Latrasse and Philippe Guillot.** 2019. « Characterization and evaluation of a Surface-Wave plasma as an ionization source for MaSS Spectrometry. » *Winter conference 2019*, 2019 p.37
- **L. Sudrie, J.Orejas, L. Thérèse and Ph. Guillot.** 2019. « Optical characterization of an atmospheric pressure plasma excited by surface waves. » *ISPC 2019*, p.75 poster P2-60
- **L. Sudrie, L. Thérèse and Ph. Guillot.** 2020. « Optical characterization of atmospheric pressure plasma excited by surface waves » *ISPC 24*, 2020, p.75. <https://www.ispc24.com/wp-content/uploads/2019/05/ispc-final-program.pdf>
- **L. Sudrie, L. Thérèse and Ph. Guillot.** 2021. « Caractérisation d'une source plasma micro-onde et évaluation de son potentiel comme source d'ionisation pour la spectrométrie de masse ». *Journée de l'école doctorale 2021*
- **L. Sudrie, L. Thérèse and Ph. Guillot.** 2022. « A microwave plasma jet coupled with a TOF-MS and preliminary results for liquid samples. » *Winter conference 2022*. Poster TP37.

VIII. Bibliographie

- [1] Langmuir I 1932 The Mobility of Caesium Atoms Adsorbed on Tungsten
- [2] Cazes R 1995 Soudage à l'arc *Techniques de l'Ingénieur*
- [3] Niveditha A, Pandiselvam R, Prasath V A, Singh S K, Gul K and Kothakota A 2021 Application of cold plasma and ozone technology for decontamination of Escherichia coli in foods- a review *Food Control* **130** 108338
- [4] Murugesan P, V. E M, Moses J A and Anandharamakrishnan C 2020 Water decontamination using non-thermal plasma: Concepts, applications, and prospects *Journal of Environmental Chemical Engineering* **8** 104377
- [5] Maho T, Binois R, Brulé-Morabito F, Demasure M, Douat C, Dozias S, Escot Bocanegra P, Goard I, Hocqueloux L, Le Helloco C, Orel I, Pouvesle J-M, Prazuck T, Stancampiano A, Tocaben C and Robert E 2021 Anti-Bacterial Action of Plasma Multi-Jets in the Context of Chronic Wound Healing *Applied Sciences* **11** 9598
- [6] Adamovich I, Baalrud S D, Bogaerts A, Bruggeman P J, Cappelli M, Colombo V, Czarnetzki U, Ebert U, Eden J G, Favia P, Graves D B, Hamaguchi S, Hieftje G, Hori M, Kaganovich I D, Kortshagen U, Kushner M J, Mason N J, Mazouffre S, Thagard S M, Metelmann H-R, Mizuno A, Moreau E, Murphy A B, Niemira B A, Oehrlein G S, Petrovic Z L, Pitchford L C, Pu Y-K, Rauf S, Sakai O, Samukawa S, Starikovskaia S, Tennyson J, Terashima K, Turner M M, Sanden M C M van de and Vardelle A 2017 The 2017 Plasma Roadmap: Low temperature plasma science and technology *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50** 323001
- [7] Montaser A and Golightly D W 1987 Inductively coupled plasmas in analytical atomic spectrometry
- [8] Müller A, Pozebon D and Dressler V L 2020 Advances of nitrogen microwave plasma for optical emission spectrometry and applications in elemental analysis: a review *J. Anal. At. Spectrom.* **35** 2113–31
- [9] Fandino J, Orejas J, Chauvet L, Blanco D, Guillot P, Pisonero J and Bordel N 2020 Evaluation of a modified halo flowing atmospheric pressure afterglow ion source for the analysis of directly injected volatile organic compounds *J. Anal. At. Spectrom.* **35** 2002–10
- [10] Moisan M, Leprince P, Beaudry C and Bloyet E 1977 54 devices and methods of using HF waves to energize a column of gas enclosed in an insulating casing 18
- [11] Beneito-Cambra M, Gilbert-López B, Moreno-González D, Bouza M, Franzke J, F. García-Reyes J and Molina-Díaz A 2020 Ambient (desorption/ionization) mass spectrometry methods for pesticide testing in food: a review *Analytical Methods* **12** 4831–52

- [12] Kassir A M 2020 *Spectres radiatifs de plasmas d'air, N₂, Ar-N₂-H₂ à l'équilibre et en déséquilibre thermique : étude théorique et caractérisation d'une décharge micro-ondes* phdthesis (Université Paul Sabatier - Toulouse III)
- [13] Béchu S, Bès A, Bonny L and Lacoste A Centre de Recherche Plasma-Matériaux-Nanostructure 56
- [14] Nozaki T, Miyazaki Y, Unno Y and Okazaki K 2001 Energy distribution and heat transfer mechanisms in atmospheric pressure non-equilibrium plasmas *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34** 3383–90
- [15] Drellishak K S, Knopp C F and Cambel A B 1963 Partition Functions and Thermodynamic Properties of Argon Plasma *The Physics of Fluids* **6** 1280–8
- [16] Rodero A, García M C, Quintero M C, Sola A and Gamero A 1996 An experimental study of the deviation from equilibrium in a high-pressure microwave helium plasma produced by an axial injection torch *J. Phys. D: Appl. Phys.* **29** 681–6
- [17] Jonkers J, Vos H P C, van der Mullen J A M and Timmermans E A H 1996 On the atomic state densities of plasmas produced by the “torche à injection axiale” *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **51** 457–65
- [18] Moisan M and Pelletier J 2012 Introduction to the Physics of HF Discharges *Physics of Collisional Plasmas* (Dordrecht: Springer Netherlands) pp 337–85
- [19] Jankowski K and Reszke E 2013 Recent developments in instrumentation of microwave plasma sources for optical emission and mass spectrometry: Tutorial review *J. Anal. At. Spectrom.* **28** 1196
- [20] Fontaine A C L and Louvet P 1999 Study of an ECR sputtering plasma source *Plasma Sources Sci. Technol.* **8** 125–35
- [21] Alves M V, Lieberman M A, Vahedi V and Birdsall C K 1998 Sheath voltage ratio for asymmetric rf discharges *Journal of Applied Physics* **69** 3823
- [22] Moisan M, Leprince P, Beaudry C and Bloyet E 54 DEVICES AND METHODS OF USING HF WAVES TO ENERGIZE A COLUMN OF GAS ENCLOSED IN AN INSULATING CASING 18
- [23] Moisan M, Zakrzewski Z and Pantel R 1979 The theory and characteristics of an efficient surface wave launcher (surfatron) producing long plasma columns *Journal of Physics D: Applied Physics* **12** 219–37
- [24] Margot-Chaker J, Moisan M, Chaker M, Glaude V M M, Lauque P, Paraszczak J and Sauv e G 1998 Tube diameter and wave frequency limitations when using the electro magnetic surface wave in the m=1 (dipolar) mode to sustain a plasma column *Journal of Applied Physics* **66** 4134
- [25] Kabouzi Y, Calzada M D, Moisan M, Tran K C and Trassy C 2002 Radial contraction of microwave-sustained plasma columns at atmospheric pressure *Journal of Applied Physics* **91** 1008–19

- [26] Okamoto Y 1991 Annular-Shaped Microwave-Induced Nitrogen Plasma at Atmospheric Pressure for Emission Spectrometry of Solutions *Analytical Sciences* **7** 283–8
- [27] Pays M 1994 Câbles de transport d'énergie *Techniques de l'Ingénieur*
- [28] Selby M and Hieftje G M 1987 Taming the surfatron *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **42** 285–98
- [29] Fassel V A and Dickinson G W 1968 Continuous ultrasonic nebulization and spectrographic analysis of molten metals *Anal. Chem.* **40** 247–9
- [30] Montaser A and Golightly D W 1992 *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry* (VCH Publishers)
- [31] Anon 2021 Chimie analytique *De Boeck Supérieur*
- [32] Hubert J, Moisan M and Ricard A 1979 A new microwave plasma at atmospheric pressure *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **34** 1–10
- [33] Douglas D J and French J B 1981 Elemental analysis with a microwave-induced plasma/quadrupole mass spectrometer system *Analytical Chemistry* **53** 37–41
- [34] Zhan X, Zhao Z, Yuan X, Wang Q, Li D, Xie H, Li X, Zhou M and Duan Y 2013 Microwave-Induced Plasma Desorption/Ionization Source for Ambient Mass Spectrometry *Analytical Chemistry* **85** 4512–9
- [35] Zhao Z and Duan Y 2015 Microwave induced plasma desorption ionization (MIPDI) mass spectrometry for qualitative and quantitative analysis of preservatives in cosmetics *RSC Advances* **5** 40636–46
- [36] Xiong X, Jiang T, Zhou R, Wang S, Zou W and Zhu Z 2016 Microwave plasma torch mass spectrometry for the direct detection of copper and molybdenum ions in aqueous liquids *Journal of Mass Spectrometry* **51** 369–77
- [37] Anon 2021 Microwave Plasma Atomic Emission Spectroscopy (MP-AES) *Application eHandbook* 163
- [38] Vudagandla S, Siva Kumar N, Dharmendra V, Asif M, Balaram V, Zhengxu H and Zhen Z 2017 Determination of Boron, Phosphorus, and Molybdenum Content in Biosludge Samples by Microwave Plasma Atomic Emission Spectrometry (MP-AES) *Applied Sciences* **7** 264
- [39] Graves D B 2014 Low temperature plasma biomedicine: A tutorial review *Physics of Plasmas* **21** 080901
- [40] Lu X, Naidis G V, Laroussi M, Reuter S, Graves D B and Ostrikov K 2016 Reactive species in non-equilibrium atmospheric-pressure plasmas: Generation, transport, and biological effects *Physics Reports* **630** 1–84
- [41] Krčma F, Tsonev I, Smejkalová K, Truchlá D, Kozáková Z, Zhekova M, Marinova P, Bogdanov T and Benova E 2018 Microwave micro torch generated in argon based mixtures for biomedical applications *J. Phys. D: Appl. Phys.* **51** 414001

- [42] Bogdanov T, Tsonev I, Atanasova M, Marinova P, Topalova Y, Todorova Y, Yotinov I and Benova E 2018 SURFACE-WAVE-SUSTAINED PLASMA SOURCE FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS MICROWAVE DISCHARGES: FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS (Zvenigorod, Russia: Yu. A. Lebedev) p 55
- [43] Bogdanov T, Tsonev I and Traikov L 2020 Microwave plasma torch for wound treatment *J. Phys.: Conf. Ser.* **1598** 012001
- [44] Hamdan A, Liu J-L and Cha M S 2018 Microwave Plasma Jet in Water: Characterization and Feasibility to Wastewater Treatment *Plasma Chem Plasma Process* **38** 1003–20
- [45] Marinova P, Benova E, Todorova Y, Topalova Y, Yotinov I, Atanasova M and Krcma F 2018 Surface-wave-sustained plasma torch for water treatment *J. Phys.: Conf. Ser.* **982** 012009
- [46] Isbary G, Morfill G, Schmidt H u., Georgi M, Ramrath K, Heinlin J, Karrer S, Landthaler M, Shimizu T, Steffes B, Bunk W, Monetti R, Zimmermann J l., Pompl R and Stolz W 2010 A first prospective randomized controlled trial to decrease bacterial load using cold atmospheric argon plasma on chronic wounds in patients *British Journal of Dermatology* **163** 78–82
- [47] Isbary G, Shimizu T, Li Y, Stolz W, Thomas H, Morfill G and Zimmermann J 2013 Cold atmospheric plasma devices for medical issues *Expert review of medical devices* **10** 367–77
- [48] Herbst F, van Schalkwyk J and McGovern M 2018 MicroPlaSter and SteriPlas *Comprehensive Clinical Plasma Medicine* ed H-R Metelmann, T von Woedtke and K-D Weltmann (Cham: Springer International Publishing) pp 503–9
- [49] Tvarog D, Olejníček J, Kratochvíl J, Kšířová P, Poruba A, Hubička Z and Čada M 2021 Characterization of radical-enhanced atomic layer deposition process based on microwave surface wave generated plasma *Journal of Applied Physics* **130** 013301
- [50] Tahir M B, Sohaib M, Sagir M and Rafique M 2022 Role of Nanotechnology in Photocatalysis *Encyclopedia of Smart Materials* ed A-G Olabi (Oxford: Elsevier) pp 578–89
- [51] Baba K, Bulou S, Choquet P and Boscher N D 2017 Photocatalytic Anatase TiO₂ Thin Films on Polymer Optical Fiber Using Atmospheric-Pressure Plasma *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 13733–41
- [52] Narimisa M, Krčma F, Onyshchenko Y, Kozáková Z, Morent R and De Geyter N 2020 Atmospheric Pressure Microwave Plasma Jet for Organic Thin Film Deposition *Polymers* **12** 354
- [53] SAIREM Micro-ondes et hautes fréquences *SAIREM*
- [54] Texas Instrument PI-MAX/PI-MAX2 System Manual 238
- [55] NIST 2009 Atomic Spectra Database

- [56] Minnhagen L 1973 Spectrum and the energy levels of neutral argon, *Ar i J. Opt. Soc. Am., JOSA* **63** 1185–98
- [57] Ricard A 1995 *Plasmas réactifs* (Paris: SFV, Société française du vide)
- [58] Pearse R W B and Gaydon A G 1950 *The Identification of Molecular Spectra* (Springer US)
- [59] THORLABS N-BK7 Plano-Convex Lenses (Uncoated)
- [60] TOFWERK Time-of-Flight Mass Spectrometers (TOFMS)
- [61] Sola A, Calzada M D and Gamero A 1995 On the use of the line-to-continuum intensity ratio for determining the electron temperature in a high-pressure argon surface-microwave discharge *J. Phys. D: Appl. Phys.* **28** 1099–110
- [62] Belmonte T, Noël C, Gries T, Martin J and Henrion G 2015 Theoretical background of optical emission spectroscopy for analysis of atmospheric pressure plasmas *Plasma Sources Sci. Technol.* **24** 064003
- [63] Belostotskiy S G, Ouk T, Donnelly V M, Economou D J and Sadeghi N 2010 Gas temperature and electron density profiles in an argon dc microdischarge measured by optical emission spectroscopy *Journal of Applied Physics* **107** 053305
- [64] Bruggeman P, Cunge G and Sadeghi N 2012 Absolute OH density measurements by broadband UV absorption in diffuse atmospheric-pressure He–H₂O RF glow discharges *Plasma Sources Sci. Technol.* **21** 035019
- [65] GRIEM Stark database
- [66] Belostotskiy S G, Ouk T, Donnelly V M, Economou D J and Sadeghi N 2010 Gas temperature and electron density profiles in an argon dc microdischarge measured by optical emission spectroscopy *Journal of Applied Physics* **107** 053305
- [67] Nayak G, Simeni Simeni M, Rosato J, Sadeghi N and Bruggeman P J 2020 Characterization of an RF-driven argon plasma at atmospheric pressure using broadband absorption and optical emission spectroscopy *Journal of Applied Physics* **128** 243302
- [68] Yubero C, Dimitrijević M S, García M C and Calzada M D 2007 Using the van der Waals broadening of the spectral atomic lines to measure the gas temperature of an argon microwave plasma at atmospheric pressure *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **62** 169–76
- [69] Copley G H and Camm D M 1974 Pressure broadening and shift of argon emission lines *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **14** 899–907
- [70] Anon RESEAU DES PLASMAS FROIDS
- [71] Calzada M D, Sáez M and García M C 2000 Characterization and study of the thermodynamic equilibrium departure of an argon plasma flame produced by a surface-wave sustained discharge *Journal of Applied Physics* **88** 34–9

- [72] Hnilica J, Kudrle V, Vašina P, Schäfer J and Aubrecht V 2012 Characterization of a periodic instability in filamentary surface wave discharge at atmospheric pressure in argon *J. Phys. D: Appl. Phys.* **45** 055201
- [73] Besner A, Moisan M and Hubert J 1988 Fundamental properties of radiofrequency and microwave surface-wave induced plasmas *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **3** 863–6
- [74] Popov N A 2011 Fast gas heating in a nitrogen–oxygen discharge plasma: I. Kinetic mechanism *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44** 285201
- [75] Laux C, Spence T, Kruger C and Zare R 2003 Optical diagnostics of atmospheric pressure air plasmas
- [76] Simeonsson J B and Miziolek A W 1993 Time-resolved emission studies of ArF-laser-produced microplasmas *Appl. Opt., AO* **32** 939–47
- [77] Mclean J A, Minnich M G, Iacone L A, Liu H and Montaser A 1998 Nebulizer diagnostics: fundamental parameters, challenges, and techniques on the horizon *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **13** 829–42
- [78] Glass Expansion Nebulizers
- [79] holfeltz N verre nicolas verreries pour laboratoire verrier souffleur *NH VERRE*
- [80] SCP Sciences Produits
- [81] Prudnikov E D and Barnes R M 1998 Estimation of detection limits in inductively coupled plasma mass spectrometry *Fresenius J Anal Chem* **362** 465–8
- [82] Prudnikov E D 1990 Detection limits and error estimation in analysis. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **337** 412–5
- [83] García M C, Varo M and Martínez P 2010 Excitation of Species in an Expanded Argon Microwave Plasma at Atmospheric Pressure *Plasma Chem Plasma Process* **30** 241–55
- [84] Baeva M, Bösel A, Ehlbeck J and Loffhagen D 2012 Modeling of microwave-induced plasma in argon at atmospheric pressure *Phys. Rev. E* **85** 056404
- [85] Calzada M D, Moisan M, Gamero A and Sola A 1996 Experimental investigation and characterization of the departure from local thermodynamic equilibrium along a surface-wave-sustained discharge at atmospheric pressure *Journal of Applied Physics* **80** 46–55
- [86] Castañós-Martínez E 2005 Influence de la fréquence d'excitation sur les phénomènes de contraction et de filamentation dans les décharges micro-ondes entretenues à la pression atmosphérique
- [87] Grotti M and Todolí J-L 2020 Nitric acid effect in inductively coupled plasma mass spectrometry: new insights on possible causes and correction *J. Anal. At. Spectrom.* **35** 1959–68

- [88] Tan S H and Horlick G 1986 Background Spectral Features in Inductively Coupled Plasma/Mass Spectrometry *Appl. Spectrosc.*, AS **40** 445–60
- [89] Nam S-H, Chung H-I, Kim J-J and Lee Y-I 2008 Mass Background Spectra of ICP-MS with Various Acids *Bulletin of the Korean Chemical Society* **29** 2237–40