

UNIVERSITE DE LIMOGES

Faculté des Sciences et Techniques

Ecole Doctorale Science, Technologie, Santé

Laboratoire Sciences des Procédés Céramiques

et des Traitements de Surfaces

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline : Chimie, Chimie Physique

Présentée et soutenue publiquement par

Claire Tendero

Soutenance prévue le 18 Octobre 2005

**Torche plasma micro-onde à la pression atmosphérique : application
au traitement de surfaces métalliques**

Directeur de Thèse : Jean Desmaison

Co-encadrant : Christelle Tixier

Jury :

Rapporteurs

Madame C. Boise-Laporte	Chargée de Recherches	Université de Paris XI
Monsieur T. Belmonte	Chargé de Recherches	Université de Nancy

Examineurs

Monsieur A. Catherinot	Professeur	Université de Limoges
Monsieur J. Desmaison	Professeur	Université de Limoges
Monsieur P. Leprince	Directeur de Recherches	Université Paris XI
Madame C. Tixier	Maitre de Conférence	Université de Limoges

Invités

Monsieur B. Bergaya	Directeur	CRT Plasma-Laser, Orléans
Monsieur O. Leroy	Chargée de Recherches	Université de Paris XI
Monsieur P. Tristant	Maitre de Conférence	Université de Limoges

A Tibo et mes parents, André & Anne-Marie

Remerciements

Ma première pensée est pour M. Jean Desmaison, mon directeur de thèse, qui jusqu'à la fin m'a encadrée avec un immense courage. C'était quelqu'un de très humain que j'appréciais énormément.

C'est donc avec beaucoup d'émotion que je rédige ces quelques lignes qui ponctuent la fin de trois années riches d'enseignements et d'expériences.

Le projet présenté ici est le fruit de la collaboration de nombreuses personnes avec qui j'ai eu la chance de travailler et que je tiens à remercier.

Un grand merci tout d'abord à M. Philippe Leprince grâce à qui cette aventure a commencé. Merci pour ses précieux conseils, sa gentillesse et tout ce qu'il m'a appris.

Merci également à l'équipe qui a encadré ma thèse tout au long de ce parcours semé d'embûches :

- M. Jean Desmaison, mon directeur, pour m'avoir accueillie et guidée au sein de son groupe,
- Me. Christelle Tixier pour son soutien, sa confiance et la liberté qu'elle m'a laissée,
- M. Pascal Tristant pour m'avoir offert l'opportunité d'enseigner et pour sa bonne humeur quotidienne.

Merci aux rapporteurs de ce manuscrit, Me. Caroline Boisse Laporte et M. Thierry Belmonte qui malgré un agenda très chargé m'ont fait l'immense honneur d'accepter de juger mon travail. Merci pour toutes leurs remarques constructives qui feront avancer ce projet.

Merci aux autres membre du jury :

- Mrs. Alain Catherinot, président, et Michel Vardelle pour avoir pris le temps de lire et critiquer mon manuscrit,
- M. Baddredine Bergaya pour avoir assuré la majeure partie du financement de ma thèse,
- M. Olivier Leroy pour sa gentillesse et son aide sur les calculs de modélisation électromagnétique,

Merci à l'équipe du LPGP d'Orsay pour son accueil très chaleureux ainsi que le prêt de la torche et du spectromètre.

Merci aux membres du laboratoire SPCTS pour leur aide précieuse, en particulier :

- M. Alain Grimaud pour ses idées ingénieuses qui ont permis de réaliser le porte-substrat,
- M. Gilles Mariaux pour ses conseils sur les calculs de modélisation des écoulements,
- M. Christophe LeNinniven pour sa disponibilité.

Merci enfin à tous les thésards (nouveaux et anciens), personnels techniques et étudiants qui ont contribué à rendre inoubliables toutes ces années passées à Limoges.

Résumé

Ce manuscrit est consacré à l'étude d'une torche plasma micro-onde fonctionnant à la pression atmosphérique pour la préparation de surfaces métalliques, plus particulièrement le dégraissage et l'oxydation de surface d'alliage aluminium Al2024 avant revêtement peinture d'une part et le décapage de TA6V avant soudage d'autre part.

Des conditions optimales de fonctionnement sont dégagées grâce à une étude du comportement du plasma par spectroscopie d'émission optique et modélisation électromagnétique : le plasma généré par la torche est un gaz ionisant de température électronique $T_e = 7500$ K et dont la densité d'espèces actives est favorisée par une puissance micro-onde l'ordre de 600 W, un débit de gaz plasmagène élevé et un positionnement proche de la base du jet.

L'application de la torche aux cas particuliers du dégraissage et de l'oxydation de surface sont ensuite étudiés en terme d'énergie de surface et de profil de composition chimique en profondeur. Les résultats sont encourageants puisque le traitement plasma permet d'améliorer l'énergie de surface (elle passe de 32 mN/m à 72 mN/m) et de doubler l'épaisseur de la couche d'oxyde natif.

Mots clefs : plasma, micro-ondes, pression atmosphérique, spectroscopie d'émission optique, modélisation électromagnétique, dégraissage, oxydation, énergie de surface, SDL.

Abstract

This project is aimed at applying an atmospheric pressure microwave plasma torch to the treatment of metallic substrates. More precisely the applications are, on one hand, the oil removal from Al2024 samples and their surface oxidation before painting and on the other hand, cleaning TA6V substrates before welding.

First of all optimal working conditions are defined thanks to investigations about the plasma behaviour by optical emission spectroscopy and electromagnetic calculations. This study puts the light on the fact that the plasma is ionizing, its electronic temperature is about 16500 K and the density of active species is favoured by a 600 W feeding power, a high plasma gas flow rate and a substrate location as close to the basis of the plasma jet as possible.

The torch is quite efficient to remove oil from substrates and oxidise them in so far as the surface energy is improved (it increases from 32 mN/m to 72 mN/m) and the native oxide layer thickness is doubled.

Keywords: plasma, microwave, atmospheric pressure, OES, electromagnetic calculations, oil removal, oxidation, surface energy, GDOES.

Table des matières

INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE : LES SOURCES PLASMA A LA PRESSION ATMOSPHERIQUE	3
1. Généralités	3
1.1. Définitions	3
1.1.1. Grandeurs caractéristiques des plasmas	4
1.1.2. Classification des plasmas	5
1.2. Les plasmas à la pression atmosphérique : LTE ou non-LTE ?.....	6
1.2.1. Les plasmas LTE	6
1.2.2. Les plasmas non-LTE	7
2. Description des sources plasma à pression atmosphérique	9
2.1. Décharges continues et basse fréquence	10
2.1.1. Mode de fonctionnement continu : les torches à plasma d'arc	10
2.1.2. Mode de fonctionnement pulsé	13
2.2. Les décharges radiofréquence.....	17
2.2.1. Les décharges RF haute puissance.....	17
2.2.2. Les décharges basse puissance.....	19
2.3. Les plasmas induits par micro-ondes (MIPs).....	23
2.3.1. Les structures résonantes	24
2.3.2. Les torches plasma	25
2.3.3. Les plasmas microstrip	29
2.4. Bilan	30
3. Traitements et revêtements de surfaces par des sources plasma fonctionnant à pression atmosphérique	33
3.1. Les traitements de surfaces	33
3.1.1. Le nettoyage de surface	34
3.1.2. La gravure de surface.....	36
3.1.3. L'activation de surface.....	36
3.2. Les revêtements de surface.....	39
3.2.1. Les dépôts APS	39
3.2.2. Les dépôts PECVD	41
4. Conclusion.....	45

CHAPITRE 2. TORCHE PLASMA MICRO-ONDE A LA PRESSION ATMOSPHERIQUE :	
PRESENTATION GENERALE	49
1. Description de l'appareillage.....	49
1.1. La torche plasma micro-onde	49
1.2. Le porte substrat	52
2. Etude du plasma	56
2.1. Observations	56
2.2. Spectroscopie d'émission optique	58
2.2.1. Montage expérimental	58
2.2.2. Etude paramétrique	60
2.2.3. Etude des paramètres plasma	75
2.3. Bilan	81
3. Etude du champ électromagnétique	83
3.1. Le code de calcul : CST Microwave Studio®	83
3.1.1. Principe	83
3.1.2. Le domaine de calcul	86
3.1.3. Les sorties	89
3.2. Résultats	91
3.2.1. Modélisation électromagnétique de la torche	91
3.2.2. Modélisation électromagnétique du plasma	94
3.3. Bilan	98
4. Les améliorations de la structure.....	100
4.1. Amorçage autonome de la décharge.....	100
4.1.1. Cahier des charges	100
4.1.2. Résultats.....	102
4.2. Gainage du plasma.....	106
4.2.1. Modélisation des écoulements de gaz.....	107
4.2.2. Réalisation de la maquette	111
5. Conclusion.....	113
CHAPITRE 3. TORCHE PLASMA MICRO-ONDE A LA PRESSION ATMOSPHERIQUE :	
APPLICATION A LA PREPARATION DE SURFACES METALLIQUES	115
1. Préparation de surface d'un alliage AU4G avant revêtement peinture	115
1.1. Contexte de l'étude.....	115
1.2. Techniques de caractérisation.....	117
1.2.1. Evaluation de l'énergie de surface	118
1.2.2. Spectroscopie à décharge lumineuse (SDL).....	120

1.3. Dégraissage.....	123
1.3.1. Protocole expérimental	123
1.3.2. Résultats.....	125
1.3.3. Bilan sur le dégraissage	134
1.4. Effet de la torche sur l'oxydation de surface	134
1.4.1. Protocole expérimental	134
1.4.2. Résultats.....	136
1.4.3. Bilan sur les essais d'oxydation.....	143
2. Préparation de surface d'un alliage TA6V avant soudage	145
2.1. Contexte de l'étude – Cahier des charges	145
2.2. Protocole expérimental	147
2.3. Résultats	148
3. Conclusion.....	150
 CONCLUSION GENERALE	 153
 ANNEXES.....	 157
Annexe I. Liste des sigles	157
Annexe II. La turbulence.....	158
Annexe III. Guidage des ondes électromagnétiques.....	159
Annexe IV. La spectroscopie d'émission optique	169
Annexe V. La spectroscopie de décharge lumineuse (SDL).....	171
 BIBLIOGRAPHIE	 172

Liste des tableaux

Tableau 1-1 : Principales caractéristiques des plasmas LTE et non-LTE	7
Tableau 1-2 : Caractéristiques d'une torche plasma RF avec un plasma d'argon à 6000 K	18
Tableau 1-3 : Exemples de micro-plasmas RF.....	23
Tableau 1-4 : Caractéristiques des sources plasma à la pression atmosphérique	30
Tableau 1-5 : Exemples de nettoyage de surface par plasma à pression atmosphérique.....	34
Tableau 1-6 : Gravure de surface par plasma à pression atmosphérique.....	36
Tableau 1-7 : Exemples d'activation de surface par plasma à pression atmosphérique.....	37
Tableau 1-8 : Exemples de dépôts APS ''	41
Tableau 1-9 : Exemples de dépôts de polymères par plasma à la pression atmosphérique	42
Tableau 1-10 : Exemples de dépôts de carbone par plasma à la pression atmosphérique.....	43
Tableau 1-11 : Exemples de dépôts d'oxyde par plasma à la pression atmosphérique	43
Tableau 1-12 : Bilan sur les sources plasma à pression atmosphérique au stade industriel.....	46
Tableau 1-13 : Bilan sur les sources plasma à pression atmosphérique au stade laboratoire	47
Tableau 2-1 : Reproductibilité de la mesure de température sur un substrat TA6V (P = 700 W, débit d'argon central = 7.5 slm, vitesse de translation du porte-substrat = 10 cm/s, hauteur du substrat = 3.9 cm au dessus de la buse)	54
Tableau 2-2 : Paramètres de l'étude de reproductibilité.....	63
Tableau 2-3 : Caractéristiques des raies d'argon I utilisées pour le calcul de la température d'excitation ¹⁴⁵	76
Tableau 2-4 : Rôle du diamètre de l'iris sur la position du pic de résonance et le transfert de puissance.....	106
Tableau 2-5 : Observation sur la trajectoire des gaz et l'efficacité d'évacuation de la poudre.....	112
Tableau 3-1 : Solutions alternatives à l'emploi de solvants chlorés et de chrome hexavalent	117
Tableau 3-2 : Valeur des composantes polaires et dispersives des solvants utilisés dans cette étude	119
Tableau 3-3 : Etapes de préparation de surface avant dégraissage plasma	124
Tableau 3-4 : Paramètres des traitements plasma pour l'étude du dégraissage.....	125
Tableau 3-5 : Etude de la reproductibilité du traitement plasma - Dispersion des valeurs de l'énergie de surface	126
Tableau 3-6 : Bilan de l'étude paramétrique pour le dégraissage plasma.....	130
Tableau 3-7 : Gamme de préparation des échantillons AU4G pour l'étude de l'oxydation par plasma.....	135
Tableau 3-8 : Paramètres du traitement plasma pour l'étude de l'oxydation des substrats AU4G	136
Tableau 3-9 : Cahier des charges de la préparation de surface avant soudure	147
Tableau 3-10 : Paramètres des traitements plasma pour la préparation de surface avant soudage.....	148
Tableau 3-11 : Bilan des résultats sur le traitement de surface TA6V par plasma avant soudage	150

Liste des figures

Figure 1-1 : Classification des plasmas (température électronique en fonction de la densité électronique) ⁷	5
Figure 1-2 : Evolution des températures (électrons et lourds) avec la pression dans un plasma d'arc de mercure ⁷	8
Figure 1-3 : Fréquence des électrons et des ions dans les plasmas froids.....	9
Figure 1-4 : Principe des torches à plasma d'arc (gauche : arc soufflé, droite : arc transféré).....	11
Figure 1-5 : Plazjet (Tafa, Praxair).....	11
Figure 1-6 : Sultzer Metco Triplex II Plasma Spray Gun.....	11
Figure 1-7 : Plasmapien (gauche) et Plasmapien Xtension (droite), PVA-TEPLA ²²	12
Figure 1-8 : Principe de la décharge couronne (configuration pointe-plan)	13
Figure 1-9 : Décharge pointe-plan (gauche : couronne positive, droite : couronne négative)	14
Figure 1-10 : Principe d'une DBD (photo : un plasma hors équilibre à la pression atmosphérique)	14
Figure 1-11: Principe du procédé Aldyne TM	16
Figure 1-12: Principe du procédé AcXys.....	16
Figure 1-13: Micro décharge DC (Evju et al. ⁴⁵).....	17
Figure 1-14: Torche plasma RF (Teckna Plasma System Inc ⁵⁰).....	18
Figure 1-15 : Principe du procédé IST	19
Figure 1-16: Représentation schématique de l'APPJ	20
Figure 1-17: Le plasma Atmoflo TM peut nettoyer et activer les surfaces avant assemblage ⁵⁵	20
Figure 1-18: Schéma de la torche plasma froid	21
Figure 1-19: Schéma du stylo RF	22
Figure 1-20: Schéma de la torche barrière.....	22
Figure 1-21: Schéma d'un micro-plasma couplé capacitivement (CCMP)	23
Figure 1-22 : Fréquences et modes de résonance d'une cavité cylindrique.....	25
Figure 1-23 : Schéma de la TIA.....	26
Figure 1-24 : Les trois différentes zones qu'il est possible de distinguer dans un jet plasma produit par la TIA.	26
Figure 1-25 : Schéma de la MPT. Il existe deux types d'applicateurs : le surfaguide (à gauche) et le surfatron (à droite)	28
Figure 1-26 : Schéma de la torche plasma pulsée (Baeva et al.).....	29
Figure 1-27 : La source Cyrannus®I (Iplas, Allemagne) ⁸⁸	29
Figure 1-28 : Classification des sources plasma à pression atmosphérique	32
Figure 1-29 : Photo d'un plasma froid stérilisant un outil dentaire à la pression atmosphérique à Loughborough University (Plasma & pulsed power research group).....	34
Figure 1-30 : Le groupe du Professor Hicks (UCLA: Chemical Engineering Department, Semiconductors Manufacturing) a développé l'APPJ pour le nettoyage, la gravure et le dépôt. Sur la photo, la flamme froide (T~75°C) est en contact avec la main d'un étudiant.....	35
Figure 1-31 : Les systèmes de traitement 3D Plasma-Jet® corona ²³ (sur la gauche) et BottleDyne TM ⁴² (sur la droite). Le plasma améliore la tension de surface du matériau et augmente sa mouillabilité. Ceci donne lieu à une liaison solide entre une encre, une colle, un dépôt et la surface du matériau traité.....	37
Figure 1-32 : Etalement de l'encre sur un échantillon avant (partie gauche de l'échantillon) et après (partie droite de l'échantillon) traitement par le Plasma pen (Tepla-PVA) ²²	38

Figure 1-33 : Traitement en ligne Plasmatreteat® du EPDM/TPE extrudé avant collage ²⁴	38
Figure 1-34 : Principe de la projection plasma	39
Figure 1-35 : Observation MEB d'une section d'un dépôt APS.....	40
Figure 1-36 : Dépôt d'une large gamme de matériaux (même céramiques) par projection plasma totalement automatisée (gauche : Plasma & Thermal Coatings Ltd, droite : Plasma Giken co).....	40
Figure 2-1: Photo de la torche plasma micro-onde conçue par P. Leprince et al. au LPGP	49
Figure 2-2 : Description des divers éléments du montage expérimental	50
Figure 2-3 : Répartition de l'énergie micro-onde au sein du dispositif plasma	51
Figure 2-4 : Photographie représentant le fonctionnement du porte substrat (a) / Passage du plasma sur l'échantillon (b)	53
Figure 2-5 : Influence des paramètres opératoires sur l'allure du jet plasma	57
Figure 2-6 : Instabilité du plasma observée dans le cas d'un mélange argon-oxygène injecté au centre.	58
Figure 2-7 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la spectroscopie d'émission optique.....	59
Figure 2-8 : Spectre d'émission spontanée d'un plasma d'argon enregistré à 5 mm de la base du jet (P = 400 W, débit d'argon 3.1 slm, temps d'intégration 3 ms, 10 scans)	60
Figure 2-9 : Spectre d'émission spontanée d'un plasma d'argon enregistré à 15 mm de la base du jet (P = 400 W, débit d'argon 3.1 slm, temps d'intégration 50 ms, 10 scans)	61
Figure 2-10 : Représentation schématique des niveaux excités d'un atome ou d'un ion dans laquelle $E_{i,z}^{n,l}$ représente l'énergie d'un niveau excité et $E_{i,z+1}$ l'énergie d'ionisation de l'atome i	78
Figure 2-11 : Traitement du spectre par la méthode de l'inversion d'Abel qui permet d'obtenir un profil radial du plasma	82
Figure 2-12 : Signal d'excitation injecté au sein de la structure via le port d'entrée.....	84
Figure 2-13 : Amortissement du signal récolté par le port d'entrée après propagation au sein de la structure	84
Figure 2-14 : Fonction de transfert S déterminée à la convergence du calcul	85
Figure 2-15 : Evolution au cours du temps de l'énergie totale au sein de la structure.....	85
Figure 2-16 : Représentation utilisée pour modéliser la torche plasma micro-onde	88
Figure 2-17 : Conditions aux limites de la torche. Toutes les frontières sont métalliques.	88
Figure 2-18 : Représentation en coupe du maillage de la torche (119 416 cellules cubiques).....	89
Figure 2-19 : Comportement du système en fonction de la fréquence : (a) puissance transférée à la structure et (b) répartition du champ électrique correspondante.....	90
Figure 2-20 : Représentation vectorielle (gauche) et en valeur absolue (droite) de la répartition du champ électrique au sein de la structure.....	91
Figure 2-21 : Répartition du champ électromagnétique (composante électrique à gauche, composante magnétique à droite).....	92
Figure 2-22 : Influence de la longueur de l'amorçeur sur la réponse en fréquence de la torche	93
Figure 2-23 : Influence de la longueur du coaxial sur la réponse en fréquence de la torche	93
Figure 2-24 : Influence de la longueur du guide sur la réponse en fréquence de la torche.....	94
Figure 2-25 : Gradient de densité électronique utilisé pour la modélisation du plasma ¹⁶²	95
Figure 2-26 : Puissance absorbée au sein du plasma pour différentes fréquences de collisions ν . $\nu = 10^{10} \text{ s}^{-1}$ (a), $\nu = 4.10^{10} \text{ s}^{-1}$ (b).....	96
Figure 2-27 : Schéma de la structure comportant la cavité cylindrique.....	101
Figure 2-28 : Représentation de la répartition du champ électrique au sein de la structure à 2.45 GHz. Mode E_{012}	103

Figure 2-29 : Représentation de la répartition du champ électrique au sein de la structure à 2.45 GHz. Mode E_{011}	105
Figure 2-30 : Définition du domaine de calcul : cas d'une injection tangentielle	107
Figure 2-31 : Représentation du maillage	108
Figure 2-32 : Exemple de résultat fourni par le logiciel (représentation vectorielle de la vitesse selon une coupe en z du domaine, dans le cas d'une injection tangentielle)	108
Figure 2-33 : Représentation vectorielle de la vitesse selon une coupe en $z = 2$ mm et $z = 40$ mm du domaine, dans le cas d'une injection verticale	109
Figure 2-34 : Représentation vectorielle de la vitesse selon une coupe en $z = 2$ mm et $z = 40$ mm du domaine, dans le cas d'une injection tangentielle	110
Figure 2-35 : Représentation vectorielle de la vitesse selon une coupe en $z = 2$ mm et $z = 40$ mm du domaine, dans le cas d'une injection tangentielle inclinée	110
Figure 2-36 : Représentation de la maquette.	111
Figure 2-37 : Trajectoire du gaz injecté verticalement	112
Figure 2-38 : Trajectoire du gaz injecté de façon tangentielle	112
Figure 2-39 : Trajectoire du gaz injecté de façon tangentielle inclinée	112
Figure 3-1 : Schéma de la croissance de la couche d'oxyde à la surface de l'aluminium par anodisation.....	116
Figure 3-2 : Energie superficielle – Relation de Young.....	118
Figure 3-3 : Principe de la mesure d'énergie de surface par étalement de l'encre. A gauche, la tension de surface de l'encre est trop élevée par rapport à l'énergie de surface du substrat. A droite, l'énergie superficielle de l'échantillon est supérieure ou égale au calibre de l'encre.	120
Figure 3-4 : Cratère d'érosion obtenu par SDL (à gauche, profil du cratère tracé par le dektak 2A)	121
Figure 3-5 : Exemple de profils de concentration des éléments de l'alliage AU4G en fonction de la durée d'érosion	122
Figure 3-6 : Définition du domaine de validité de l'analyse.....	122
Figure 3-7: Relation entre Vdc et la composition en %at. des divers éléments	123
Figure 3-8 : Observation au microscope électronique à balayage d'un probable amas de graisse cuite à la surface de l'échantillon après traitement	128
Figure 3-9 : Représentation schématique des couches du substrats AU4G d'après les profils SDL.....	139
Figure 3-10 : Teneur en oxygène et en aluminium d'une couche d'oxyde réalisée par oxydation thermique d'un barreau d'aluminium ¹⁸¹	143
Figure 3-11 : Influence sur les profils de concentrations des corrections appliquées au traitement de données (travaux de Michler et al. ¹⁸⁹). Cas d'une couche d'oxyde de titane déposée par sol-gel sur du TA6V.	144
Figure 3-12 : Schéma d'un moteur SNECMA. La pièce concernée par cette étude se situe au niveau du compresseur	145
Figure 3-13 : Problématique de la préparation de surface de TA6V avant soudage TIG. (a) vue globale, (b) schéma en coupe selon la section A, vue de dessous.	146
Figure 3-14 : Montage expérimental pour la préparation de surface avant soudage.....	147
Figure 3-15 : Mise en évidence de la zone traitée par la torche plasma	148
Figure 3-16 : Influence des paramètres de traitements sur le profil de la zone traitée	149

Liste des graphes

Graphe 2-1 : Influence de la vitesse de translation du porte substrat sur la température du substrat	55
Graphe 2-2 : Influence de la hauteur du substrat par rapport à la buse sur sa température	55
Graphe 2-3 : Influence de la puissance micro-onde sur la température du substrat	55
Graphe 2-4 : Influence du débit d'argon central sur la température du substrat.....	55
Graphe 2-5 : Influence de la nature du gaz injecté en périphérie (4 slm) sur la température du substrat	56
Graphe 2-6 : Influence de la hauteur d'observation sur l'intensité de la raie d'argon à 811 nm	64
Graphe 2-7 : Influence de la hauteur d'observation sur l'intensité de la raie d'oxygène à 777 nm	64
Graphe 2-8 : Influence de la hauteur d'observation sur l'intensité de la raie d'azote à 337 nm.....	65
Graphe 2-9 : Influence de la puissance micro-onde sur l'intensité de la raie d'argon (811 nm)	66
Graphe 2-10 : Influence de la puissance micro-onde sur l'intensité de la raie d'oxygène (777 nm).....	67
Graphe 2-11 : Influence de la puissance micro-onde sur l'intensité de la raie d'azote (337 nm).....	67
Graphe 2-12 : Influence du débit d'argon central sur l'intensité de la raie d'argon (811 nm)	69
Graphe 2-13 : Influence du débit d'argon central sur l'intensité de la raie d'oxygène (777 nm)	69
Graphe 2-14 : Influence du débit d'argon central sur l'intensité de la raie d'azote (337 nm)	70
Graphe 2-15 : Influence de la nature du gaz de gainage sur l'intensité de la raie d'argon à 811 nm, enregistrée à 5 mm de la base du jet plasma (P = 600W, Débit d'argon central = 7.5 slm).....	71
Graphe 2-16 : Influence de la nature du gaz de gainage sur l'intensité de la raie d'oxygène à 777 nm, enregistrée à 5 mm de la base du jet plasma (P = 600W, Débit d'argon central = 7.5 slm).....	72
Graphe 2-17 : Influence de la nature du gaz de gainage sur l'intensité de la raie d'azote à 337 nm, enregistrée à 5 mm de la base du jet plasma (P = 600W, Débit d'argon central = 7.5 slm).....	72
Graphe 2-18 : Influence de la nature du gaz de gainage sur l'intensité de la raie d'argon à 811 nm, enregistrée à 35 mm de la base du jet plasma (P = 600W, Débit d'argon central = 7.5 slm).....	73
Graphe 2-19 : Influence de la nature du gaz de gainage sur l'intensité de la raie d'oxygène à 777 nm, enregistrée à 35 mm de la base du jet plasma (P = 600W, Débit d'argon central = 7.5 slm)	73
Graphe 2-20 : Influence de la nature du gaz de gainage sur l'intensité de la raie d'azote à 337 nm, enregistrée à 35 mm de la base du jet plasma (P = 600W, Débit d'argon central = 7.5 slm).....	74
Graphe 2-21 : Tracé de Boltzmann à partir du spectre d'un plasma d'argon enregistré à 5 mm au dessus de la buse (P = 600 W, débit d'argon central = 7.5 slm, pas d'injection en périphérie)	77
Graphe 2-22 : Représentation de b(p) en fonction de p calculé pour un plasma d'argon (P = 600 W, débit d'argon 7.5 slm) dont le spectre est enregistré à 5 mm.	80
Graphe 2-23 : Section efficace de collision de l'Hélium, l'Argon, et le Xénon en fonction de l'énergie des électrons.....	87
Graphe 2-24 : Comparaison entre le gradient de densité électronique et le gradient de densité de puissance absorbée pour différentes valeurs de densité électronique et de fréquence de collision. La valeur de référence pour la fréquence de collisions électron –neutre est de 10^{10} s^{-1}	96
Graphe 2-25 : Influence de la variation de la densité électronique sur la valeur de la densité de puissance absorbée.	97
Graphe 2-26 : Influence de la variation de la fréquence de collisions électrons - neutres sur la valeur de la densité de puissance absorbée.....	98
Graphe 2-27 : Gradient de densité électronique observé pour un plasma d'argon généré par la TIA ¹⁹³	99

Graphe 2-28 : Fréquences et modes de résonance des cavités cylindriques modélisées	101
Graphe 2-29 : Réponse en fréquence de la cavité optimisée (fonction de transfert S)	104
Graphe 2-30 : Réponse en fréquence de la demi cavité.....	105
Graphe 3-1 : Influence de la puissance micro-onde sur E (traitements D1, D5, D6, D7).....	127
Graphe 3-2 : Influence du débit central d'argon sur E (traitements D1, D8, D9)	127
Graphe 3-3 : Influence de la hauteur du substrat sur E (traitements D1, D10, D11).....	127
Graphe 3-4: Influence du nombre de passages sur E (traitements D1, D2, D3, D4).....	127
Graphe 3-5 : Influence de la périphérie de gaz (4 slm) sur E (traitements D1, D12, D13, D14).....	129
Graphe 3-6 : Influence du débit d'oxygène en périphérie sur E (traitements D1, D13, D15).....	130
Graphe 3-7 : Evolution de l'énergie de surface d'un échantillon traité par plasma (D3) au cours du temps	131
Graphe 3-8 : Comparaison des profils SDL entre un substrat non traité et un substrat graissé non traité	132
Graphe 3-9 : Profils SDL d'un échantillon graissé avant et après traitement plasma	133
Graphe 3-10 : Evaluation de la durée d'érosion de la couche d'oxyde superficielle sur les substrats	133
Graphe 3-11 : Evolution des composantes de l'énergie de surface de l'alliage AU4G en fonction du traitement plasma	136
Graphe 3-12 : Profils SDL de l'échantillon non traité après 10 s d'érosion (a). Etude plus particulière des deux premières secondes (b).....	138
Graphe 3-13 : Profil SDL avant et après traitement plasma O1 : (40 passages, 24 mm par rapport à la base du jet plasma).....	140
Graphe 3-14 : Profil SDL avant et après traitement plasma O2 : (20 passages, 24 mm par rapport à la base du jet plasma).....	140
Graphe 3-15 : Profil SDL avant et après traitement plasma O3 : (40 passages, 39 mm par rapport à la base du jet plasma).....	141
Graphe 3-16 : Epaisseur estimée de la couche d'oxyde superficielle en fonction des divers traitements plasma (O1, O2, O3).....	141

Introduction

Mercredi 27 Avril 2005 : sur la piste Concorde de l'aéroport de Toulouse Blagnac, un immense Albatros s'élance et arrache ses 420 tonnes de la surface de la terre. Il est alors 10h29 et l'A380 vient de décoller¹.

Ce véritable défi technologique, puisque le dernier-né d'Airbus composé de plus de trois millions de pièces détachées est le plus gros avion commercial jamais conçu, a abouti grâce à la mise en œuvre d'une large gamme de procédés et matériaux innovants. Dans un souci de combiner légèreté, bonnes propriétés mécaniques et résistance à la corrosion, l'A380 fait largement appel aux composites (leur part s'élève à plus de 25% contre 18% pour l'A340) et aux alliages base titane ou base aluminium. A titre d'exemple, les ailes conférant à l'avion ses 80 m d'envergure sont notamment composées d'aluminium, de carbone, d'alliage base titane, le tout comportant des fixations inox ou titane. La diversité des matériaux utilisés rend leur assemblage complexe et nécessite donc des techniques de préparation de surfaces performantes et qui respectent les normes environnementales de plus en plus contraignantes. A l'heure actuelle les traitements par voie humide (dégraissage, décapage chimique, anodisation) sont largement implantés dans l'industrie aéronautique. Cependant, même si leur efficacité n'est plus à démontrer, leur caractère polluant en terme de rejet de solvant et d'utilisation de métaux lourds tend à les faire disparaître au profit de technologies dites propres.

Les technologies plasma, qui ont connu un essor considérable sous l'impulsion de l'industrie microélectronique appartiennent à cette catégorie. Néanmoins, leur implantation dans le milieu industriel est bridée par le fait qu'elles fonctionnent à basse pression. Le vide impose une augmentation importante des coûts et gêne l'intégration du procédé à une ligne de production en continu. D'où l'idée qui a donné naissance à ce projet : transposer à la pression atmosphérique la technologie plasma sous vide.

Pour mener à bien cette étude, diverses structures mettent en commun leurs compétences complémentaires :

- le Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas (LPGP, UMR CNRS 8578, Université Paris XI, Orsay), spécialiste des plasmas et qui a breveté une torche plasma micro-onde fonctionnant à la pression atmosphérique,

- le laboratoire de Sciences des Procédés Céramiques et Traitements de Surfaces (SPCTS, UMR CNRS 6638, Université de Limoges) qui possède un vaste acquis sur les traitements et revêtements de surface par plasmas basse pression,
- le groupe SNECMA Moteurs, donneur d'ordre qui oriente les applications de la torche et la définition du cahier des charges,
- le CRT Plasma-Laser (Orléans) et l'ANVAR qui assurent le soutien financier.

Le projet s'articule autour de trois thèmes. Il s'agit tout d'abord de mettre en place le dispositif de traitement des échantillons : cela passe par l'implantation au sein du laboratoire de la torche plasma micro-onde fournie par le LPGP, l'installation des lignes de gaz, la conception et la caractérisation du porte substrat.

Dans un second temps, le procédé est caractérisé : des points de fonctionnement sont mis en évidence grâce à une étude du plasma par spectroscopie d'émission optique et une modélisation du comportement électromagnétique de la structure.

Enfin, les potentialités de la torche plasma micro-onde pour la préparation de surface sont étudiées. Des substrats métalliques sont traités et caractérisés en termes d'énergie de surface et de composition chimique. Deux applications sont visées :

- d'une part, le nettoyage et l'oxydation d'alliage d'aluminium avant revêtement peinture comme alternative au dégraissage par solvant et à l'anodisation impliquant du chrome VI,
- d'autre part, le dégraissage de substrats en TA6V en ligne avant soudage afin de supprimer l'étape de décapage chimique.

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à une étude bibliographique faisant le point des applications en traitements et revêtements de surfaces de diverses sources plasma fonctionnant à la pression atmosphérique, qu'elles soient encore au stade de développement en laboratoire ou déjà implantées dans le milieu industriel.

Le deuxième chapitre se focalise sur la description et la caractérisation de la torche plasma micro-onde. Il s'agit ici de comprendre le rôle des divers paramètres opératoires sur le comportement du plasma afin de pouvoir adapter correctement la torche aux applications visées. Pour cela, une étude est menée par spectroscopie d'émission optique et complétée par des calculs électromagnétiques à l'aide du code commercial CST Microwave Studio®.

Enfin, le dernier chapitre présente les résultats relatifs au traitement et à la caractérisation des échantillons fournis par les donneurs d'ordre.

Chapitre 1. Etude bibliographique : les sources plasma à la pression atmosphérique

Les plasmas sont des milieux très actifs chimiquement. Selon leur mode d'excitation et leur puissance de travail, ils peuvent générer des températures basses (plasmas froids) ou très élevées (plasmas chauds). De ce fait, les technologies plasma trouvent leur application dans de nombreux domaines : traitements et revêtements de surfaces, destruction de déchets, traitements d'effluents gazeux, synthèse chimique, usinage...

Ce chapitre dresse un état de l'art de ces sources plasmas fonctionnant à la pression atmosphérique en s'intéressant plus particulièrement à celles qui sont encore en cours de développement en laboratoire : les plasmas d'arc et les plasmas inductifs ne sont qu'abordés.

Après un bref rappel sur les différents types de plasma existants, les diverses sources sont décrites en termes de conception et principe de fonctionnement. Ensuite, l'étude se focalise sur leur application aux traitements et revêtements de surface, pour s'achever sur un bilan comparatif des avantages et contraintes de chaque dispositif.

1. Généralités

1.1. Définitions

Un plasma est un gaz plus ou moins ionisé. Il correspond au quatrième état de la matière et forme plus de 99% de l'univers connu à l'heure actuelle.

Il est constitué d'électrons, d'ions et de neutres à l'état fondamental et à l'état excité, ainsi que de photons. A l'échelle macroscopique, il est électriquement neutre. Cependant, contrairement aux gaz, il comporte des porteurs de charges libres : il est donc électriquement conducteur.

Génération d'un plasma

Pour créer un plasma², il faut appliquer une énergie suffisante au gaz pour réorganiser la structure électronique des espèces (atomes ou molécules) et produire des espèces excitées et des ions. Cette énergie peut être soit thermique, soit apportée par un courant électrique ou un rayonnement électromagnétique.

Les plasmas à pression atmosphérique décrits dans cette étude sont produits à partir d'énergie électrique : ce sont des plasmas d'arc et des plasmas de décharge (radiofréquence ou micro-onde). Le champ électrique auquel est soumis le gaz fournit de l'énergie aux électrons qui sont les espèces chargées les plus mobiles. L'énergie électronique est ensuite transmise aux espèces neutres par collisions. Régies par des lois probabilistiques, ces collisions électrons – neutres³ sont de deux types :

- les collisions élastiques : elles ne changent pas l'énergie interne des neutres mais provoquent un très faible accroissement de leur énergie cinétique,
- les collisions inélastiques : elles provoquent une modification de la configuration électronique des neutres. Leurs électrons transitent vers des niveaux d'énergie supérieurs. Il se forme alors des espèces excitées voire des ions si les collisions sont suffisamment énergétiques.

La plupart des états excités ont une durée de vie très courte : ils se désexcitent par émission d'un photon. Les métastables sont également des états excités mais ils possèdent une très faible probabilité de se désexciter par émission de photon. Ils se désexcitent plutôt en cédant leur énergie au cours de collisions : de ce fait leur durée de vie est plus élevée.

1.1.1. Grandeurs caractéristiques des plasmas⁴

La température électronique T_e désigne la température des électrons. Pour des systèmes à l'équilibre, elle est reliée à l'énergie cinétique moyenne par l'Equation 1-1 :

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}kT_e \quad \text{Equation 1-1}$$

où k désigne la constante de Boltzmann et v la vitesse moyenne des électrons. Il est fréquent de trouver la température électronique exprimée en eV ($1\text{eV} = 11600\text{K}$).

La densité n est définie comme le nombre de particules par unité de volume, et ce pour chaque espèce (électrons, ions, neutres). La neutralité du plasma implique $n_i = n_e$, en supposant que la densité d'ion négatif est quasiment nulle.

Le degré d'ionisation α est donné par l'Equation 1-2 :

$$\alpha = \frac{n_e}{n_e + n_n} \quad \text{Equation 1-2}$$

En supposant $n_{ions} \neq 0$.

où n_n désigne la densité de neutres. Le degré d'ionisation peut varier de 10^{-7} - 10^{-4} pour les milieux faiblement ionisés à 10^{-1} - 10^0 pour les plasmas fortement ionisés. Pour les plasmas de décharge, il est compris entre 10^{-4} et 10^{-2} .

La longueur de Debye λ_D

Une charge immergée dans un plasma est entourée de charges de signe opposé qui tendent à écranter son champ coulombien. Cette influence a lieu pour toute distance inférieure à la longueur de Debye λ_D définie par l'Equation 1-3

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \cdot k \cdot T_e}{n_e \cdot e^2}} \quad \text{ou} \quad \lambda_D (cm) = 6.9 \sqrt{\frac{T_e (K)}{n_e (cm^{-3})}} \quad \text{Equation 1-3}$$

Il en résulte que la neutralité du plasma n'existe qu'à une échelle d'observation supérieure à λ_D . Cette notion est importante pour concevoir un réacteur plasma : la dimension L de l'enceinte doit être très supérieure à λ_D pour assurer la quasi neutralité du plasma.

Le paramètre λ_D peut varier de quelques microns (plasmas denses) à plusieurs dizaines de mètres (plasmas spatiaux).

1.1.2. Classification des plasmas

Selon le type et la quantité d'énergie transférée au plasma, ses propriétés changent en terme de densité et de température électronique. Ces deux paramètres permettent de classer les plasmas dans diverses catégories, présentées par la Figure 1-1. Les sources plasma à la pression atmosphérique décrites dans ce chapitre se situent dans la zone comprise entre les décharges lumineuses et les arcs.

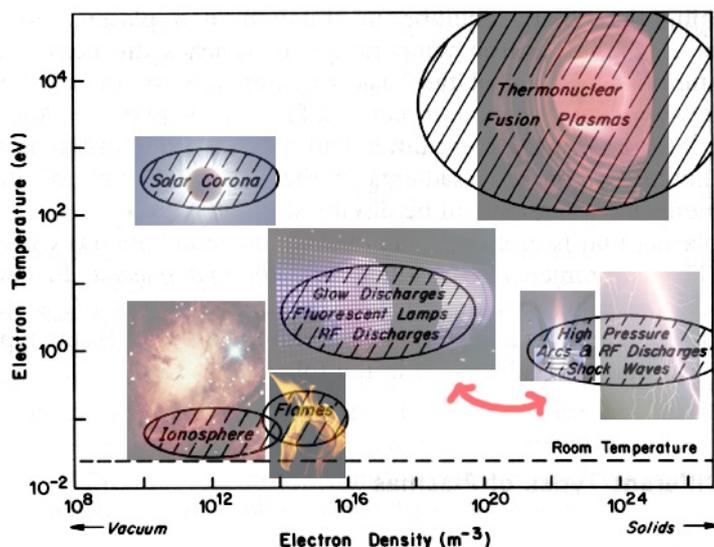


Figure 1-1 : Classification des plasmas (température électronique en fonction de la densité électronique) ⁷

Dans cette classification, il faut distinguer :

- les plasmas à l'équilibre local thermodynamique (ou thermique) : LTE
- les plasmas hors équilibre local thermodynamique : non-LTE

1.2. Les plasmas à la pression atmosphérique : LTE ou non-LTE ?

La notion⁵ d'équilibre local thermodynamique est essentielle, surtout dans le cadre d'études spectroscopiques du plasma, puisque la détermination des paramètres plasma (fonctions de distribution des particules, températures d'excitation, électronique, vibrationnelle...) est basée sur des équations qui diffèrent selon que le plasma est LTE ou non.

1.2.1. Les plasmas LTE

L'équilibre local thermodynamique implique que les réactions chimiques sont gouvernées par des collisions et non par des processus radiatifs. De plus, les phénomènes de collisions doivent être micro réversibles : chaque type de collision doit être compensé par sa réciproque (excitation / désexcitation, ionisation / recombinaison, équilibre cinétique)⁶.

En outre, l'équilibre thermodynamique local requiert des gradients de propriétés du plasma (température, densité, conductivité thermique) suffisamment faibles pour qu'une particule diffusant à l'intérieur du plasma ait le temps de s'établir à l'équilibre⁷.

D'après le critère de Griem⁸, un plasma homogène et optiquement fin est à l'équilibre thermodynamique local si la densité électronique n_e vérifie l'Equation 1-4

$$n_e = 9.10^{23} \left(\frac{E_{21}}{E_{H^+}} \right)^3 \left(\frac{kT}{E_{H^+}} \right) \quad (\text{m}^{-3}) \quad \text{Equation 1-4}$$

Dans cette équation :

- E_{21} représente la différence d'énergie entre l'état fondamental et le premier niveau excité
- E_{H^+} correspond à l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène (13,58 eV)
- T est la température du plasma

Ce critère montre le lien étroit qui existe entre la densité électronique requise pour un état LTE et l'énergie du premier niveau excité.

Ces règles pour atteindre l'équilibre local thermodynamique sont très strictes. De ce fait, la plupart des plasmas dévient du LTE, notamment les plasmas basse densité en laboratoire.

1.2.2. Les plasmas non-LTE

La déviation par rapport à l'équilibre thermodynamique local peut s'expliquer par l'écart à la distribution de Boltzmann décrivant l'équilibre d'excitation. En effet, pour les niveaux d'excitation de basse énergie, la désexcitation par radiation est plus probable que par collision électronique⁶.

L'écart par rapport au LTE peut également provenir de la différence de masse entre les électrons et les lourds. Les électrons, plus légers, sont très mobiles alors que les lourds peuvent être considérés comme statiques. Les électrons sont donc susceptibles de donner lieu à un grand nombre de collisions et de gouverner les transitions : ce sont les moteurs de la décharge. Les déviations par rapport à l'équilibre thermodynamique local sont également dues aux énormes gradients existants dans le plasma et aux phénomènes de diffusion qui en résultent.

La distribution par rapport à l'équilibre local thermodynamique peut être partielle : les niveaux proches du seuil d'excitation⁹ peuvent vérifier cet équilibre (par exemple : les niveaux 5p et supérieurs dans le cas d'un plasma d'argon) alors que les niveaux de plus basse énergie s'écartent de l'équilibre. De tels plasmas sont partiellement à l'équilibre thermodynamique local (pLTE).

Les plasmas hors LTE sont décrits par un modèle à deux températures : une température électronique (T_e) et une température pour les lourds (T_n). Etant donné l'énorme différence de masse existant entre les électrons et les lourds, la température du plasma (ou température du gaz) est fixée par T_n . La différence entre T_e et T_n est d'autant plus grande que la déviation par rapport au LTE est importante.

Le Tableau 1-1 résume les principales caractéristiques des plasmas LTE et non-LTE. Plus de détails au sujet des déviations par rapport à l'équilibre local thermodynamique sont présentés dans les ouvrages de Huddleston & Leonard¹⁰, Griem¹¹, Lochte-Holtgreven¹² et Mitchner & Kruger¹³.

Tableau 1-1 : Principales caractéristiques des plasmas LTE et non-LTE

	LTE plasmas	Non-LTE plasmas
Appellation courante	Plasmas thermiques	Plasmas froids
Propriétés	$T_e = T_n$ Densité électronique: $10^{21} - 10^{26} \text{ m}^{-3}$ Les collisions inélastiques entre les électrons et les lourds créent les espèces actives du plasma alors que les collisions élastiques chauffent les lourds, consommant ainsi l'énergie des électrons.	$T_e \gg T_n$ Densité électronique plus basse : $< 10^{19} \text{ m}^{-3}$ Les collisions inélastiques entre les électrons et les lourds induisent la chimie du plasma. Les lourds sont légèrement échauffés par quelques collisions élastiques, l'énergie des électrons reste donc très élevée.
Exemples ¹⁴	Plasma d'arc (coeur) $T_e = T_n \approx 10\,000 \text{ K}$	Décharges luminescentes $T_e \approx 10\,000 - 100\,000 \text{ K}$ $T_n \approx 300 - 1\,000 \text{ K}$

Plasmas à pression atmosphérique

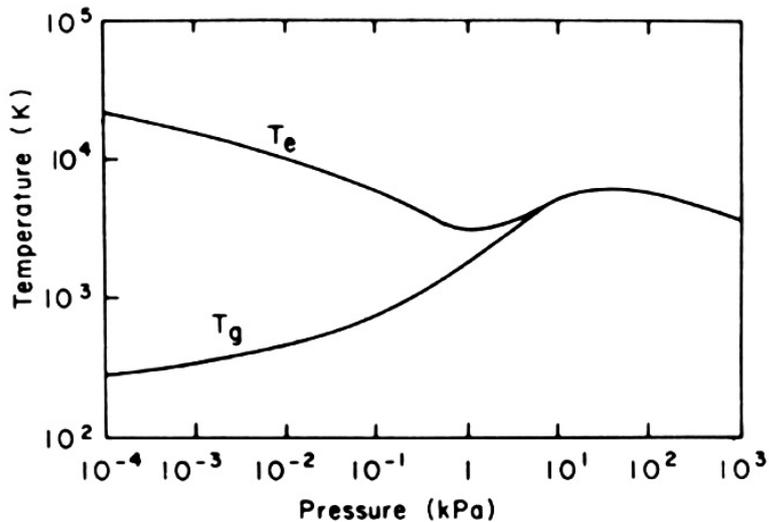


Figure 1-2 : Evolution des températures (électrons et lourds) avec la pression dans un plasma d'arc de mercure⁷

La Figure 1-2 montre l'influence de la pression sur le passage d'une décharge luminescente ($T_e > T_n$) à un régime d'arc.

A basse pression ($10^{-1} - 10$ Pa) les plasmas sont hors équilibre thermodynamique : la température des lourds est inférieure à celle des électrons. Les collisions inélastiques entre les électrons et les lourds sont excitatrices et/ou ionisantes. Ces collisions ne conduisent pas à un échauffement des lourds.

Quand la pression augmente, les collisions s'intensifient. Elles induisent à la fois la chimie du plasma (par collisions inélastiques) et l'échauffement des lourds (par collisions élastiques). L'écart entre T_e et T_n diminue : le plasma se rapproche de l'état LTE sans pour autant l'atteindre. En effet, les gradients présents dans la décharge sont trop élevés pour permettre à une particule évoluant dans le plasma de s'établir à l'équilibre.

La densité de puissance incidente influence beaucoup l'état du plasma (LTE ou non). En général, une densité de puissance incidente élevée induit des plasmas proches de l'équilibre thermodynamique local alors que les plasmas hors LTE sont favorisés soit par une faible densité de puissance incidente soit par une alimentation pulsée. Dans ce dernier cas, la faible durée d'une pulsation évite le passage à l'arc et donc l'établissement de l'équilibre.

Enfin, il est important de noter qu'un jet plasma à pression atmosphérique est divisé en deux zones :

- une zone centrale ou cœur du plasma qui est à l'équilibre,

- une zone périphérique qui est hors équilibre. Dans ce panache, la température des lourds est nettement inférieure à celle des électrons.

En effet, pour un plasma d'arc⁷ généré dans l'argon des conditions opératoires particulières (pression de 300 kPa, courant de 300 – 400 A) sont nécessaires pour atteindre l'état d'équilibre au centre du plasma. Dans cette zone, la densité électronique est de 10^{24} m^{-3} . Les déviations par rapport au LTE ont lieu dans les zones périphériques de ces plasmas d'arc où la densité électronique devient inférieure à 10^{24} m^{-3} .

Cette notion d'équilibre local thermodynamique est primordiale dans la mesure où elle conduit à la température du plasma. Elle dépend du type de la source plasma considérée et en détermine le domaine d'applications. Dans la partie qui suit, les diverses sources plasma à pression atmosphérique sont présentées en terme de conception, conditions opératoires (puissance incidente, type d'excitation, débit de gaz...)

2. Description des sources plasma à pression atmosphérique

La fréquence d'excitation est déterminante puisqu'elle influe sur le comportement des électrons et des ions. La Figure 1-3 montre un exemple du domaine de variation de la fréquence d'oscillation des électrons dans le plasma (f_{pe}) et de la fréquence des ions (f_{pi}) dans les plasmas froids (décharges lumineuses par exemple).

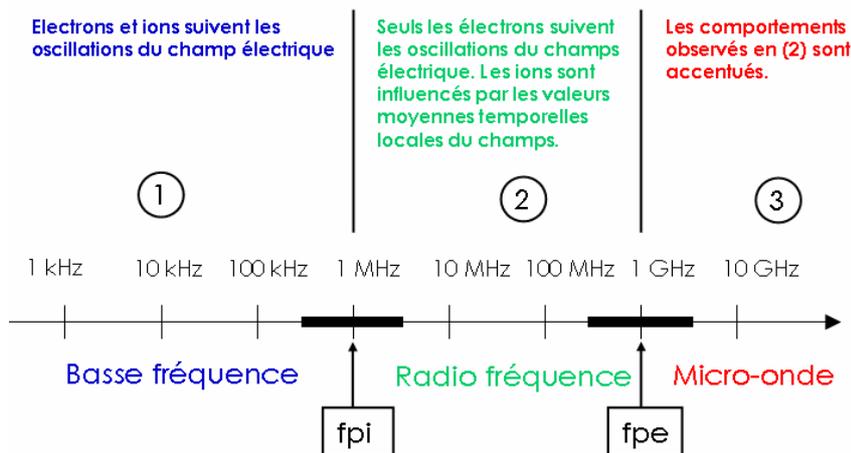


Figure 1-3 : Fréquence des électrons et des ions dans les plasmas froids¹⁵

Les sources plasma à pression atmosphérique peuvent être classées selon leur mode d'excitation. Trois groupes se dégagent :

- Les décharges continues (DC) et basse fréquence
- Les plasmas initiés par radio-fréquence
- Les décharges micro-ondes

Les principaux paramètres de fonctionnement ainsi que les propriétés de ces plasmas sont regroupés en fin de section page 30 dans le Tableau 1-4. Parmi ces diverses sources, l'émergence des micro plasmas¹⁶ est particulièrement intéressante. La miniaturisation des systèmes plasma permet d'aboutir à des dispositifs de faible puissance, portables, directifs et peu coûteux.

2.1. Décharges continues et basse fréquence

Selon leur conception, les décharges continues et basse fréquence peuvent travailler soit en mode continu, soit en mode pulsé. Un mode de travail pulsé permet l'injection d'une grande quantité d'énergie au sein de la décharge tout en limitant l'échauffement du système. Cependant, un générateur pulsé est techniquement plus complexe qu'une source continue et compromet la reproductibilité du procédé.

2.1.1. Mode de fonctionnement continu : les torches à plasma d'arc

Les torches à plasma d'arc¹⁷ sont alimentées en courant continu. Elles sont divisées en deux catégories : les plasmas d'arc soufflé et les plasmas d'arc transféré (voir Figure 1-4). Elles comprennent :

- une cathode où sont émis les électrons,
- un système d'injection du gaz plasmagène,
- une tuyère pour canaliser le plasma.

Dans le cas d'un arc soufflé, la tuyère est polarisée positivement et joue le rôle d'anode. Inversement, pour un arc transféré, le matériau à traiter sert d'anode alors que la tuyère est portée à un potentiel flottant.

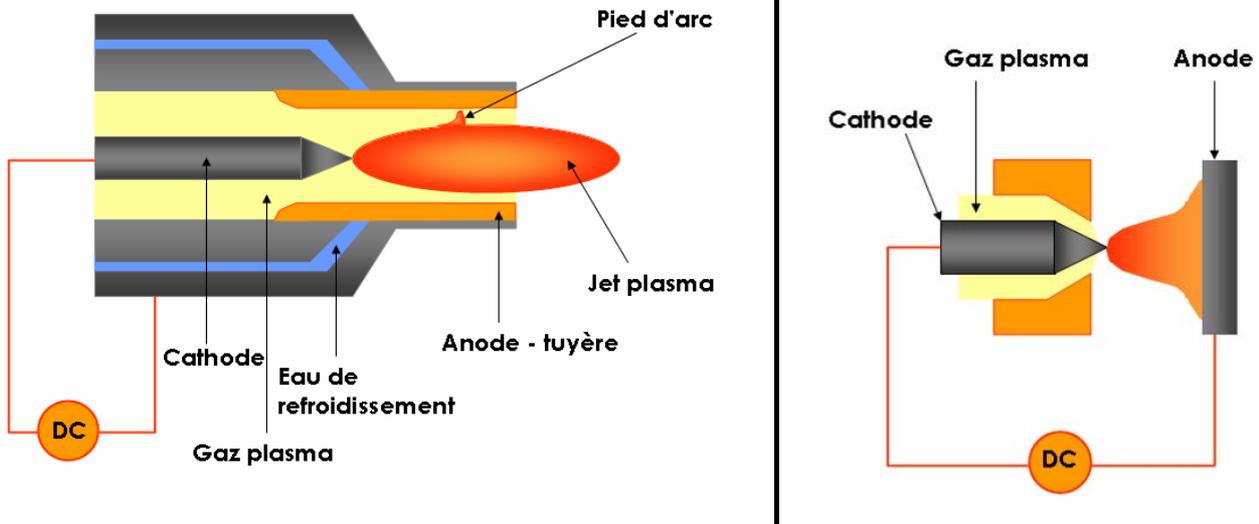


Figure 1-4 : Principe des torches à plasma d'arc (gauche : arc soufflé, droite : arc transféré)

L'arc est initié entre la cathode et l'anode et ionise le gaz plasmagène. La température du plasma varie de 8 000 K (périphérie du plasma) à 15 000 K (cœur du plasma) ce qui permet des applications hautes températures (utilisation des propriétés thermiques du plasma). Un plasma d'arc est un milieu extrêmement conducteur ($I = 50 - 600 \text{ A}$). Le gaz est hautement ionisé est la densité électronique¹⁷ est de l'ordre de 3.10^{23} m^{-3} .

Au fil du temps, la conception des torches à plasma d'arc a évolué permettant ainsi leur large implantation dans l'industrie :

- une torche très énergétique, à flux très élevé : Plazjet¹⁸ (Figure 1-5),
- une structure comprenant trois cathode et une anode segmentée : Triplex (Figure 1-6),
- une torche mettant en œuvre une longue colonne plasma stabilisée par des vortex¹⁸,
- une torche miniature monobloc conçue par le CEA¹⁹ (licence Europlasma)



Figure 1-5 : Plazjet²⁰ (Tafa, Praxair)



Figure 1-6 : Sultzer Metco Triplex II Plasma Spray Gun²¹

Les "stylos plasma"

Ces cinq dernières années ont vu l'émergence de torches à plasma d'arc innovantes, flexibles, de faible puissance :

- Plasmapen et Plasmapen Xtension pour agrandir la zone de traitement (PVA-Tepla²² : Figure 1-7)
- Plasma-Jet de Corotec Corporation²³
- La technologie Openair (brevet Plasmatreteat®²⁴) est bien implantée dans les lignes de production (automobile, textile, emballage...)

Ces torches mettent en œuvre un jet plasma homogène, de faible puissance qui permet de préparer des surfaces avant collage, dépôt, imprégnation...

Contrairement aux torches à plasma d'arc classique, le plasma génère peu de chaleur, rendant ainsi possible le traitement de nombreux matériaux, même ceux qui se dégradent à basse température (polymères).



Figure 1-7 : Plasmapen (gauche) et Plasmapen Xtension (droite), PVA-TEPLA²²

Les torches classiques à plasma d'arc mettent en œuvre des plasmas proches de l'équilibre thermodynamique local. Elles sont caractérisées par des températures plasma relativement élevées et utilisées de ce fait pour des applications nécessitant de la chaleur (soudage, découpe, dépôt par projection...). Les "stylos plasma", quant à eux, mettent en jeu des décharges hors équilibre : elles créent un environnement chimiquement très riche utilisé pour des applications basse température.

2.1.2. Mode de fonctionnement pulsé

2.1.2.1. La décharge couronne

La décharge couronne²⁵ est une décharge hors équilibre thermodynamique local, à basse densité de courant et générée par un courant pulsé. Le dispositif (Figure 1-8) consiste en une aiguille jouant le rôle de cathode et une anode constitué du matériau à traiter : c'est la configuration "pointe-plan". Le plasma forme une couronne lumineuse autour de l'aiguille, à l'origine du nom de couronne.

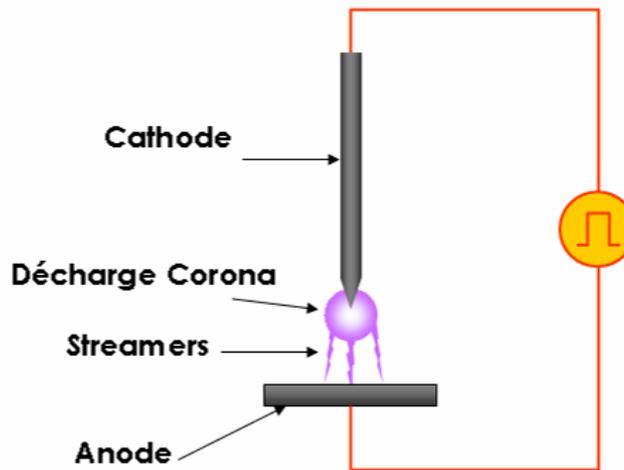


Figure 1-8 : Principe de la décharge couronne (configuration pointe-plan)

Quand la tension appliquée à l'aiguille est négative, la décharge est une couronne négative. Les ions positifs sont accélérés vers l'aiguille, où les électrons secondaires sont émis et accélérés vers le plasma : ce front mouvant d'électrons très énergétiques (environ 10 eV) terminé par une queue d'électrons de plus basse énergie (1 eV) est appelé un streamer²⁶. Des collisions inélastiques se produisent entre ces électrons très énergétiques et les lourds, induisant la formation d'espèces chimiquement réactives.

La durée d'une pulsation est inférieure au temps nécessaire à l'établissement d'un régime d'arc : quand chaque pulsation se termine, la décharge s'éteint avant qu'elle ne devienne trop conductrice. Le passage à l'arc est ainsi évité²⁷. Le courant de décharge est très bas : $10^{-10} - 10^{-5}$ A.

La couronne positive existe également : l'aiguille, polarisée positivement, joue le rôle d'anode (Figure 1-9).

Le volume plasma étant très restreint, le principal inconvénient de la Corona, en ce qui concerne le domaine des traitements de surface, est la faible taille de surface traitée. Pour remédier à cela, l'aiguille peut être remplacée par une électrode plane parallèle au matériau à traiter : il s'agit de la configuration plan-plan. Ce système génère des micro-arcs (streamers) perpendiculaires au gap entre les électrodes. Les

streamers s'initient toujours au même endroit (défaut sur la surface) engendrant ainsi un traitement inhomogène. Afin de résoudre ce problème, la décharge barrière diélectrique a été développée.

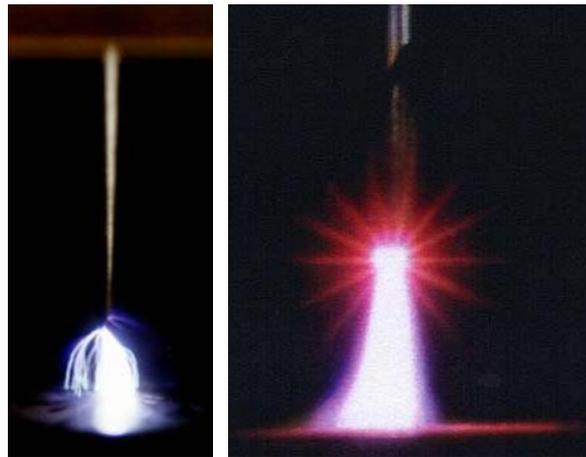


Figure 1-9 : Décharge pointe-plan²⁸ (gauche : couronne positive, droite : couronne négative)

2.1.2.2. La décharge barrière diélectrique (DBD)

Le dispositif de la DBD (Figure 1-10) comprend deux électrodes métalliques planes, parallèles : au moins une de ces électrodes est recouverte d'une couche diélectrique. Afin d'assurer la stabilité de la décharge, le gap entre les électrodes est limité à quelques millimètres (loi de Paschen). Le gaz plasmagène circule à l'intérieur de ce gap. Pour initier et entretenir la décharge, une tension sinusoïdale²⁹ ou impulsionnelle³⁰ est appliquée entre les électrodes.

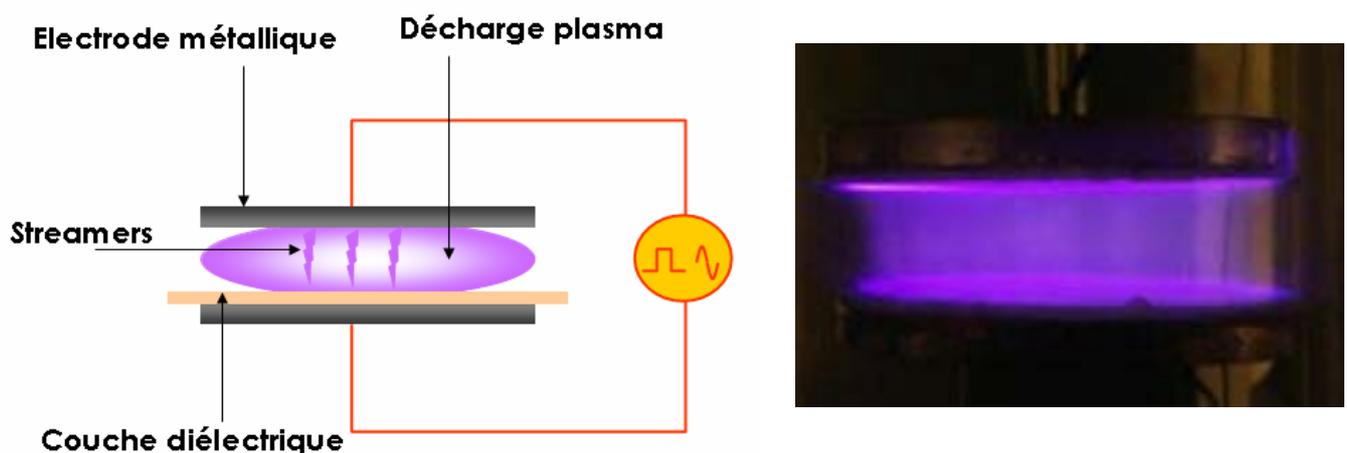


Figure 1-10 : Principe d'une DBD (photo : un plasma hors équilibre à la pression atmosphérique³¹)

Selon la composition du milieu plasmagène, la fréquence et la tension d'excitation, la dimension du gap, il est possible de générer soit une décharge filamentaire, soit une décharge lumineuse^{32,33}. Un régime filamentaire est formé de micro décharges ou streamers³⁴ qui se développent de façon statistique à la surface de la couche diélectrique. L'utilisation d'hélium comme gaz plasmagène semble favoriser une décharge lumineuse (espèces métastables He très énergétiques³³, effet Penning^{32,35}).

La couche diélectrique joue un rôle considérable en :

- limitant le courant de décharge, empêchant ainsi la transition vers un régime d'arc : il est donc possible de travailler en mode impulsionnel ou sinusoïdal,
- assurant une répartition aléatoire des streamers à la surface de l'électrode et par conséquent un traitement homogène. La création du streamer est due à l'accumulation des électrons sur le diélectrique.

La configuration de DBD décrite ici est la plus courante. Néanmoins, il existe d'autres variantes technologiques :

- une DBD avec une cathode en forme de peigne³⁶ composé de vingt-cinq aiguilles fines en inox. Ce procédé convient au traitement de substrats non conducteurs,
- une cathode³⁷ présentant un design particulier (cercles concentriques gravés en surface) applicable au revêtement de surfaces métalliques ou diélectriques,
- une DBD avec des électrodes disposées en spirale³⁸ utilisée pour le dépôt à l'intérieur de tubes,
- un système pour lequel la couche diélectrique est constituée de capillaires diélectriques³⁹ ou de billes de verre⁴⁰.

2.1.2.3. Les procédés dérivés du Corona

Beaucoup d'industries ont développé des procédés très proches du principe de la décharge couronne, mettant en œuvre une tension alternative (moins coûteuse qu'une tension pulsée) :

- AldyneTM (créée par Air Liquide et Softal⁴¹) est principalement adapté au traitement de surfaces de polymères au défilé (Figure 1-11),
- des systèmes de traitement Corona sont mis au point par 3DT⁴² : BottleDyneTM, FlexyDyneTM, PlasmaDyneTM qui traitent efficacement, rapidement et délicatement des surfaces de polymères tridimensionnels,
- le système de la société AcXys Technologies^{43, 44} a été développé par T. Sindzingre et al. De structure coaxiale, il est composé de deux électrodes cylindriques. Deux fentes diamétralement opposées

permettent la circulation du mélange gazeux dans le gap entre les électrodes (Figure 1-12). Une source basse fréquence (100 kHz), haute puissance (quelques kilowatts) est connectée à l'électrode centrale. La décharge est initiée dans le gap. La post-décharge où seules subsistent les espèces à longue durée de vie (radicaux, métastables) est accessible en sortie d'appareillage via la fente diamétralement opposée à l'injection du gaz. C'est au niveau de cette post-décharge qu'ont lieu les traitements physico-chimiques.

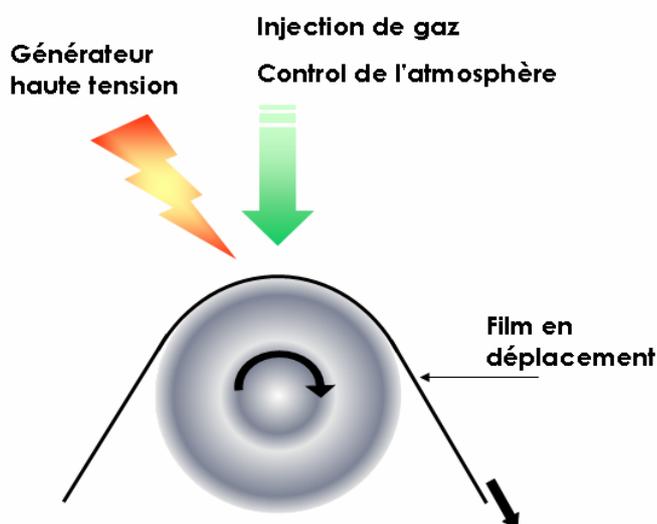


Figure 1-11: Principe du procédé Aldyne™

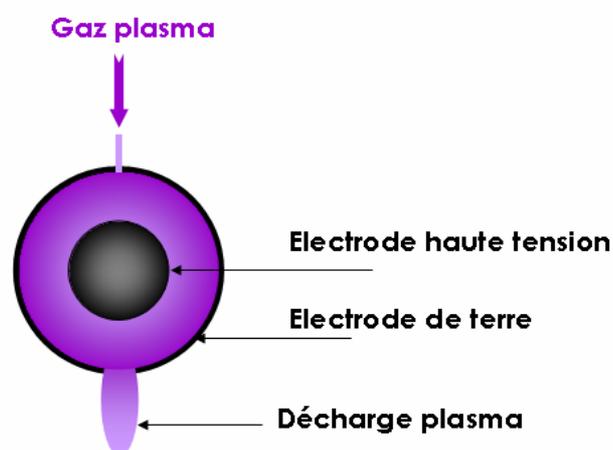


Figure 1-12: Principe du procédé AcXys

2.1.2.4. Les micro plasmas

Des micro-décharges DC ont été réalisées sur un support en verre par J.K. Evju et al.⁴⁵ pour modifier chimiquement les parois de micro-canaux. Ces micro-canaux sont formés par imprégnation à chaud entre deux lamelles de verre de microscope. Les microélectrodes sont usinées à partir d'aiguilles de platine, aiguisées par gravure électrochimique (soude 6 M, courant alternatif).

Une source similaire a été conçue par Manz et son équipe⁴⁶ pour la détection de gaz : le plasma est généré dans un micro canal (diamètre 500 μm , longueur 70 μm) entre deux électrodes en tungstène.

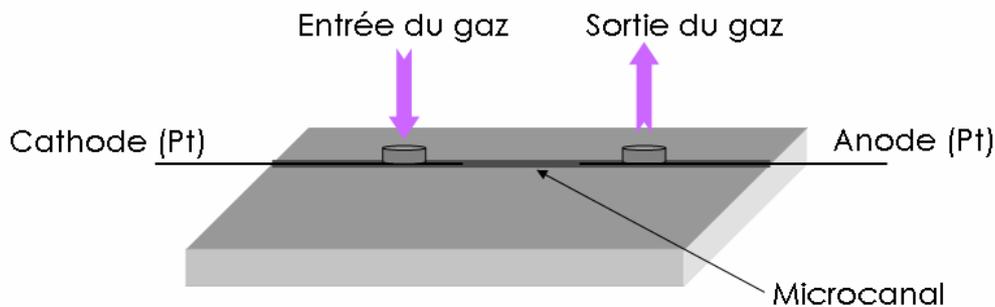


Figure 1-13: Micro décharge DC (Evju et al. ⁴⁵)

2.2. Les décharges radiofréquence

Selon leur structure, les sources RF peuvent opérer à haute ou basse puissance. Ce mode de fonctionnement influe sur les propriétés du plasma et par conséquent sur les applications potentielles de la source.

L'adaptation d'impédance peut se faire soit de façon inductive (décharge haute puissance) ou bien capacitive.

2.2.1. Les décharges RF haute puissance

2.2.1.1. Les torches ICP

Ces décharges inductives sont connues depuis longtemps. La torche RF est de conception relativement simple (Figure 1-14). Le plasma est initié et maintenu par un enroulement hélicoïdal alimenté en radiofréquence.

Le courant qui circule dans la spirale RF induit un flux magnétique variable au cours du temps dans la région du plasma. Le champ électrique circulaire qui en résulte (loi de Faraday) accélère les électrons et entretient ainsi la décharge⁷. La fréquence du plasma généré est supérieure à 1 MHz. Ce niveau de fréquence implique que les électrons suivent les oscillations du champ électrique : ni les électrons, ni les ions ne peuvent atteindre les parois de la torche. Cette absence de contact entre le plasma et les parois réduit les pollutions éventuelles du système et permet l'emploi de divers gaz : gaz réducteur, inerte, oxydant, nitrurant⁴⁷.

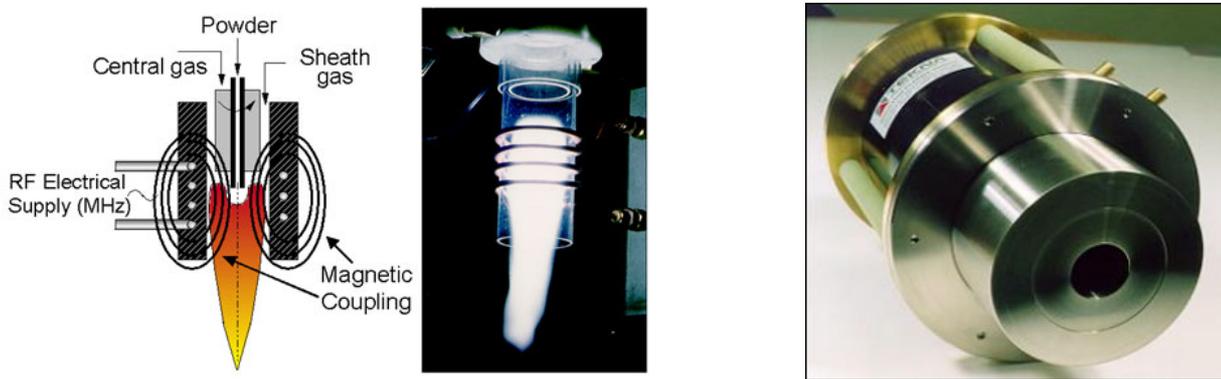


Figure 1-14: Torche plasma RF (Teckna Plasma System Inc⁵⁰)

Le plasma est confiné dans un tube céramique (quartz, nitrure de silicium) refroidi à l'air ou à l'eau, selon la puissance utilisée. La torche à plasma inductif opère sur une large gamme de puissance : 20 kW – 1 000 kW, avec des débits de gaz variant de 10 slm à 200 slm. La montée en puissance des installations de plasma inductif s'accompagne d'une augmentation du diamètre de la torche et d'une diminution de la fréquence de travail (Tableau 1-2).

Tableau 1-2 : Caractéristiques d'une torche plasma RF avec un plasma d'argon à 6000 K⁴⁸

Puissance de travail (kW)	Diamètre de la torche (mm)	Fréquence de travail (kHz)
50	42	1020
80	54	630
300	104	166
700	159	72

Ces torches inductives sont à présent bien développées (notamment par EFD induction SA⁴⁹, Tekna Plasma System Inc⁵⁰...). Elles sont utilisées pour l'analyse spectroscopique, le traitement d'effluents gazeux...

2.2.1.2. Le système IST

Il est possible, en disposant les électrodes de manière judicieuse, d'envisager des sources plasma capables de traiter rapidement des surfaces complexes. C'est le cas de la société IST qui a mis au point une décharge RF impulsionnelle pour la décontamination de l'intérieur de bouteilles en plastique⁵¹. Ce procédé est une adaptation de la DBD au traitement tridimensionnel de surfaces complexes.

Le dispositif, illustré par la Figure 1-15, est tel qu'aucune électrode n'est introduite dans la bouteille. Les parois de la bouteille permettent de stabiliser le plasma. Les électrodes sont disposées de manière à

générer un plasma à l'intérieur de la bouteille (les lignes de champs couvrent intégralement la surface intérieure). Pour faciliter l'initiation de la décharge, un flux d'argon peut être injecté aux alentours de l'électrode centrale. Ce système fonctionne à haute puissance (20 kW) mais l'utilisation d'une source impulsive permet d'envisager le traitement de matériaux thermiquement sensibles.

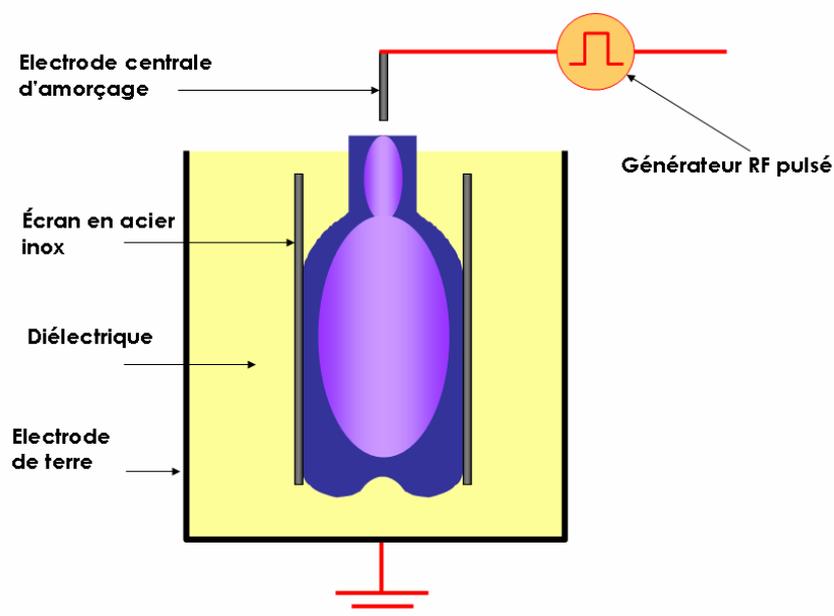


Figure 1-15 : Principe du procédé IST

2.2.2. Les décharges basse puissance

Pour initier une décharge dans un gaz, il faut appliquer une tension entre deux électrodes. Cette tension de claquage dépend de la valeur de $P \times d$ où P désigne la pression et d le gap entre les électrodes. Les lois de Paschen²⁵ montrent qu'un travail à la pression atmosphérique implique un faible gap (quelques millimètres) de façon à conserver une valeur raisonnable de la tension de claquage (quelques kV).

Dans ces décharges, l'accord d'impédance est réalisé de façon capacitive.

2.2.2.1. Le jet plasma à pression atmosphérique (APPJ)

L'APPJ²⁵ est une torche plasma RF de petite taille ($L < 200$ mm) travaillant à faible puissance (quelques 100 W). Elle a été développée par J.Y. Jeong et al. (University of California, Los Angeles) en collaboration avec J. Park et al. (Los Alamos National Laboratory⁵²).

Ce système (Figure 1-16) comprend deux électrodes concentriques : l'électrode interne est reliée à un générateur RF alors que le tube extérieur refroidi à l'eau est à la masse. Le gaz plasmagène circule dans le

gap. La décharge s'initie entre les électrodes et la vitesse du gaz d'environ 12 m.s^{-1} permet d'obtenir un jet plasma en sortie buse. La faible quantité de puissance injectée dans le système permet de générer une décharge stable tout en évitant la transition vers un régime d'arc.

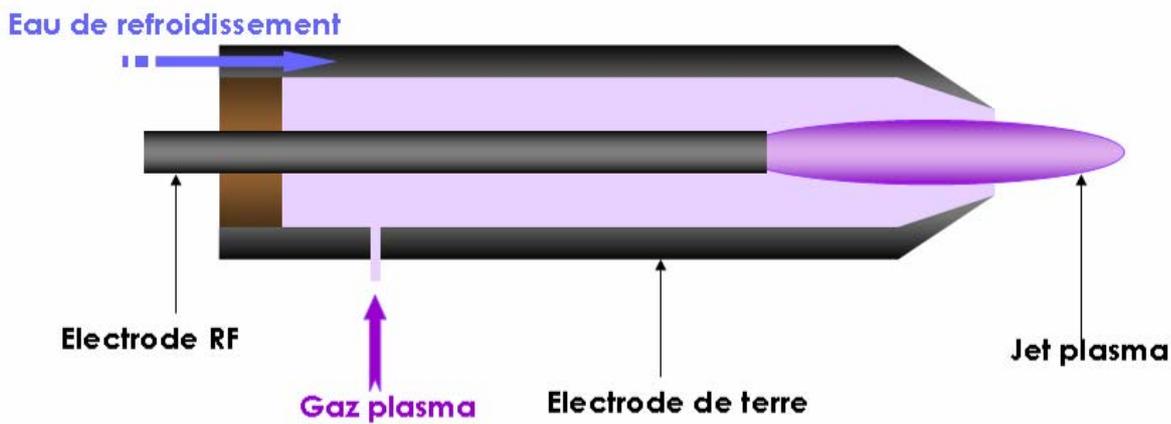


Figure 1-16: Représentation schématique de l'APPJ

La même équipe de recherche (S.E. Babayan et al.⁵³, UCLA) a conçu une version rectangulaire de l'APPJ. Cette source produit une décharge volumique homogène dans un gap de 1.6 mm de haut entre deux électrodes planes en aluminium. Les deux électrodes sont perforées pour permettre la circulation du gaz plasmagène. L'électrode supérieure est connectée à un générateur RF alors que l'électrode inférieure est à la masse. Cette source a récemment été appliquée au dépôt de silicium amorphe hydrogéné⁵⁴ en injectant du silane au sein du plasma hydrogène-hélium en sortie de buse.

Ces deux sources sont à l'heure actuelle commercialisées par la société Surfx technologies⁵⁵ (AtmofloTM; voir Figure 1-17).

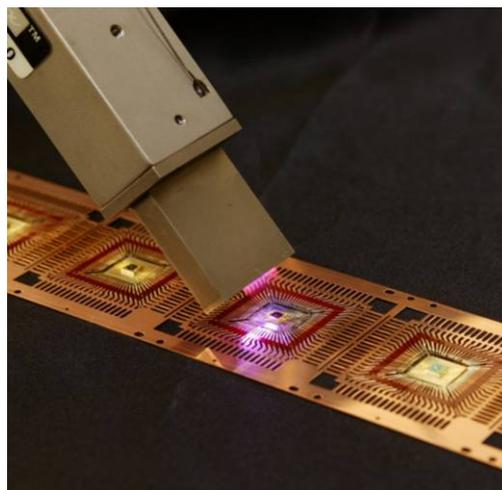


Figure 1-17: Le plasma AtmofloTM peut nettoyer et activer les surfaces avant assemblage⁵⁵

2.2.2.2. La torche plasma froid

La torche plasma froid⁵⁶ développée par H. Koinuma et al. (Institute of Technology, Tokyo) est un dispositif intermédiaire entre la DBD et l'APPJ. Le système est représenté par la Figure 1-18. L'électrode RF est une aiguille en acier inox placée à l'intérieur d'un cylindre métallique relié à la masse. Un tube d'alumine est inséré entre la cathode et l'anode afin d'assurer la stabilité et l'homogénéité du plasma. Le gaz plasmagène circule dans le gap entre la cathode et le tube diélectrique.

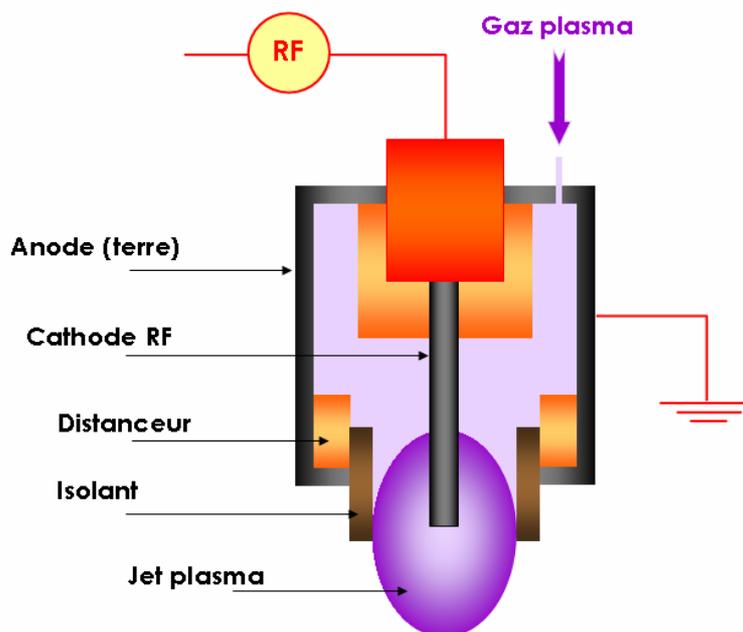


Figure 1-18: Schéma de la torche plasma froid

2.2.2.3. Les systèmes à cathode creuse

Conçu par Janča et al. (Masaryk University, Brno, Republic Czech), le stylo RF⁵⁷ est très proche de la torche plasma froid. Le dispositif de symétrie coaxiale est illustré par la Figure 1-19. Il comprend une électrode creuse (aiguille métallique) polarisée en RF à l'intérieur de laquelle circule le gaz plasmagène. Cette cathode est insérée dans un tube de quartz. Le plasma est généré à l'intérieur de l'électrode creuse, la vitesse du gaz est suffisante pour que le panache plasma sorte par l'extrémité de l'aiguille.

Une torche barrière⁵⁸ très proche du stylo RF a également été développée en République Tchèque par Hubička et al. (Academy of Sciences, Prague). Le système est représenté par la Figure 1-20. Un tube de quartz est inséré à l'intérieur d'une électrode creuse polarisée en RF. Le gaz plasmagène est injecté à l'intérieur du tube diélectrique qui stabilise la décharge et limite l'échauffement de l'électrode. Il est

également possible de générer une décharge stable en réalisant un banc de neuf torches barrière en série et d'accroître ainsi la surface de traitement.

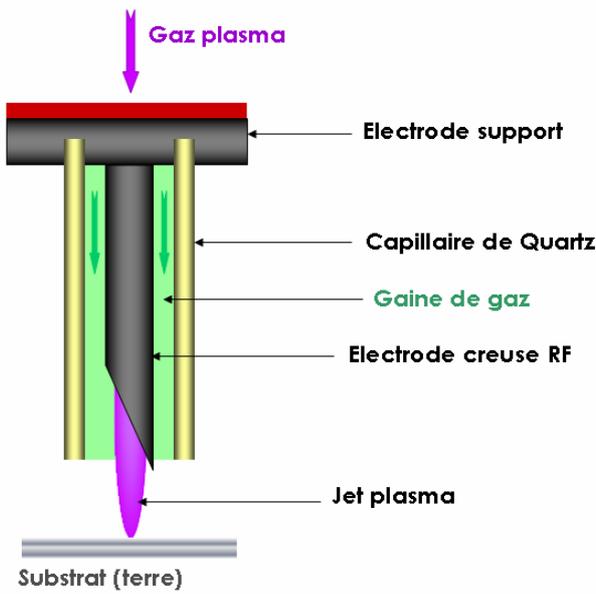


Figure 1-19: Schéma du stylo RF

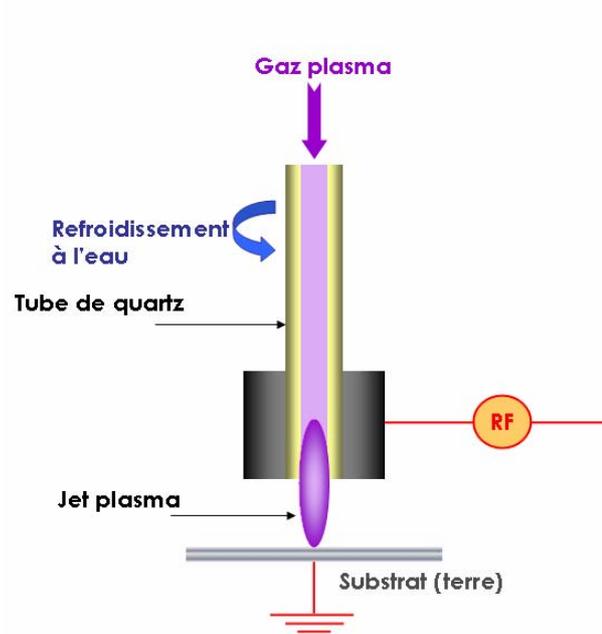


Figure 1-20: Schéma de la torche barrière

De la même manière, l'équipe de Bardos et Barankova a mis au point les systèmes HEIOS et HELIOS⁵⁹. Ils créent un plasma RF stable et uniforme sur une zone relativement grande. HEIOS est une cathode creuse cylindrique dont la structure ouverte comprend neuf cent canaux à travers lesquels circule le gaz plasmagène : il s'agit en fait d'un assemblage de neuf cent cathodes creuses fonctionnant simultanément pour produire une décharge uniforme sur 7 cm². De la même manière HELIOS⁶⁰ est une cathode creuse de section rectangulaire qui génère une décharge RF stable et homogène sur 20 cm². La conception de ces sources permet d'envisager leur dimensionnement à une échelle supérieure pour le traitement de surfaces plus étendues.

2.2.2.4. Les micro-plasmas

Récemment, diverses recherches ont été menées dans le domaine des plasmas miniaturisés de faible puissance (quelques watts). Les applications de ces micro-plasmas sont très variées, comme le résume le Tableau 1-3. A titre d'exemple le micro-plasma couplé inductivement (Figure 1-21) est utilisé comme détecteur en chromatographie en phase gazeuse, alors que les MSE sont appliqués notamment au traitement d'effluent gazeux et au dépôt de carbone type DLC.

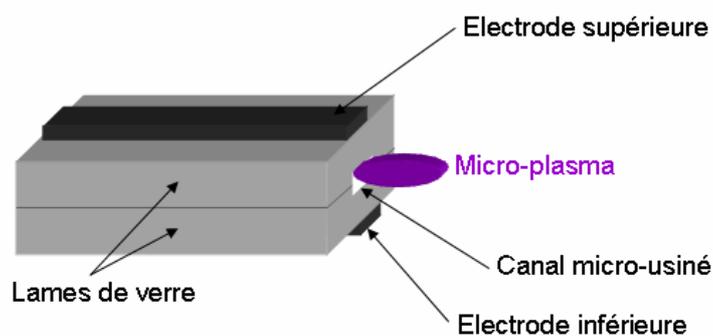


Figure 1-21: Schéma d'un micro-plasma couplé capacitivement (CCMP)

Tableau 1-3 : Exemples de micro-plasmas RF

Source	Caractéristiques	Applications
<i>Electrode micro structurée (MSE)</i> ^{61,62}	Décharge capacitive Volume du microréacteur : 60.5 mm ³ Volume du multi réacteur (banc de MSE) : 16 × 60.5 mm ³	Traitement de fluorés Dépôt de carbone type DLC Stérilisation
<i>Micro-plasma couplé capacitivement</i> <i>CCμP</i> ⁶³	Microcanaux : 10 mm de long, 200 – 500 μm de large	Détecteur pour la chromatographie en phase gazeuse
<i>Jet plasma miniaturisé</i> ⁶⁴	Décharge inductive Tube de décharge : 1 × 1 × 30 mm ³ Dimension du support de la source plasma : 15 × 30 mm ²	Analyse d'échantillons liquides par spectroscopie d'émission optique.

2.3. Les plasmas induits par micro-ondes (MIPs)

Les systèmes micro-ondes fonctionnent tous selon le même principe. Ils ne comportent pas d'électrodes : les micro-ondes sont guidées le long du dispositif et transmettent leur énergie aux électrons du gaz plasmagène. Des collisions élastiques se produisent entre les lourds et les électrons. Etant donné l'énorme différence de masse, les électrons rebondissent sur les lourds qui restent immobiles. Les électrons sont ainsi accélérés (ils acquièrent de l'énergie cinétique) et les lourds sont légèrement échauffés. Au bout d'un certain nombre de collisions élastiques (régies par des lois de probabilité), les électrons ont suffisamment d'énergie pour donner lieu à des collisions inélastiques excitatrices voire ionisantes. A ce stade, le gaz est partiellement ionisé et passe à l'état plasma : il devient lui-même le support de propagation des ondes⁶⁵.

L'ensemble des sources plasma micro-onde décrites ici comprend :

- un générateur micro-onde (alimentation, tête magnétron et circulateur pour protéger le magnétron de la puissance réfléchie),
- du matériel micro-onde (guides d'onde, système d'accord),

- un système d'amorçage de la décharge,
- des injections de gaz.

Le point clé des sources micro-ondes est l'amorçage de la décharge. En effet, un amorçage autonome assure des conditions de fonctionnement souples et rend l'industrialisation du procédé possible. L'énergie transmise aux électrons du gaz doit être suffisamment élevée pour générer un plasma. La littérature suggère diverses méthodes pour concentrer l'énergie des micro-ondes :

- l'amorçage direct avec une tige métallique⁶⁶ qui joue le rôle d'antenne. Les micro-ondes sont ainsi captées et concentrées à l'extrémité de cette tige,
- une cavité résonante⁶⁷ dont la géométrie est telle que le champ électrique est maximum à l'endroit où circule le gaz plasmagène,
- un enroulement hélicoïdal⁶⁸ qui induit une onde polarisée circulaire, favorisant ainsi un meilleur transfert d'énergie aux électrons,
- un matériau électriquement conducteur et thermiquement résistif⁶⁹ qui, irradié par les micro-ondes, génère aisément un plasma stable à partir d'un flux d'argon.

Les plasmas micro-ondes à la pression atmosphérique se classent en trois catégories :

- les cavités résonantes,
- les torches,
- les micro-plasmas.

2.3.1. Les structures résonantes

La cavité Beenakker⁷⁰ est la référence en matière de structure résonante capable de générer un plasma micro-onde.

Une cavité résonante utilise le phénomène de résonance pour amplifier une onde. Ses surfaces internes réfléchissent un type d'onde. Quand une onde dont le mode est résonant avec la cavité entre, elle rebondit dans la cavité et perd très peu d'énergie : il se crée ainsi une onde stationnaire. Comme de plus en plus d'ondes pénètrent à l'intérieur de la cavité, elles se superposent à l'onde stationnaire, la renforcent, augmentant ainsi son énergie. Cette énergie permet l'initiation de la décharge.

La fréquence de résonance de la cavité dépend énormément de ses paramètres géométriques, surtout de son rayon dans le cas d'une cavité cylindrique (voir Figure 1-22). Il est donc indispensable d'adapter la géométrie de la cavité à la fréquence délivrée par le générateur micro-onde (2.45 GHz) afin d'assurer l'amorçage du plasma.

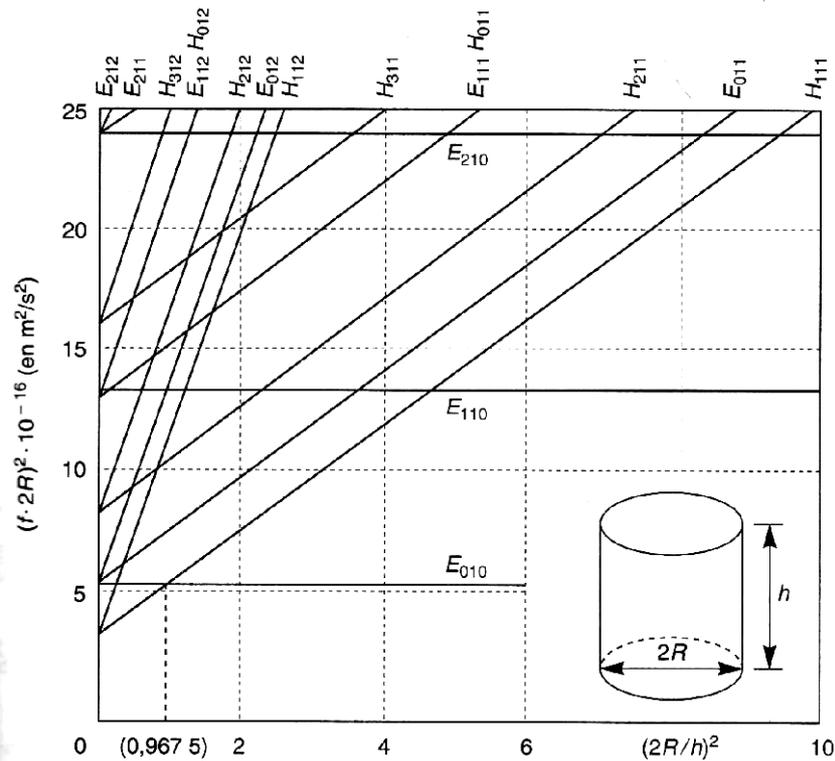


Figure 1-22 : Fréquences et modes de résonance d'une cavité cylindrique⁷¹

2.3.2. Les torches plasma

Ces sources génèrent un plasma qui s'étend à l'air libre. Selon la structure des torches, il est possible de distinguer les torches métalliques et les torches semi métalliques.

2.3.2.1. Les torches métalliques

La torche à injection axiale (TIA) développée par Moisan et al.⁷² fonctionne selon le principe d'une transition guide rectangulaire – ligne coaxiale. Le gaz plasmagène est injecté dans le conducteur interne du coaxe et ressort par la buse (Figure 1-23). Les micro-ondes générées par le magnétron sont guidées jusqu'au gaz par l'intermédiaire d'un circuit formé de guides rectangulaires et coaxiaux. La décharge est amorcée au niveau de la buse. Le plasma est composé d'un cône très intense et d'un panache moins lumineux (Figure 1-24).

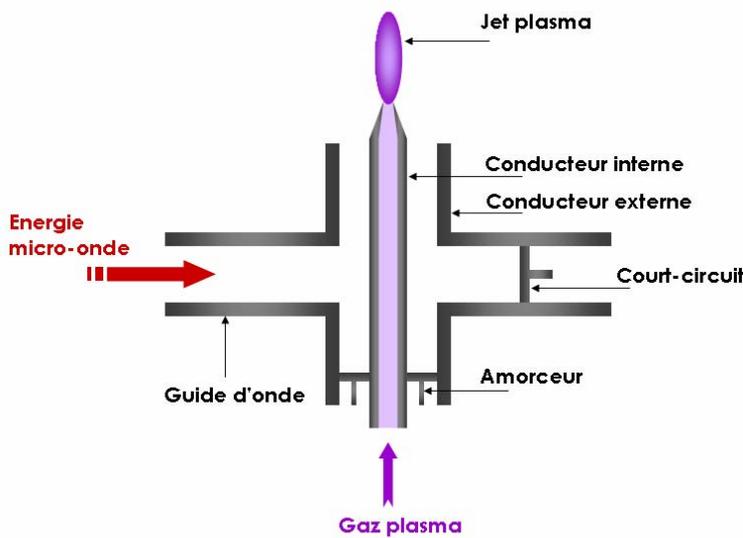


Figure 1-23 : Schéma de la TIA.

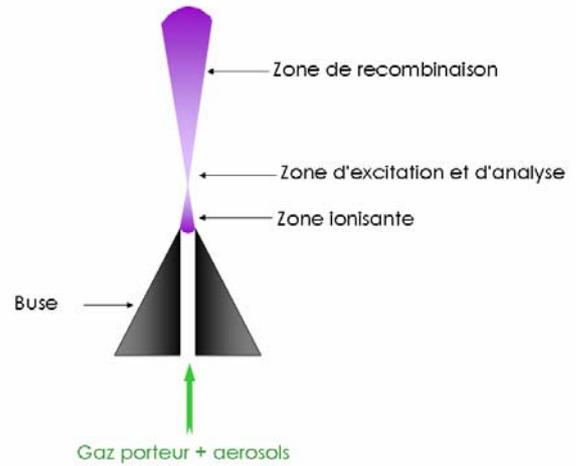


Figure 1-24 : Les trois différentes zones qu'il est possible de distinguer dans un jet plasma produit par la TIA⁷³.

Les guides sélectionnent les modes des ondes qui se propagent : TE_{10} dans le guide rectangulaire ($E_z = 0$, z étant la direction de propagation de l'onde), TEM dans le coaxe ($E_z = H_z = 0$), limitant ainsi toute perte d'énergie due à l'excitation de modes parasites. Le court-circuit et l'amorceur permettent d'accorder le circuit (optimisation de la transition entre les modes TE_{10} et TEM) et de réduire au mieux la puissance réfléchi.

D'autres laboratoires ont développé des torches fonctionnant sur le même type de transition guide – coaxe. La conception varie légèrement selon le type d'application envisagé.

Tout d'abord, afin de limiter les interactions avec l'atmosphère environnant, Jasinski et al.⁷⁴ ont confiné le plasma en coiffant la buse par un tube de quartz.

Okamoto et al.⁶⁸ ont placé un tube de quartz (plus long que le coaxe) à l'intérieur du conducteur interne pour l'injection d'échantillons aérosolisés et le confinement du plasma (application en analyse spectroscopique). La décharge est initiée par un enroulement hélicoïdal.

Suzuki et al.⁷⁵ ont également conçu une torche de type transition guide rectangulaire – ligne coaxiale dans laquelle l'intérieur du conducteur interne est refroidi à l'eau. Le gaz plasma est alors injecté radialement. Comme pour les autres torches, la décharge s'amorce à l'extrémité de la buse.

Beaucoup d'équipes se sont attachées à simplifier le design de ce type de torche jugé parfois trop complexe et coûteux à réaliser.

Ainsi, la conception de la TIA a été simplifiée par Moisan et al. pour devenir la TIA sur guide d'onde (TIAGO). Elle consiste à fixer une tuyère dans un guide d'onde⁷⁶ : il s'agit d'une unité compacte mais qui pose un problème majeur d'émission de radiations électromagnétiques au niveau du gap entre le guide et la buse. Afin de protéger les opérateurs et les instruments de ce type de radiations, Jasinski et al.⁷⁷ ont disposé une grille métallique autour de la buse. Cette grille a également un effet stabilisateur sur le plasma. Ce système porte le nom de décharge par torche micro-onde (MTD).

Au Royaume-Uni, un dispositif de conception également très simple a été développé par S.R. Wylie et al.⁷⁸ : le jet plasma micro-onde (MPJ). Il est composé d'une tuyère placée dans une cavité résonante rectangulaire à l'endroit où le champ électrique est maximum (un quart de longueur d'onde par rapport à l'extrémité du guide). Ce système peut opérer tant à 2.45 GHz qu'à 896 MHz⁷⁹ : cette dernière fréquence limite le rayonnement électromagnétique, en dépit de l'ouverture du guide rectangulaire.

2.3.2.2. Les torches semi métalliques

La conception de ces torches est très proche de celle des torches métalliques. La principale différence réside dans le mode de propagation des ondes électromagnétiques du fait de l'absence de la ligne coaxiale. Dans les torches semi-métalliques, le gaz plasmagène circule dans un tube de quartz (transparent aux micro-ondes). Au lieu de s'amorcer au sommet de la buse, la décharge est initiée à l'intersection entre le tube de quartz et le guide rectangulaire⁸⁰.

Il existe deux types de deux types d'applicateur ou lanceurs d'ondes (Figure 1-25) : le guide-surfatron⁸¹ et le surfaguide⁸². Ces systèmes mettent en œuvre des ondes de surface : le mode de propagation passe d'un TE₀₁ dans le guide rectangulaire à un TM₀₁ dans le capillaire de quartz. Les micro-ondes se propagent le long de l'interface entre le quartz et le plasma : c'est ainsi que le plasma peut s'étendre sur des distances relativement longues.

Dans la littérature, la torche semi métallique la plus simple est appelée torche plasma micro-onde (MPT). Elle a tout d'abord été développée par Jin et al.⁸³ pour la spectroscopie d'émission atomique, comme alternative éventuelle aux ICPs en chimie analytique. Cette torche génère un plasma en forme de flamme très lumineuse avec un canal central plus pâle⁸⁴.

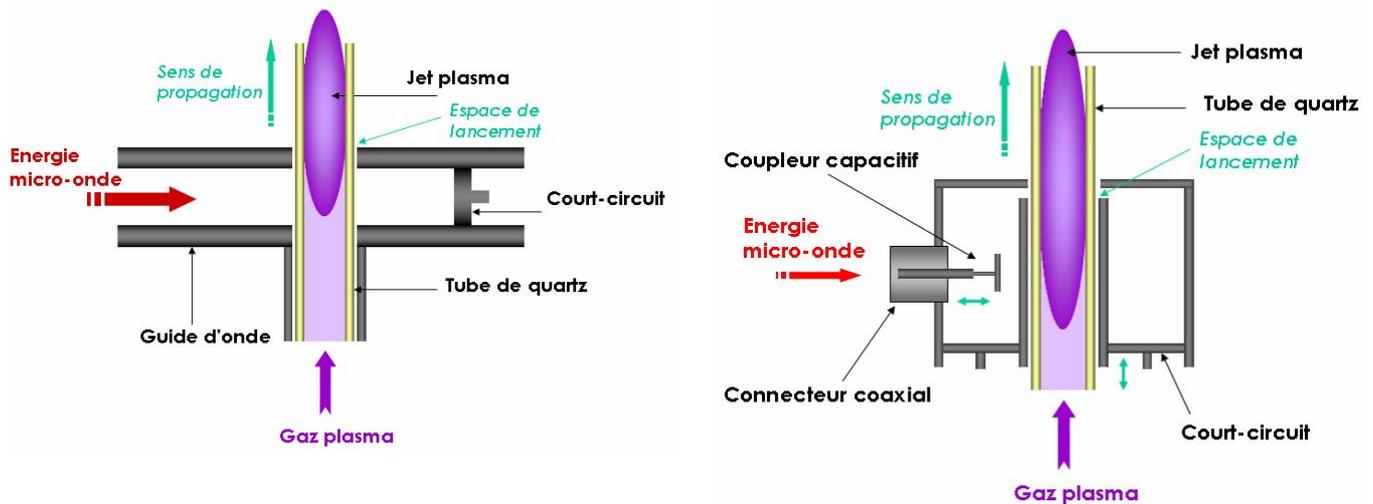


Figure 1-25 : Schéma de la MPT. Il existe deux types d'applicateurs : le surfaguide (à gauche) et le surfatron (à droite)

Le point clé demeure l'amorçage de la décharge : il doit se faire de façon autonome afin de pouvoir envisager l'industrialisation du procédé.

Ainsi, Y.C. Hong et al.⁸⁵ ont mis au point un système composé de trois torches plasma en ligne. Chaque torche est allumée par des amorçeurs en tungstène (similaires à des bougies) disposés légèrement au dessus de centre du guide d'onde. Ce type d'amorçage permet d'employer des générateurs micro-ondes très bon marché (magnétron de fours micro-ondes domestiques).

Toujours dans le but d'assurer une souplesse de fonctionnement, Baeva et al.⁸⁶ ont conçu une torche avec une cavité résonante (Figure 1-26). De plus, elle dispose d'une injection périphérique du gaz plasmagène en vortex : ce type d'injection stabilise la décharge et limite l'échauffement des parois du diélectrique. Cette torche fonctionne avec une alimentation pulsée, ce qui permet d'injecter de grandes quantités d'énergie au sein du plasma tout en évitant l'échauffement du dispositif.

Une autre façon d'assurer un amorçage autonome de la décharge est celle développée par Sugiyama et al.⁸⁷. Ils ont découvert qu'en irradiant par micro-ondes des poudres de type pérovskite, il était possible de générer un plasma froid d'argon à la pression atmosphérique. Ces poudres doivent être électriquement conductrices et thermiquement résistives.

Toutes ces torches plasma micro-onde sont à l'heure actuelle au stade de développement en laboratoire. Cyrannus®I est un exemple d'industrialisation de source plasma micro-onde fonctionnant à la pression atmosphérique. Elle génère un plasma homogène dans un tube de quartz (Figure 1-27) et a été conçue en

Allemagne par Iplas⁸⁸. Ce système convient à la préparation de surface mais sa structure fermée empêche son intégration au sein d'une ligne de production.

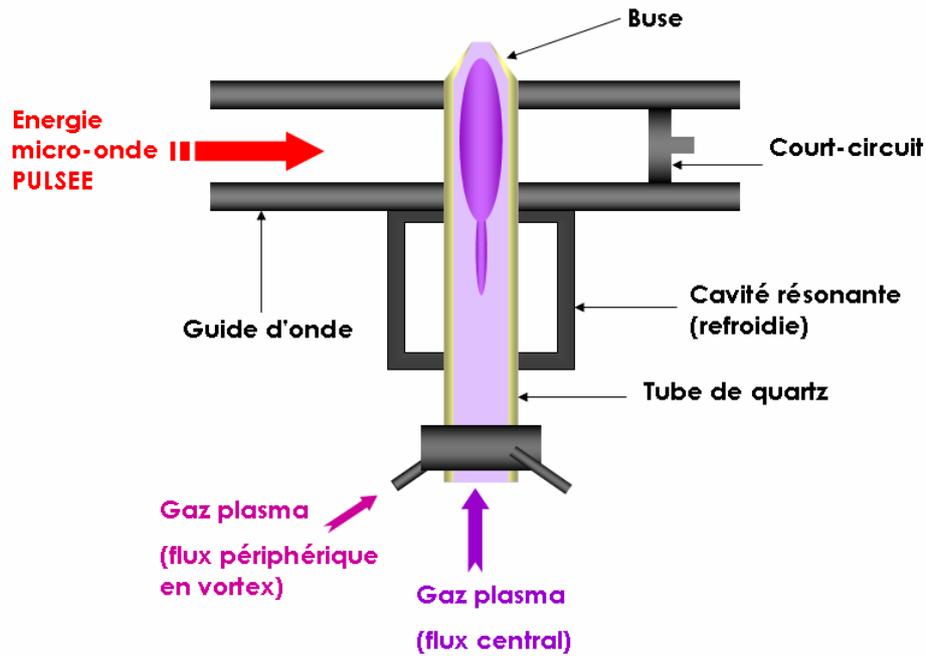


Figure 1-26 : Schéma de la torche plasma pulsée (Baeva et al.)

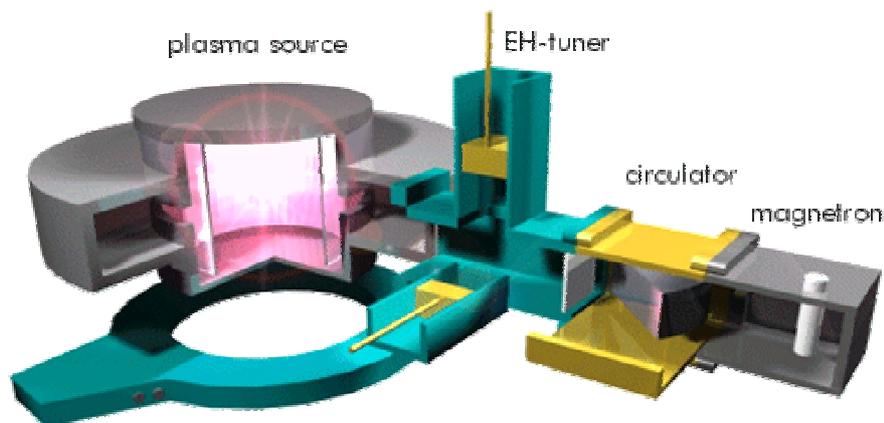


Figure 1-27 : La source Cyrannus®I (Iplas, Allemagne)⁸⁸

2.3.3. Les plasmas microstrip

J.A.C Broekaert et al.⁸⁹ ont conçu une source plasma micro-onde miniaturisée, compacte, basse puissance. Elle est composée d'un micro canal creusé dans un substrat diélectrique et d'un support en cuivre massif. Elle met en œuvre des ondes de surface qui se propagent dans le canal de gaz, le long de

l'interface entre le diélectrique et le plasma. La petite taille du système limite les pertes d'énergie dans le diélectrique.

La technologie de plasma microstrip est actuellement appliquée essentiellement à la spectroscopie d'émission atomique⁹⁰.

2.4. Bilan

Le Tableau 1-4 regroupe les principales caractéristiques de ces sources plasma à la pression atmosphérique en terme de propriétés plasma (température du gaz, des électrons, densité électronique) et de conditions de fonctionnement (puissance, débit de gaz).

Ces sources plasma opèrent sur une large gamme de paramètres opératoires : la torche à plasma d'arc met en jeu des puissances allant de 10 à 100 kW pour des débits pouvant atteindre 150 slm. De la même manière l'APPJ fonctionnant à basse puissance (quelques centaines de watts) peut consommer jusqu'à 90 slm. A l'inverse la TIA, utilise une puissance micro-onde pouvant atteindre 2 kW, tout en nécessitant un débit de gaz inférieur à 10 slm.

La nature du gaz plasma est importante à connaître dans la mesure où elle influe sur la température du plasma. La température⁹¹ ne change pas si le gaz plasma est de l'argon, de l'air, de l'oxygène, de l'azote ou un mélange argon / hydrogène, argon / hélium parce que leurs énergies d'ionisation sont très proches (entre 13.5 et 16 eV). En revanche, dans un plasma d'hélium, l'énergie d'ionisation est bien plus élevée (24 eV) et entraîne un décalage de température de l'ordre de 4 000 à 5 000 K.

Tableau 1-4 : Caractéristiques des sources plasma à la pression atmosphérique

Excitation	Source	Propriétés du plasma	Conditions de fonctionnement
<i>Sources industrialisées</i>			
DC / basse fréquence	Torche plasma d'arc ^{7,92}	$T_e = T_n \approx 8\ 000 - 14\ 000\ K^s$ $n_e = 10^{21} - 10^{26}\ m^{-3}$	Gaz : Ar / He Débit : 10 – 150 slm Puissance : 10 – 100 kW
	Plasmatreat® ⁹³	$T_n < 700\ K$	Gaz : air Débit : 117 slm
DC pulsée / basse fréquence pulsée	Corona ²⁵	$T_e = 40\ 000 - 60\ 000\ K$ $T_n < 400\ K$ $n_e = 10^{15} - 10^{19}\ m^{-3}$	Gaz : air
	DBD ⁵³	$T_e = 10\ 000 - 100\ 000\ K^m$ $T_n < 700\ K$ $n_e \approx 10^{18} - 10^{21}\ m^{-3}$	Gaz : Ar Débit : 5 – 40 slm Puissance : quelques 100 W

Radio fréquence	ICP ^{7,92}	$T_e = T_n = 6\ 000 - 11\ 000\ K^s$ $n_e = 10^{21} - 10^{26}\ m^{-3}$	Gaz : Ar / He Débit : 10 – 200 slm Puissance : 50 – 700 kW
Radio fréquence pulsée	IST ⁵¹	$T_n < 400\ K$	Gaz : air ambiant Pas de flux de gaz Puissance : 20 kW
Micro-ondes	Cyrannus ⁸⁸	$T_n < 700K$	Gaz: Ar / O ₂ Power: 6 kW
Sources à l'état de développement en laboratoire			
DC	Micro plasma	-	Puissance : 500 V ; 250 μ A
Radio fréquence	APPJ ²⁵	$T_e = 10\ 000 - 20\ 000\ K^{s,m,1}$ $T_n < 600\ K$ $n_e = 10^{17} - 10^{18}\ m^{-3}$	Gaz : O ₂ / He Débit : 50 – 90 slm Puissance : quelques 100 W
	Torche plasma froid ²⁵	$T_e = 10\ 000 - 20\ 000\ K^{s,1}$ $T_n < 700\ K$ $n_e = 10^{17} - 10^{18}\ m^{-3}$	Gaz: Ar Débit < 1 slm Puissance : 100 W
	Cathode creuse ^{57,58}	$T_e = 3\ 000 - 11\ 000\ K^s$ $T_n < 800\ K$ $n_e \approx 10^{17} - 10^{18}\ m^{-3}$	Gaz : Ar, He Débit < 2 slm Puissance : quelques 100 W
	Micro plasma CC μ P ¹⁶	$T_e = 1850 - 2300\ K$	Gaz : Ar Débit < 0.2 slm Puissance : 5 – 25 W
Micro-ondes	TIA ⁹⁴	$T_e = 17\ 000\ K^s$ $T_n = 2\ 400 - 2\ 900\ K^s$ $n_e \approx 10^{21}\ m^{-3}$	Gaz: Ar Débit : 2 - 6 slm Puissance : 100 W - 2 kW
	MTD ⁷⁷	$T_e = 17\ 000 - 20\ 000\ K^s$ $T_n = 1\ 500 - 4\ 000\ K^s$ $n_e = 10^{20} - 10^{21}\ m^{-3}$	Gaz: N ₂ Débit : 1 - 3 slm Power: 100 W – 400 W
	MPJ ⁷⁸	$T_e = 12\ 000 - 17\ 000\ K^s$ $T_n = 5\ 000 - 10\ 000\ K^s$ $n_e \approx 10^{22}\ m^{-3}$	Gas: Ar Débit : 2 - 7 slm Puissance : 2 - 5 kW
	MPT ^{95,96}	$T_e = 16\ 000 - 18\ 000\ K^s$ $T_n = 3\ 000 - 3\ 500\ K^s$ $n_e \approx 10^{20} - 10^{21}\ m^{-3}$	Gaz: Ar Débit < 1 slm Puissance : quelques 100 W
	Baeva et al. ⁸⁶	$T_e \approx 7\ 000\ K^s$ $T_n \approx 7\ 000\ K^s$ $n_e \approx 10^{19}\ m^{-3}$	Cavité résonante Alimentation pulsée Gaz : N ₂ Débit : 30 slm Puissance : 800 W
	Sugiyama et al. ⁹⁷	$T_e \approx 90\ 000\ K^s$ $T_n \approx 1\ 000\ K^t$ $n_e \approx 10^{17}\ m^{-3}$	Amorçage par poudre pérovskite Gaz : Ar / H ₂ Débit : 0.3 – 1.2 slm Puissance : quelques 100 W

^s: températures calculées à partir de mesures spectroscopiques

^m: températures calculées à partir de modèles

^l: températures calculées à partir de mesures par sonde de Langmuir

^t: températures mesurées par thermocouple

Les valeurs de températures sont à considérer avec précaution. La température du panache plasma évaluée par thermocouple doit correspondre à la température des lourds (qui fixe la température du gaz). La température du cœur du plasma provient de mesures spectroscopiques : ces mesures doivent être résolues dans l'espace avec des techniques appropriées selon que le plasma est LTE ou pas.

Il est également intéressant de replacer sur la Figure 1-1, les diverses sources décrites dans cette partie afin d'avoir une vision globale des propriétés des différents plasmas et de pouvoir en déduire leurs applications potentielles.

En effet, les décharges luminescentes mettent en œuvre une importante réactivité chimique ainsi que des températures plasma relativement basses alors que les arcs et les torches à plasma inductif délivrent des températures beaucoup plus élevées. De ce fait, les plasmas appartenant à la famille des décharges luminescentes conviennent à des applications impliquant à la fois une réactivité chimique et une température peu élevée (activation de surface, dépôt). Les plasmas de type arc sont quant eux plus appropriés à des applications nécessitant des températures de gaz importantes (soudage, fusion...)

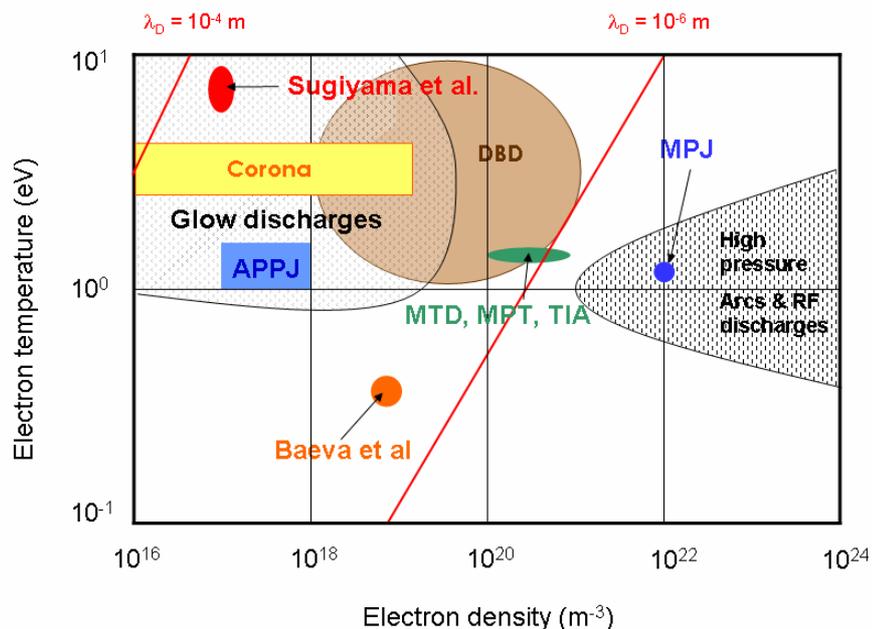


Figure 1-28 : Classification des sources plasma à pression atmosphérique

La Figure 1-28 classe les diverses sources plasma à pression atmosphérique en fonction de leur température et densité électroniques. Plusieurs tendances se dégagent :

- les plasmas de type Corona, DBD, APPJ, Sugiyama et al. mettent en œuvre des températures et densités électroniques similaires à celles des décharges luminescentes. Elles conviennent donc à des applications basse température^{32,53}. Les caractéristiques de la DBD sont comprises entre celles d'une décharge luminescente et d'un arc. Ceci peut être corrélé aux deux régimes de fonctionnement mis en évidence expérimentalement pour une DBD : une décharge filamentaire et une décharge luminescente.
- les propriétés (n_e , T_e) de la torches micro-onde métallique MPJ sont similaires à celles des plasmas d'arc. Ces sources conviennent pour des applications haute température.
- les torches micro-ondes (Baeva et al., MTD, MPT, TIA) génèrent un plasma dont les caractéristiques (n_e , T_e) sont entre celles des plasmas d'arc et des décharges luminescentes. Le plasma créé par ces torches est donc susceptible d'être un intermédiaire entre une décharge homogène et un arc. Ce comportement permet une large gamme d'applications potentielles. Selon la zone de plasma considérée pour le traitement, il est possible d'utiliser soit des températures relativement hautes soit la réactivité chimique du plasma⁸⁶.

3. Traitements et revêtements de surfaces par des sources plasma fonctionnant à pression atmosphérique

Les étapes de préparation de surfaces sont indissociables de la phase de dépôt : en effet, le nettoyage et l'activation précèdent cette phase, la qualité de l'état surface étant déterminante pour celle du revêtement et son adhésion sur le substrat.

3.1. Les traitements de surfaces

Il existe divers types de traitements de surfaces : le nettoyage (décontamination, dégraissage), l'activation (propriétés d'adhérence ou d'anti-adhérence), la gravure, la fonctionnalisation (conductivité électrique, protection contre la corrosion, barrière chimique...).

3.1.1. Le nettoyage de surface

Ce traitement consiste à éliminer de la surface de l'échantillon les contaminants de diverse nature : huile, poussières, agents chimiques ou biologiques (Figure 1-29)



Figure 1-29 : Photo d'un plasma froid stérilisant un outil dentaire à la pression atmosphérique à Loughborough University (Plasma & pulsed power research group)⁹⁸

Le dégraissage de surface existe à l'échelle industrielle depuis de nombreuses années mais il utilise principalement des solvants. En raison des normes⁹⁹ environnementales de plus en plus strictes (protocole de Montreal, régulation CE 2037/2000) et de l'effet néfaste des solvants sur l'environnement¹⁰⁰ (trou dans la couche d'ozone, effet de serre, smog), il est impératif de développer des solutions alternatives aux solvants. Parmi ces solutions, les plasmas semblent prometteurs comme le montre le Tableau 1-5. A titre d'exemple, la MPT permet de nettoyer la surface de substrats de fer contaminée par des oxydes sans l'endommager. Après traitement, les échantillons sont analysés par XPS afin d'estimer l'élimination du contaminant.

Tableau 1-5 : Exemples de nettoyage de surface par plasma à pression atmosphérique

Excitation	Source	Contaminant (substrat)	Plasma	Durée de traitement	Observations
Basse fréquence	DBD	Ag ₂ S (Ag) ³⁵	Ar	180 s	La couche Ag ₂ S est retirée.
		Huile (Al, Si) ^{101,102}	Air, O ₂	qq sec	Le lubrifiant est totalement décapé dans le cas d'un débit de gaz plasma faible (1-5 slm). Avec un débit plus élevé, l'huile se polymérise. Le nettoyage plasma est plus efficace dans l'air que dans l'oxygène : rôle des métastables N ₂ .
		Fe ₂ O ₃ (Fe) ¹⁰³	Ar/N ₂	60 s	La surface est nettoyée. La totalité du mécanisme n'est pas encore élucidée : il diffère d'une simple gravure par les espèces actives d'azote.
Basse fréquence pulsée	DBD lumineuse ¹⁰⁴	Huile (Fe)	O ₂	10 min	L'huile est retirée. La DBD montre une efficacité pour le

					dégraissage similaire à celle de l'acétone.
Radio fréquence	Stylo plasma ⁵⁷	Corrosion (pièces métalliques archéologiques)	Ar	30 s	Réduction des produits de corrosion sur les pièces archéologiques. L'objet est immergé dans un liquide chimiquement actif afin de combiner l'efficacité du traitement plasma et la sélectivité du procédé chimique.
	APPJ ¹⁰⁵	Agents chimiques, biologiques (verre)	He/O ₂	30 s	Neutralisation des agents biologiques et chimiques (gaz moutarde, anthrax) L'APPJ fonctionne à basse température et ne génère aucun produit toxique : elle convient à la décontamination rapide du matériel et des êtres humains.
Radio fréquence pulsée	Système IST ⁵¹	Micro-organismes (bouteille PET)	Air	15 ms	Stérilisation et désodorisation de l'intérieur des bouteilles de PET. Pas d'endommagement de la surface (mécanique, thermique) Procédé industriel : 36 000 bouteilles/heure
Torche micro-onde semi métallique	MPT ^{103,106}	Fe ₂ O ₃ (Fe)	He, Ne, Ar	120 s	La surface est nettoyée : les groupements FeOOH sont totalement éliminés. Rôle essentiel des métastables pour rompre les liaisons. Influence négligeable de la température et des photons UV sur le nettoyage.
	Sugiyama & al torch ⁹⁷	Oxyde de fer (Fe)	Ar/H ₂	15 s	La couche d'oxyde est éliminée mais la surface est légèrement endommagée.

Ces traitements plasma peuvent opérer à basse température (Figure 1-30), ce qui permet de nettoyer des matériaux sensibles à la température (les plastiques par exemple).

Même si les mécanismes de nettoyage ne sont pas totalement élucidés à l'heure actuelle, ils semblent dépendre de la nature de la source plasma mise en œuvre¹⁰³. Les métastables énergétiques^{101,103} (N₂, He par exemple) semblent jouer un rôle déterminant dans le procédé de destruction. L'influence de la température est quant à elle beaucoup moins importante, voire négligeable.



Figure 1-30 : Le groupe du Professor Hicks (UCLA: Chemical Engineering Department, Semiconductors Manufacturing) a développé l'APPJ pour le nettoyage, la gravure et le dépôt. Sur la photo, la flamme froide (T~75°C) est en contact avec la main d'un étudiant.¹⁰⁷

3.1.2. La gravure de surface

Ce procédé consiste à retirer des couches de matériau à la surface de l'échantillon traité afin de créer un relief (ex : trou dans un diélectrique qui sera métallisé par la suite). Tableau 1-6 présente quelques résultats concernant la gravure de surface par plasma à la pression atmosphérique.

Tableau 1-6 : Gravure de surface par plasma à pression atmosphérique

<i>Excitation</i>	<i>Source</i>	<i>Plasma</i>	<i>Substrat</i>	<i>Taux de gravure</i>	<i>Observations</i>
<i>Basse fréquence</i>	DBD ³⁹	He/O ₂	Matériaux organiques	0.2 μm.min ⁻¹	Gravure non uniforme
<i>Radio fréquence</i>	APPJ ¹⁰⁸	He/O ₂	Kapton	8 μm.min ⁻¹	Procédé chimique : influence des métastables oxygène
		He/O ₂ /CF ₄	SiO ₂	1.2 μm.min ⁻¹	
			W Ta	1 μm.min ⁻¹ 2 μm.min ⁻¹	
Torche plasma froid ⁵⁶	He/CF ₄	Si	0.3 μm.min ⁻¹	L'intensité d'émission (OES) de F* est reliée à la vitesse de gravure de Si.	

La vitesse de gravure dépend de divers paramètres : composition du plasma (influence de F*⁵⁶, des espèces oxygène¹⁰⁸), nature du substrat, conditions opératoires (puissance, débit de gaz, position de l'échantillon). L'hélium est souvent utilisé comme gaz plasmagène pour stabiliser la décharge. Les espèces métastables énergétiques améliorent l'efficacité de la gravure et jouent un rôle essentiel dans les phénomènes d'excitation, d'ionisation et de dissociation.

3.1.3. L'activation de surface

L'activation de surface consiste à greffer des fonctions chimiques (espèces actives du plasma) à la surface du matériau dans le but de lui conférer des propriétés spécifiques en faisant varier son énergie superficielle. La composition du plasma influence les propriétés de surface du matériau traité (Tableau 1-7). A titre d'exemple, un plasma d'argon-oxygène conduit au greffage de fonctions chimiques polaires et hydrophiles (groupements oxygénés) qui s'accompagne d'une augmentation de l'énergie de surface : c'est ainsi que Sugiyama et al., par exemple, parviennent à augmenter de 20° l'angle de contact entre l'eau et le polypropylène. Ce genre d'activation est utile pour préparer la surface avant d'autres traitements tels que la métallisation, l'application d'une peinture, d'une encre, d'un vernis, le collage, l'assemblage (Figure 1-31). A l'inverse un plasma Ar-CF₄ entraîne la fluorination de la surface, induisant par conséquent des propriétés d'anti-adhérence.

Tableau 1-7 : Exemples d'activation de surface par plasma à pression atmosphérique

<i>Excitation</i>	<i>Source</i>	<i>Plasma</i>	<i>Substrat</i>	<i>Observations</i>
DC pulsée	Corona ¹⁰⁹	Air	PP (E: 26 mJ.m ⁻²)	Augmentation de l'énergie de surface de PP: 43 mJ.m ⁻² . Stabilité de l'énergie de surface sur 10 jours.
Basse fréquence	DBD ³²	He	PP (E: 26 mJ.m ⁻²)	L'efficacité de l'activation dépend du mode de décharge. La décharge filamentaire augmente l'énergie de surface de PP jusqu'à 45 mJ.m ⁻² . Des valeurs de 62 mJ.m ⁻² sont obtenues dans une décharge lumineuse. Amélioration de la mouillabilité due à l'implantation de O et la densité de N à la surface de PP. O provient des impuretés du gaz plasmagène (N ₂ , H ₂ O) qui sont excitées, ionisées par les métastables très énergétiques He.
	Aldyne ^{TM 110}	Mélange de gaz à base de N ₂	PP (E: 26 mJ.m ⁻²)	Augmentation de l'énergie de surface de PP: 60 mJ.m ⁻² . La valeur de l'énergie de surface est stable sur 100 jours.
	AcXys ¹¹¹	Air	PP (θ: 95°)	Diminution de l'angle de contact de l'eau : 25°. La valeur de l'angle de contact reste stable sur 3 semaines.
	Plasmatreat ⁹³	Air	PP (E: 26 mJ.m ⁻²)	Augmentation de l'énergie de surface de PP: 56 mJ.m ⁻² . Amélioration de la mouillabilité due à l'augmentation de la concentration d'oxygène et au changement de topographie du substrat induit par la thermique du plasma.
Radio fréquence	HELIOS ^{60, 112}	Air/Ne	PE (E: 33 mJ.m ⁻²)	Augmentation de l'énergie de surface de PE : 57 mJ.m ⁻² . Déshydrogénation + formation de liaisons C=C (FTIR). Activation uniforme sur 20 cm ² .
Torche micro-onde semi-métallique	Sugiyama et al. Torch ¹¹³	Ar/O ₂	PP (θ: 100°)	Diminution de l'angle de contact de l'eau : 80°. Formation de liaisons CO, O-CO-O (XPS).
		Ar/CF ₄		Augmentation de l'angle de contact de l'eau: 125°. Formation de liaisons CF, CF ₂ , C-CF _n , CF-CF _n (XPS).

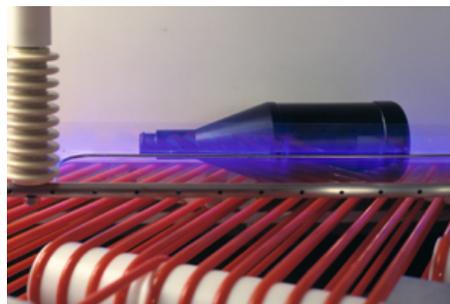


Figure 1-31 : Les systèmes de traitement 3D Plasma-Jet® corona²³ (sur la gauche) et BottleDyne^{TM 42} (sur la droite). Le plasma améliore la tension de surface du matériau et augmente sa mouillabilité. Ceci donne lieu à une liaison solide entre une encre, une colle, un dépôt et la surface du matériau traité.

L'efficacité du traitement peut être caractérisée par deux méthodes :

- la mesure de l'angle de contact θ entre la surface traitée et une goutte d'eau : une valeur de θ inférieure à 90° correspond à une surface hydrophile alors que $\theta > 90^\circ$ désigne une surface hydrophobe,
- l'évaluation de l'énergie de surface avec des encres calibrées (Figure 1-32).



Figure 1-32 : Etalement de l'encre sur un échantillon avant (partie gauche de l'échantillon) et après (partie droite de l'échantillon) traitement par le Plasma pen (Tepla-PVA)²².

Des techniques d'analyse de surface (XPS, FTIR) permettent d'établir un lien entre l'énergie superficielle et la composition de la surface, notamment la nature des liaisons chimiques.

Les plasmas à pression atmosphérique permettent de traiter une large gamme de matériaux, même ceux qui se dégradent avec la température (Figure 1-33). L'activation de surface reste stable sur une durée acceptable (pouvant aller jusqu'à trois semaines), rendant ainsi possible le stockage des pièces. Néanmoins, toute manipulation du substrat entre deux étapes du traitement est susceptible de dégrader les propriétés de surface : il est donc intéressant d'intégrer le système plasma directement au sein d'une ligne de production.



Figure 1-33 : Traitement en ligne Plasmatreat® du EPDM/TPE extrudé avant collage²⁴.

3.2. Les revêtements de surface

Les dépôts confèrent au matériau traité des fonctionnalités particulières en surface (esthétique, conductivité électrique, barrière chimique, résistance à la corrosion) tout en préservant les propriétés intrinsèques (mécanique notamment) du massif.

Selon le mode d'obtention du revêtement, il est possible de distinguer :

- la projection plasma (Air Plasma Spray : APS),
- le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition : PECVD).

3.2.1. Les dépôts APS

La matière de base du dépôt, une fine poudre véhiculée par un gaz porteur, est injectée au sein du plasma où les particules sont accélérées et chauffées⁷. Les particules fondues (ou semi fondues) dont la vitesse est très élevée viennent percuter la surface du substrat sur laquelle elles s'écrasent (formation de splats ou lamelles) et subissent une trempe : durant cette brutale solidification, des phases métastables (ou même vitreuses) peuvent être créées (Figure 1-34).

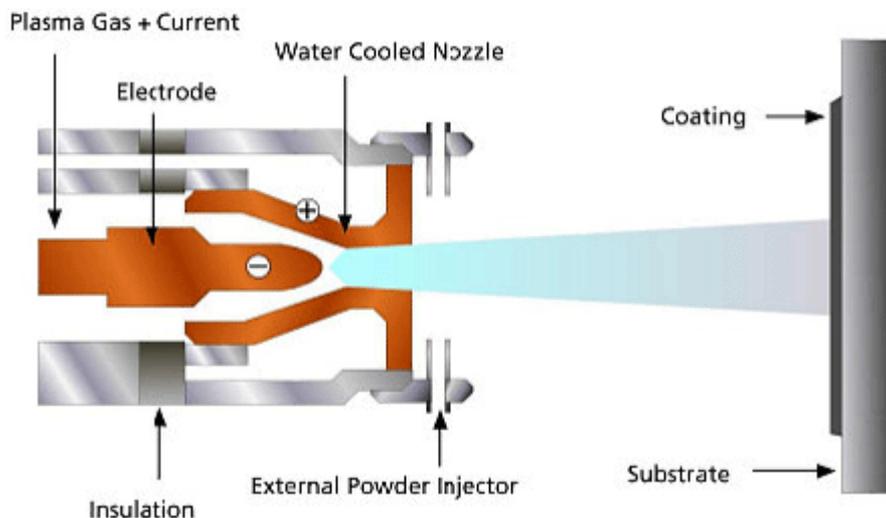


Figure 1-34 : Principe de la projection plasma¹¹⁴

Le dépôt est formé par des millions de particules déposées les unes au dessus des autres : il est constitué d'un empilement de splats¹¹⁵. Sa structure est lamellaire avec une porosité interconnectée pouvant atteindre 30% (Figure 1-35). Son épaisseur est comprise entre 50 μm et quelques millimètres.

Etant donné que la température du jet plasma atteint 15 000 K, beaucoup de matériaux (céramiques, métaux, cermets) peuvent être projetés (Figure 1-36) à condition qu'il soit possible de les fondre : la différence entre leur température de décomposition et celle de vaporisation doit être supérieure à 300 K.

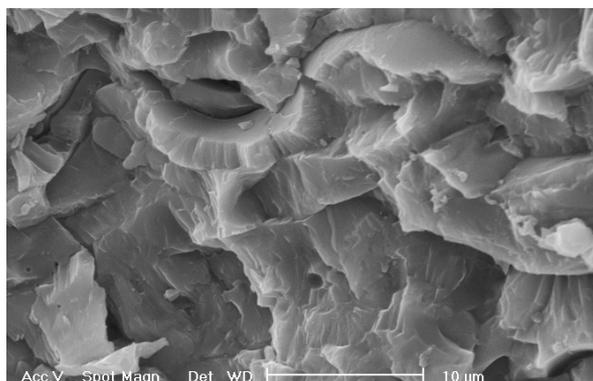


Figure 1-35 : Observation MEB d'une section d'un dépôt APS¹¹⁶

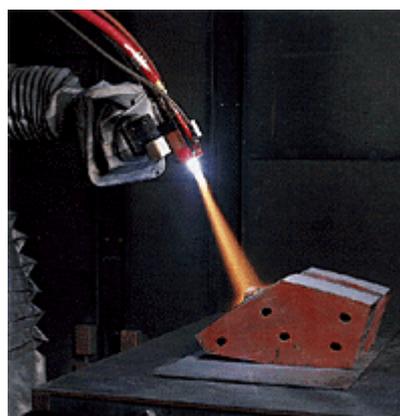


Figure 1-36 : Dépôt d'une large gamme de matériaux (même céramiques) par projection plasma totalement automatisée (gauche : Plasma & Thermal Coatings Ltd¹¹⁷, droite : Plasma Giken co¹¹⁸).

Les torches DC¹¹⁵ sont largement utilisées pour ce procédé de projection mais les torches ICP¹¹⁹ conviennent également.

Les dépôts APS sont implantés dans l'industrie depuis de nombreuses années grâce à l'impulsion du secteur aéronautique¹²⁰. Le Tableau 1-8 donne des exemples de dépôts APS et mentionne les propriétés conférées au matériau traité.

Tableau 1-8 : Exemples de dépôts APS ^{121,122, 123, 124}

<i>Dépôt APS</i>	<i>Fonctions</i>	<i>Exemples d'applications</i>
<i>Zn, Al</i>	Résistance à la corrosion humide	Structure métallique des ponts, canalisations de gaz ou d'eau, pots d'échappements de moteurs thermiques
	Protection électromagnétique d'équipements électriques	Isolation des capots d'ordinateurs, des pièces de raccordement des câbles sous-marins
<i>Al₂O₃</i>	Isolation électrique	Ozoneurs, inducteurs de fours
<i>CoCrAlY</i>	Résistance à la corrosion sèche	Aéronautique : aubes de turbine Nucléaire
<i>Zn, Sn, Cu</i>	Conductivité électrique	Soudures de connexion
<i>Al₂O₃</i> <i>hydroxyapatite</i>	Biocompatibilité	Biomédical : prothèses (hanche, genou), implants dentaires
<i>ZrO₂-Y₂O₃</i>	Barrière thermique	Tuyère de fusée, chambre de combustion des turbines à gaz
<i>Cr₂O₃</i> <i>ZrO₂-NiCrAlY</i>	Résistance à l'usure	Déversoirs de coulée (fonderie), bagues de presse étoupe (papeterie), tige de vérin (aéronautique)

Bien que la projection plasma soit largement développée, les fondements de ce procédé ne sont pas complètement identifiés (par exemple : le comportement du jet plasma, la formation du dépôt, l'interaction entre le plasma et les particules injectées)⁷.

3.2.2. Les dépôts PECVD

Les précurseurs de dépôt sont sous forme gazeuse (ou liquide entraîné par un bullage de gaz). Le plasma (froid dans la majorité des cas) est utilisé comme milieu chimiquement réactif pour activer les réactions de dépôt. Les espèces réactives sont transportées vers le substrat, s'adsorbent à la surface, réagissent et les sous-produits de réaction se désorbent. Le dépôt se développe par un phénomène de germination-croissance.

Deux configurations existent pour la PECVD : directe ou indirecte. Dans le mode direct, le gaz plasma et le précurseur sont injectés ensemble dans la décharge : ce mode assure la décomposition complète du précurseur puisqu'il est introduit dans la zone la plus énergétique de la décharge.

En mode indirect, seul le gaz plasma est excité dans la décharge. Le précurseur est introduit dans la post-décharge où ne subsistent que les espèces à longue durée de vie. Cette configuration permet un meilleur contrôle des réactions puisque les espèces réactives sont moins nombreuses. Le précurseur est partiellement décomposé, entraînant ainsi l'adsorption à la surface du substrat de fragments de molécules plus grands.

Le mode opératoire (direct ou indirect) influence énormément la nature et par conséquent les propriétés du dépôt. De plus, dans le mode indirect, le substrat est positionné loin de la décharge, dans une zone basse température. Il est donc possible de réaliser des dépôts sur des polymères.

De nombreux substrats peuvent être revêtus, même de fines particules de poudres, à condition que la conception du réacteur prévoie un lit fluidisé¹²⁵ ou un système pour véhiculer les particules dans la décharge (système à ultra sons¹²⁶, cyclone¹²⁷) et les stocker.

Tout type de matériau peut être déposé à condition de trouver le précurseur (liquide ou gazeux) qui convient : des dépôts d'oxyde, de polymère, de carbone peuvent donc être réalisés comme le montrent les tableaux suivants : Tableau 1-9, Tableau 1-10, Tableau 1-11.

A titre d'exemple la DBD en mode luminescent permet de réaliser des dépôts de polyéthylène de bonne qualité à une vitesse de 1µm/h. En revanche, le dépôt de silice semble poser plus de problèmes puisqu'il est poudreux.

Tableau 1-9 : Exemples de dépôts de polymères par plasma à la pression atmosphérique

<i>Excitation</i>	<i>Source</i>	<i>Plasma</i>	<i>Dépôts (Substrat) [vit. dépôt]</i>	<i>Observations</i>	<i>Applications</i>
Basse fréquence	DBD (luminescente)	He / C ₂ H ₄ ³⁷	PE (Si) [1 µm.h ⁻¹]	Aucune différence de structure chimique entre un film polymérisé à basse température ou par plasma (analyse FTIR). La distribution de l'épaisseur du film dépend de la conception de l'électrode haute tension. Une puissance de travail élevée induit la formation de poudres.	Couche protectrice Sous-couche d'adhésion
		He / C ₂ F ₄ ³⁸	(CF ₂) _n (tube PVC) [3 µm.h ⁻¹]	Couche hydrophobe (θ = 98°) Structure chimique : monomères CF ₂ (analyse par FTIR, ATR, XPS) Dépôt de polymère fluoré à l'intérieur de tubes PVC.	Couche anti-adhérence Biomédical (tubes de circulation sanguine)
Radio fréquence	Stylo plasma ⁵⁷	Ar / He / HMDS	Polymère base Si [6 µm.h ⁻¹]	Les polymères synthétisés par plasma sont stables et réticulés, mais le film n'est pas uniforme. Dépôt sur un substrat immergé dans un liquide.	Couche protectrice

Tableau 1-10 : Exemples de dépôts de carbone par plasma à la pression atmosphérique

<i>Excitation</i>	<i>Source</i>	<i>Plasma</i>	<i>Dépôt (Substrat) [vit de dépôt]</i>	<i>Observations</i>	<i>Applications</i>
<i>Basse fréquence</i>	DBD luminescente	He / H ₂ / CH ₄	Nanotubes de carbone ¹²⁸ (Ni)	Dépôt de nanotubes de carbone dont le diamètre externe et la densité sont respectivement de 40 – 50 nm et 10 ⁹ – 10 ¹⁰ cm ⁻² (analyses SEM, TEM). Défauts sur les parois dus à des agrégats de particules de Ni Chauffage du substrat à 600 °C.	Nanotechnologies Stockage d'H ₂ Renforcement mécanique
			Carbone ³⁶ (quartz) [1.4 µm.h ⁻¹]	Dépôt uniforme noir Chauffage du substrat à 400 °C.	Mécanique
<i>Torche micro- onde semi- métallique</i>	MPT ¹²⁹	Ar / C ₂ H ₄ / vapeur de fer	Nanotubes de carbone (métal)	Formation de nanotubes de carbone (en groupe ou isolés) dont le diamètre varie de 0.9 à 1.5 nm. Résultats comparables à ceux obtenus par ablation laser ou décharge d'arc. Problème de dépôt de carbone dans le tube plasma qui déstabilise la décharge.	Nanotechnologies Stockage d'H ₂ Renforcement mécanique
<i>DC</i>	Torche plasma d'arc ¹³⁰	CH ₄ /H ₂ <i>*le précurseur peut aussi être liquide¹³¹</i>	Diamant (Mo) [150 µm.h ⁻¹]	La morphologie de surface et la structure du diamant synthétisé dépendent fortement des conditions expérimentales (taux de CH ₄ , température du substrat). Condition optimale : 4% CH ₄ , 950°C	Mécanique Electronique

Tableau 1-11 : Exemples de dépôts d'oxyde par plasma à la pression atmosphérique

<i>Excitation</i>	<i>Source</i>	<i>Plasma</i>	<i>Dépôt (substrat) [vit. dépôt]</i>	<i>Observations</i>	<i>Applications</i>
<i>Basse fréquence</i>	DBD (luminescente)	N ₂ / SiH ₄ / N ₂ O	SiO _x ¹³² (Si) [2.2 µm.h ⁻¹]	Formation de nano & micro particules. La morphologie (dense ou poudre) et l'épaisseur du film dépendent de la position du substrat dans la décharge. Le substrat n'est pas chauffé.	-
		He / HMDSO	SiO ₂ ¹³³ (Al) [7.2 µm.h ⁻¹]	Liaisons Si-O et peu d'impuretés carbonées (analyses XPS, FTIR). Le transport de masse par les ions précurseurs joue un rôle important dans la formation du film. Protection efficace de l'aluminium contre NaOH 0.1 N.	Emballage alimentaire (barrière chimique)
<i>Radio fréquence</i>	Torche barrière ^{134,135}	He / solution aqueuse sels de Ce aérosolisés	CeO _x (Al) [0.5 µm.h ⁻¹]	Stoechiométrie: excès d'oxygène (en comparaison avec CeO ₂), contamination au carbone (XPS, analyse par microsonde électronique). Pollution par l'atmosphère environnante et décomposition incomplète du précurseur.	Optique

		He / vapeurs de précurseur solide ou liquide contenant In, Sn	InOx, SnOx (polymère) [2.1 $\mu\text{m.h}^{-1}$]	Propriétés d'adhésion élevées, transparence du film, conductivité électrique $\sigma_{\text{InO}} = 10^4 \text{ S.cm}^{-1}$ Stoechiométrie $\sim \text{In}_2\text{O}_3$ et contamination au carbone < 10% (analyse par microsonde électronique) Température de traitement $\sim 300 \text{ K}$	Films TCO (oxydes conducteurs transparents)
	APPJ ¹³⁶	He / O ₂ / TEOS	SiO ₂ (Si) [18 $\mu\text{m.h}^{-1}$]	Liaisons Si-O, pas d'impuretés carbonées (FTIR), bonnes propriétés électriques. Bonne morphologie de surface (rugosité de surface Ra = 20 Å). Chauffage de l'échantillon à 350 °C	Microélectronique (couche diélectrique) Emballage alimentaire
	Torche plasma froid ^{137,138}	Ar / TMOS / H ₂	SiO ₂ (Si) [36 $\mu\text{m.h}^{-1}$]	Spectre FTIR semblable à celui d'un film SiO ₂ réalisé par CVD thermique, dépôt homogène. Stoechiométrie SiO ₂ , impuretés carbonées < 1% (analyse XPS). Chauffage du substrat à 500 °C. Influence de H ₂ comme gaz plasmagène.	Microélectronique
		He / O ₂ / TEOT	TiO ₂ (Si) [54 $\mu\text{m.h}^{-1}$]	Film TiO ₂ amorphe (XPS, analyse RX), bonnes propriétés électriques. Influence de H ₂ comme gaz plasmagène sur la structure du film : il passe de la forme anatase à rutile en ajoutant H ₂ . Chauffage du substrat à 500 °C.	Microélectronique
	Torche ICP ¹³⁹	Précurseur liquide transporté par O ₂	YBa ₂ Cu ₃ O ₇ (CaO-ZrO ₂) [6 $\mu\text{m.h}^{-1}$]	Les films sont noirs, denses, de faible rugosité, très texturés (analyse par diffraction X). Chauffage du substrat à 450 °C.	Superconducteur
Micro-ondes	Cavité ¹⁴⁰	N ₂ / HMDS	SiO ₂ (fibres C)	Le dépôt est dense, homogène, amorphe (analyse TEM) et présente une bonne adhérence. Stoechiométrie SiO ₂ (analyse EDX), formation de particules SiC provenant de la décomposition du précurseur. Le procédé plasma (mode post-décharge) ne dégrade pas les propriétés mécaniques des fibres mais n'a pas d'effet significatif sur l'amélioration de l'interface matrice Al / fibre C.	Composites à matrice métallique
	Cyrannus®-I ¹⁴¹	Ar / O ₂ / HMDSO	SiO ₂ (Si) [9 $\mu\text{m.h}^{-1}$]	L'accord E-H à basse pression (5 mbar) est nécessaire avant d'atteindre la pression atmosphérique afin d'assurer la stabilité de la décharge. Liaisons Si-O (analyse FTIR). Problème : génération de NOx avec un plasma d'air.	Barrière chimique, protection contre la corrosion

Le plasma est un milieu réactif très complexe : de ce fait, les mécanismes de dépôt sont loin d'être élucidés même si des études et des modèles sont en cours de développement^{29, 136, 131, 133}.

Les paramètres opératoires influencent la qualité du film : le chauffage du substrat ainsi que l'utilisation de H₂ comme gaz plasmagène semblent favoriser la désorption des impuretés et améliorer la morphologie de surface¹³⁷.

4. Conclusion

Au terme de cette étude bibliographique, plusieurs points méritent d'être soulignés :

▫ En ce qui concerne l'état de l'art des sources plasma à pression atmosphérique, les plasmas d'arc et inductifs sont les plus implantés dans le milieu industriel (Tableau 1-12). Les sources DBD et Corona sont également connues depuis longtemps et peuvent maintenant être adaptées au traitement 3D de pièces (BottleDyneTM, FlexyDyneTM).

Il est également intéressant de noter l'émergence de nombreuses torches basse puissance, faciles à manipuler (plasmatreteat®, plasmajet®). Elles conviennent à l'activation de surface (polymères notamment) et peuvent traiter de pièces complexes (intérieur de trous...). De plus, il est possible d'augmenter la surface traitée à l'aide d'un banc de buses multiples.

Enfin, il faut souligner le développement des micro-plasmas. Cette miniaturisation représente une voie d'avenir, permettant d'envisager de nombreuses applications.

▫ Les applications potentielles des sources plasma à pression atmosphérique sont conditionnées par les propriétés du plasma (particulièrement température du gaz), elles-mêmes déterminées essentiellement par le type d'excitation. A titre d'exemple, le traitement de la surface d'un polymère nécessite une basse température (au dessous de 500 K) alors que la découpe ou le soudage plasma requiert des températures élevées (au dessus de 1 500 K).

Le Tableau 1-4 montre que de basses températures peuvent être générées soit par une faible puissance de travail (quelques centaines de watts) soit au sein du panache plasma avec une puissance plus élevée (surtout dans le cas de plasmas micro-ondes). Néanmoins, l'éloignement par rapport au cœur du plasma doit être limité afin de conserver une densité suffisante d'espèces actives. Il est donc difficile, dans le cas d'un plasma d'arc ou inductif, de combiner basse température et zone active chimiquement.

Les hautes températures plasma ne peuvent être atteintes qu'avec des puissances de travail élevées. Seuls les plasmas d'arc, inductifs ou micro-ondes répondent à ce critère : les torches et décharges RF suivent un régime d'arc à haute puissance.

Il découle de ceci que les plasmas micro-onde à pression atmosphérique couvrent le plus large domaine d'applications (à la fois basse et haute température : Tableau 1-13) même si leur rôle dans les revêtements de surface reste inexploité. Leur potentiel prometteur concernant de nombreuses applications associé à toutes les qualités qui découlent d'un traitement plasma à la pression atmosphérique (procédé propre qui

respecte les normes environnementales, absence de dispositif de vide, intégration à une ligne de production) justifient l'intérêt porté aux plasmas micro-ondes. C'est dans ce contexte que s'inscrit le travail présenté dans ce mémoire. Il vise à étudier la capacité d'une torche métallique micro-onde à préparer des surfaces métalliques.

Tableau 1-12 : Bilan sur les sources plasma à pression atmosphérique au stade industriel

<i>Excitation</i>	<i>Source</i>	<i>Applications</i>	<i>Avantages</i>	<i>Limites</i>
DC	Torche plasma d'arc	Dépôts (APS) Usinage Traitement de déchets toxiques Traitement de poudres Lampes	Peut être adaptée sur un robot Traitement de surfaces complexes Vitesse de dépôt élevée, dépôt épais, large gamme de matériau à déposer	Bruit, émission de poudres, radiations Erosion de la cathode Le nombre élevé de paramètre rend difficile le contrôle du procédé
RF	Torche ICP	Spectroscopie analytique Dépôts (TPCVD) Traitement de déchets toxiques Traitement de poudres	Peut opérer à très haute puissance Pas d'électrode Traitement de surfaces complexes	Bruit, émission de poudres, radiations Difficile à mettre en mouvement : le substrat doit bouger
DC pulsée	Corona	Production d'ozone Activation de surface	Traitement de surfaces complexes Facile à mettre en oeuvre	Traitement inhomogène Possible endommagement de la surface
Basse fréquence	DBD	Production d'ozone Activation de surface, nettoyage	Traitement de grandes zones de surfaces planes Facile à mettre en oeuvre	Problèmes de stabilité (dépôt sur l'électrode) La taille du gap limite l'épaisseur des pièces traitées
	Plasma treat®	Activation de surface, nettoyage	Système multi-buses Peut être adaptée sur un robot Traitement de surfaces complexes	Débit élevé Pas suffisamment d'énergie pour éliminer l'huile
	AcXys	Activation de surface, nettoyage	Peut être adaptée sur un robot Traitement de surfaces complexes, de grande taille	Débit très élevé Pas suffisamment d'énergie pour éliminer l'huile
Radio-fréquence pulsée	IST	Stérilisation, désodorisation	Traitement rapide de surfaces complexes 36 000 bouteilles par heure Coût réduit par rapport à d'autres techniques de stérilisation	-
Micro-ondes	Cyrannus®	Nettoyage, activation de surfaces polymères	Décharge stable et homogène Traitement de surfaces complexes	Le diamètre du quartz limite la taille de la pièce traitée Pas de réelle intégration à une ligne de production (enceinte de traitement fermée)

Tableau 1-13 : Bilan sur les sources plasma à pression atmosphérique au stade laboratoire

<i>Excitation</i>	<i>Source</i>	<i>Applications</i>	<i>Avantages</i>	<i>Limites</i>
<i>Radio fréquence</i>	Sources à cathode creuse, APPJ, torche plasma froid	Traitements de surface : nettoyage, décontamination, activation, gravure, dépôt	Traitement de surfaces complexes Facile à mettre en oeuvre Conception simple	Seulement applications basse température Faible taille des surfaces traitées
	<i>Micro-ondes</i>	Torches métalliques	Spectroscopie analytique Traitement de gaz Traitement des déchets toxiques Usinage	Traitement de surfaces complexes Convient à la fois à des applications basse et haute température
		Torches semi-métalliques	Spectroscopie analytique Traitement de gaz Traitements de surface : nettoyage, activation, dépôt Traitement des poudres Lampes	Traitement de surfaces complexes Large domaine d'applications (même basse température)

Chapitre 2. Torche plasma micro-onde à la pression atmosphérique : présentation générale.

La recherche bibliographique a permis de mettre en évidence le domaine de fonctionnement de la torche métallique à injection axiale, de conception très proche de la torche micro-onde utilisée dans cette étude. Ce chapitre, après une présentation du dispositif expérimental, vise à mieux comprendre le comportement de la torche plasma afin de pouvoir par la suite adapter son fonctionnement aux applications visées. Pour mener cette étude à bien, le plasma est analysé par spectroscopie d'émission optique et des calculs électromagnétiques sont menés pour modéliser la répartition du champ électrique au sein de la structure ainsi que le transfert de puissance.

Enfin, des études préliminaires sont développées pour concevoir d'éventuelles améliorations de la torche, notamment au niveau de l'amorçage et de l'injection des gaz de gainage.

1. Description de l'appareillage

1.1. La torche plasma micro-onde

La torche plasma utilisée dans le cadre de cette thèse est fournie par le Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas (Université Paris Sud, Orsay). Cette torche micro-onde métallique (représentée par la Figure 2-1) a été brevetée par P. Leprince et al.¹⁴² en 1980.

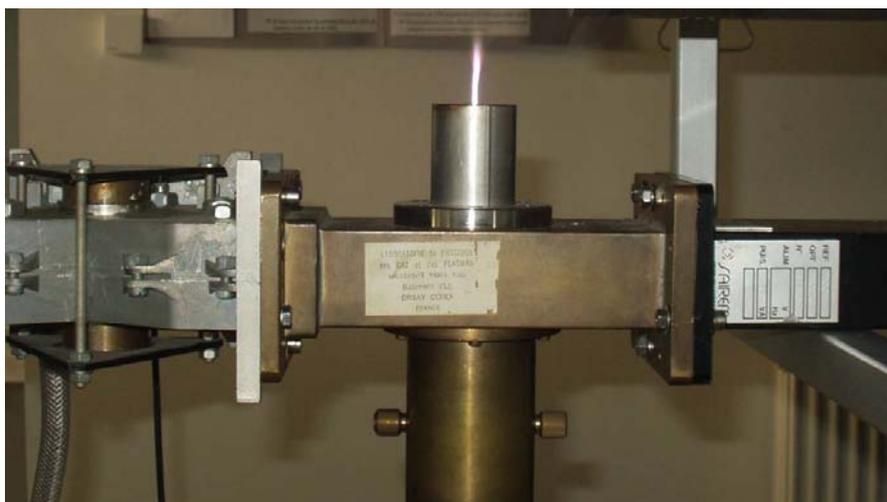


Figure 2-1: Photo de la torche plasma micro-onde conçue par P. Leprince et al. au LPGP

Le dispositif expérimental se compose des éléments suivants (Figure 2-2) :

- une source micro-onde SAIREM comprenant l'alimentation, le magnétron et le circulateur
- un système pour guider les micro-ondes : guide d'onde rectangulaire et une ligne coaxiale
- un système d'accord : amorceur et court-circuit
- un système d'injection de gaz : le plasma peut être alimenté par trois types de gaz industriels : argon (Arcal), oxygène qualité I et azote qualité U. Ces gaz peuvent être injectés au centre de la torche (dans le conducteur interne) ou en périphérie de manière à réaliser une gaine protectrice.

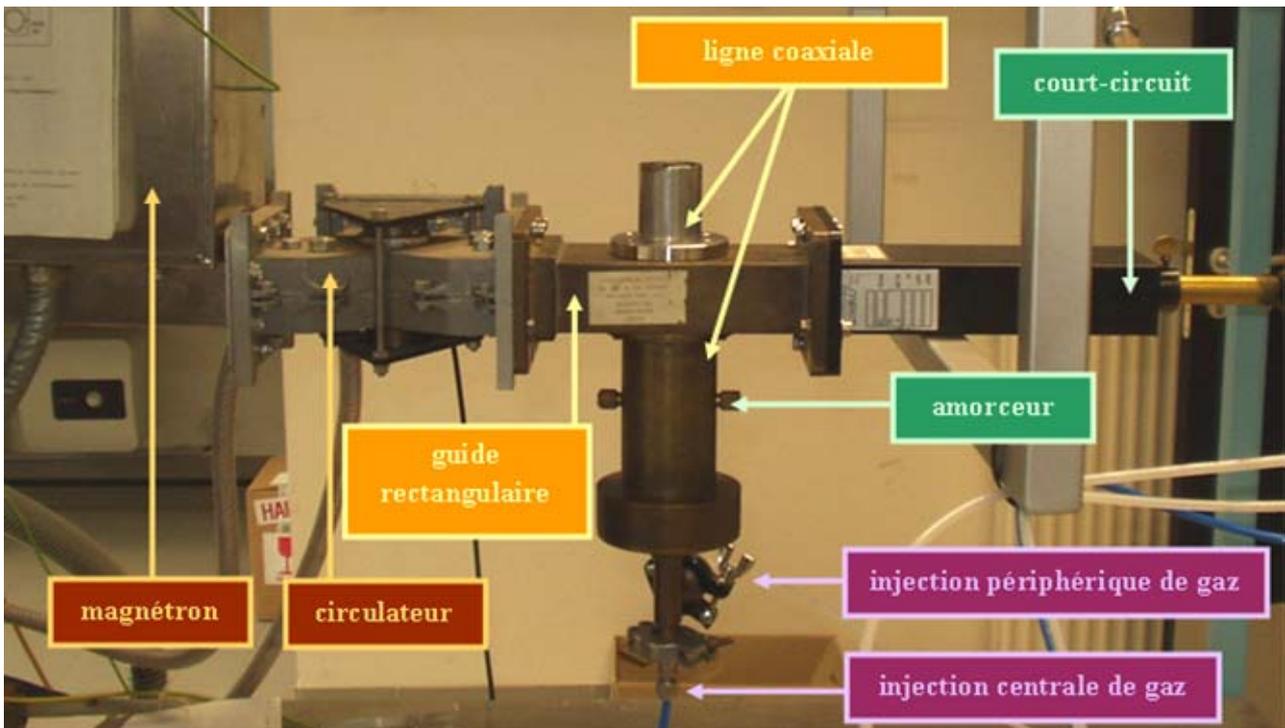


Figure 2-2 : Description des divers éléments du montage expérimental

La torche micro-onde fonctionne selon le même principe (transition guide d'onde – ligne coaxiale) que la torche à injection axiale décrite dans le chapitre 1, paragraphe 2.3.2.1. Le magnétron génère des micro-ondes à 2.45 GHz qui sont guidées par un circuit composé de guides coaxiaux et rectangulaires. Ces ondes sont ainsi amenées jusqu'à l'extrémité de la buse où s'écoule le gaz qui passe à l'état plasma grâce à l'énergie transmise aux électrons. L'amorçage du plasma se fait à l'aide d'une tige conductrice qui joue le rôle d'antenne.

Répartition de la puissance micro-onde dans le circuit

La puissance incidente communiquée à l'ensemble du dispositif par le générateur micro-onde n'est pas entièrement absorbée par le plasma : il existe des phénomènes de perte et de dissipation de l'énergie

micro-onde. La Figure 2-3 illustre la façon dont la puissance micro-onde se répartit dans le dispositif de la torche plasma.

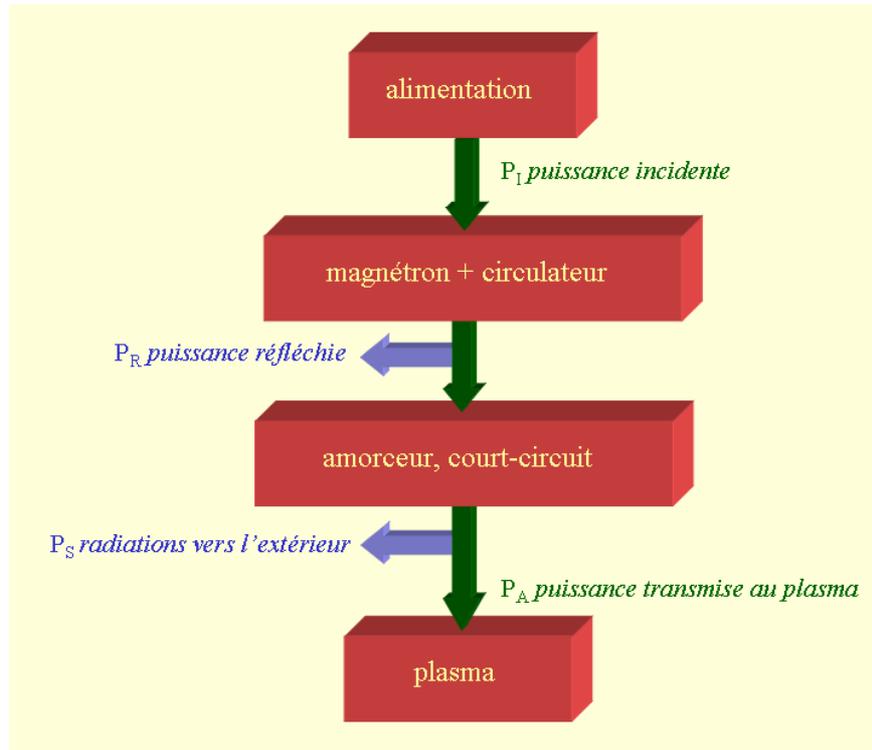


Figure 2-3 : Répartition de l'énergie micro-onde au sein du dispositif plasma¹⁴³

Le rendement du système correspond au rapport :

$$\frac{P_A}{P_I} = \frac{P_I - P_R - P_S}{P_I} \quad \text{Equation 2-1}$$

Pour optimiser le rendement, il faut donc minimiser P_R et P_S .

- La puissance réfléchie est indésirable et néfaste car elle est directement récupérée par les éléments du montage (notamment le magnétron). Pour éviter l'endommagement et la dégradation du dispositif, la tête magnétron est munie d'un circulateur qui joue le rôle de "tampon" et absorbe la puissance réfléchie. D'autre part, la puissance réfléchie est réduite à "quelques pour cent" de la puissance incidente grâce à un court circuit. Le rôle du piston court-circuit¹⁴⁴ est de réaliser une terminaison sans réflexion au niveau du guide rectangulaire : placé à l'extrémité du guide, ce dispositif absorbe entièrement l'onde incidente sans donner lieu à aucune réflexion (dans le cas idéal). Ainsi, sur cette portion de circuit, on dispose d'une onde progressive pure et non d'une onde stationnaire. En pratique, si le guide est terminé sur un organe d'utilisation quelconque, il existe à l'extrémité du guide une onde réfléchie qui se propage en sens inverse de l'onde incidente.

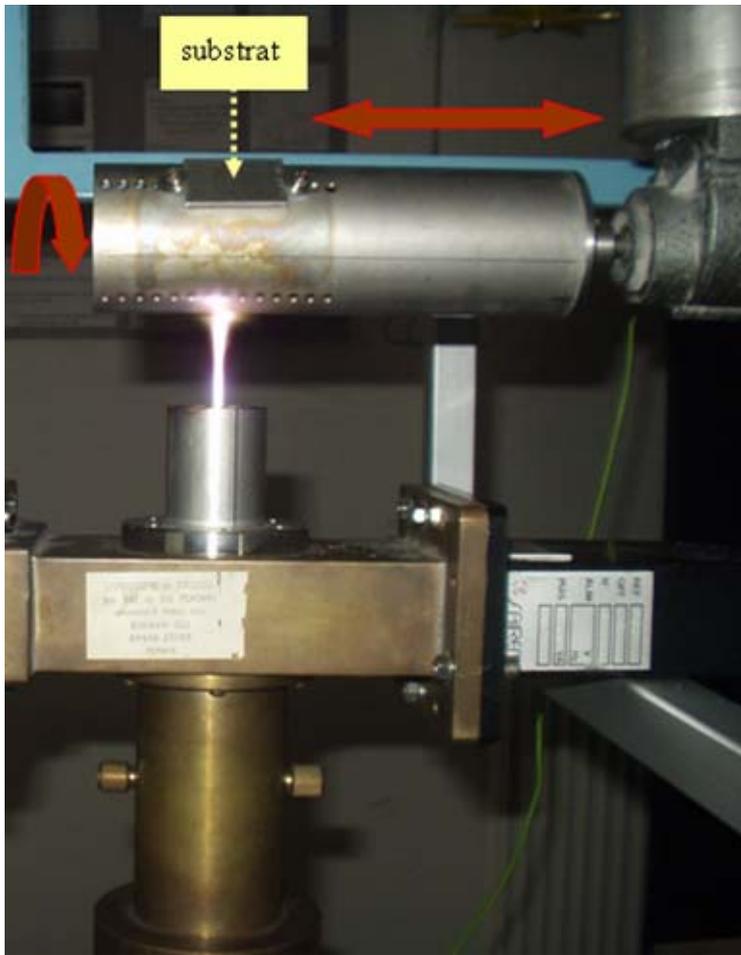
- L'amorceur rend possible l'allumage du plasma en assurant la continuité de direction de champ entre le mode de départ et le mode à obtenir. Ainsi, il permet d'optimiser le rendement en minimisant les pertes d'énergie au niveau des transitions entre les différents types de guide.
- L'énergie perdue par radiation impose la mise en place d'un blindage qui empêche le rayonnement micro-onde vers l'environnement extérieur et protège donc les opérateurs et l'électronique de mesure. Dans le cas de la torche, il existe deux possibilités de blindage :
 - L'extrémité de la buse est coiffée d'un embout cylindrique d'une hauteur équivalente à la longueur d'onde des micro-ondes (~125mm) afin d'assurer un blindage efficace : dans le cas d'application de la torche au traitement de surface, ce dispositif n'est pas envisageable puisqu'il empêche le contact entre le substrat et le plasma. En revanche il est utilisé pour les mesures en spectroscopie d'émission car il permet de fixer la fibre optique.
 - Un grillage métallique est disposé devant la torche pour couper les radiations sans pour autant gêner le traitement des échantillons.

1.2. Le porte substrat

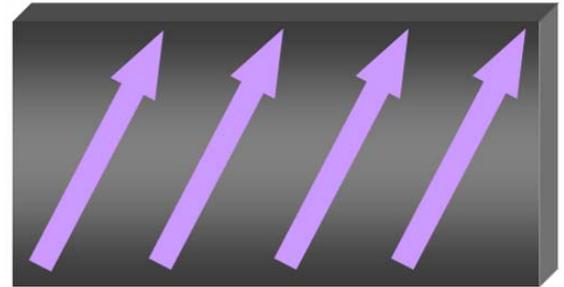
Le porte-substrat est l'élément qui permet de mettre les échantillons en contact avec le plasma comme le montre la Figure 2-4a.

Il est entraîné par deux moteurs. Le premier assure la rotation du porte-substrat, alors que le second permet sa translation. Cette dernière s'effectue dans les deux sens et est délimitée par deux butées : par la suite, le mot « passage » désigne le défilement complet du porte substrat en translation entre ces deux butées. Le mouvement conjugué des 2 moteurs permet aux échantillons d'être traités sur toute leur surface (Figure 2-4b). Etant donné que le diamètre du jet plasma est de l'ordre de 2 mm, les vitesses des deux moteurs doivent être réglées de façon à ce que les différents passages se chevauchent. A titre d'exemple, pour traiter la totalité de la surface de l'échantillon en un passage, la translation doit être beaucoup plus lente que la rotation afin que pendant chaque rotation le substrat ne se déplace que de 1 mm en translation.

En pratique, en raison de la gamme de vitesse des moteurs, la vitesse de translation est trop rapide pour assurer le traitement de toute la surface en un passage : il faut donc effectuer plusieurs passages. Etant donné le nombre de passages et le fait que le jet s'écrase et s'élargit sur la surface traité, il est raisonnable de considérer que le traitement plasma est relativement homogène.



a



b

Figure 2-4 : Photographie représentant le fonctionnement du porte substrat (a) / Passage du plasma sur l'échantillon (b)

Etude de la température du substrat

Afin d'évaluer l'influence des différents paramètres de réglages sur l'élévation de la température du substrat traité, il est nécessaire d'effectuer un contrôle de la température de l'échantillon lors de son passage au dessus du plasma. La mesure se fait par un thermocouple de type K en Chromel-Alumel, soudé à la surface du substrat.

Expérimentalement, il est assez complexe de réaliser un suivi en température d'un substrat qui subit un mouvement de rotation. Ainsi, pour des raisons de commodité, le montage réalisé bloque le mouvement de rotation du porte-substrat. Les paramètres évalués sont donc le nombre de passages, la vitesse de translation du porte-substrat, la puissance micro-onde, le débit central d'argon, la hauteur du porte-substrat et la présence d'un gaz en périphérie.

Afin de débiter toute étude il est nécessaire d'évaluer la reproductibilité du dispositif. Pour cela, une même expérience est répétée 5 fois, comme l'indique le Tableau 2-1.

La dispersion des valeurs donne une incertitude de ± 4 °C sur les mesures de température. Toute variation inférieure à ce chiffre n'est donc pas considérée comme significative.

Tableau 2-1 : Reproductibilité de la mesure de température sur un substrat TA6V (P = 700 W, débit d'argon central = 7.5 slm, vitesse de translation du porte-substrat = 10 cm/s, hauteur du substrat = 3.9 cm au dessus de la buse)

Nombre d'aller-retour	1	2	3	4	5
Températures essai 1 (°C)	30	51	70	88	107
Températures essai 2 (°C)	35	54	68	87	103
Températures essai 3 (°C)	33	55	74	98	106
Températures essai 4 (°C)	39	61	78	91	104
Températures essai 5 (°C)	38	52	69	90	109
Ecart-type	3.7	3.9	4.1	4.3	2.4

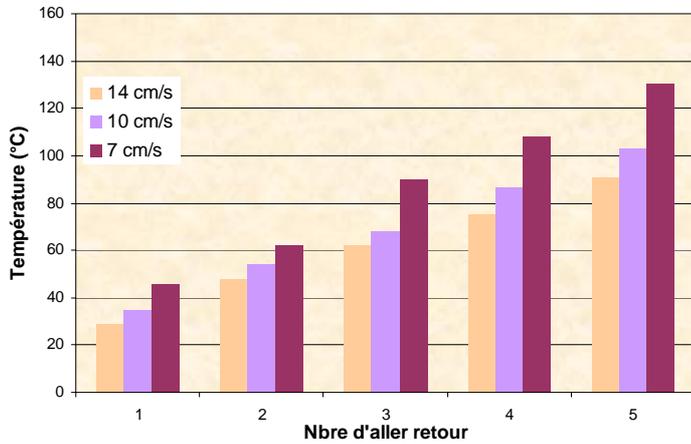
L'étude paramétrique est effectuée à partir d'un point central dont les conditions sont les mêmes que celles de l'expérience de reproductibilité. L'influence de chacun des paramètres est étudiée individuellement.

Les Graphe 2-1 à Graphe 2-5 présentent les résultats : sur chacun des graphiques, un seul paramètre varie.

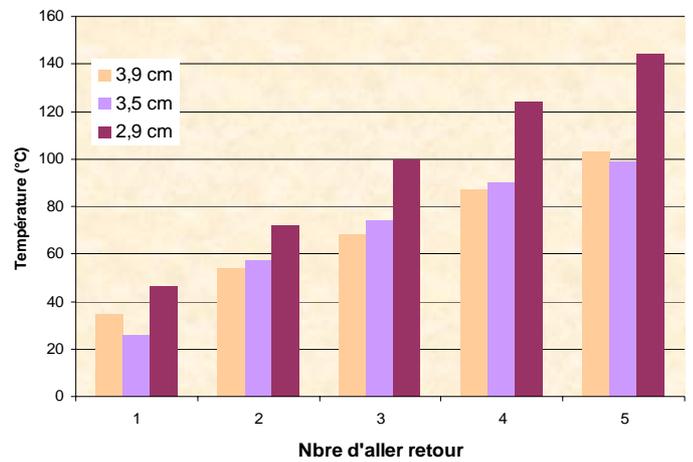
D'une manière générale, les tendances suivantes se dégagent :

- Lorsque le nombre de passages au dessus du plasma augmente, la température du substrat augmente.
- Plus la vitesse de passage est faible, plus le transfert de chaleur vers le substrat est important et donc sa température élevée (Graphe 2-1).
- La diminution de la distance entre la base du jet plasma et le substrat provoque une augmentation de l'échauffement de l'échantillon (Graphe 2-2). Ce dernier se rapproche de la zone la plus chaude du plasma (le dard).
- Une augmentation de la puissance micro-onde entraîne une augmentation de la température (Graphe 2-3), probablement due au fait que le plasma se densifie et s'allonge. L'effet est similaire à celui d'une diminution de la hauteur du substrat par rapport à la buse.
- La diminution du débit central d'argon entraîne une augmentation du transfert de chaleur vers le substrat, ce phénomène est plus visible pour les débits de l'ordre de 3 slm (Graphe 2-4). Ceci pourrait s'expliquer par le caractère turbulent du plasma. Ce phénomène, d'autant plus intense que le débit de gaz est élevé, entraîne l'engouffrement des gaz de l'atmosphère environnant (froids) au sein du jet plasma provoquant ainsi son refroidissement. Ainsi un faible débit diminue le mélange entre le plasma et les gaz froids, d'où la température plus élevée observée dans ce cas.

□ L'influence de l'injection d'un gaz en périphérie dépend de la nature du gaz injecté. Une périphérie d'argon entraîne un échauffement du substrat alors que l'oxygène permet de nettement diminuer la température (Graphe 2-5). En effet, l'argon étant un gaz atomique, il s'ionise beaucoup plus facilement que l'oxygène qui est moléculaire. Il en résulte que la périphérie d'oxygène agit comme une gaine de gaz de refroidissement.



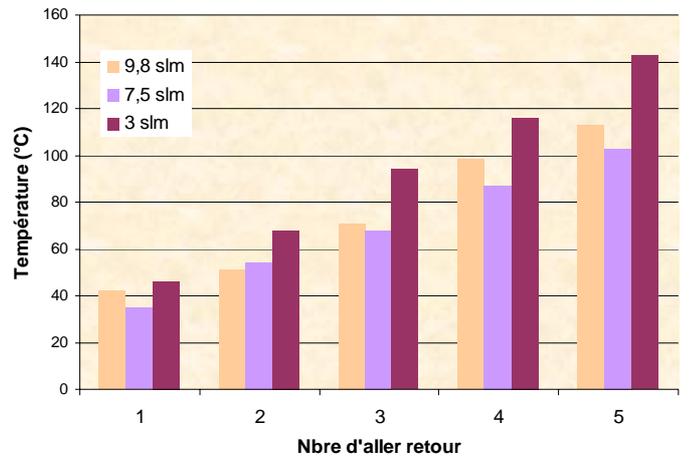
Graphe 2-1 : Influence de la vitesse de translation du porte substrat sur la température du substrat



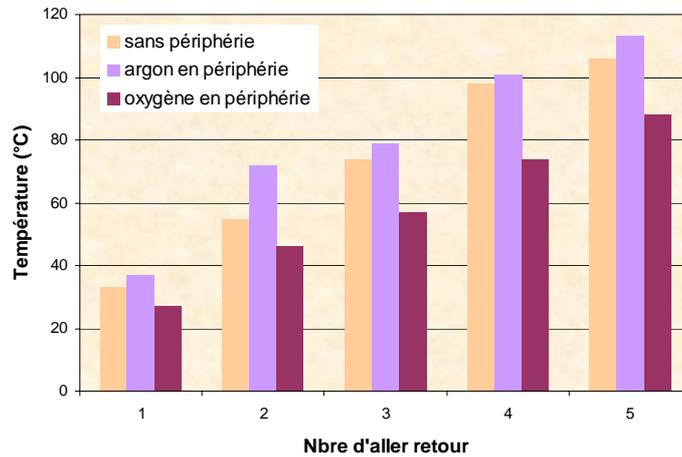
Graphe 2-2 : Influence de la hauteur du substrat par rapport à la buse sur sa température



Graphe 2-3 : Influence de la puissance micro-onde sur la température du substrat



Graphe 2-4 : Influence du débit d'argon central sur la température du substrat



Graphe 2-5 : Influence de la nature du gaz injecté en périphérie (4 slm) sur la température du substrat

Cette étude ne reproduit pas exactement les conditions de traitement puisque le mouvement de rotation est bloqué mais elle permet de dégager l'influence des paramètres opératoires sur la température du substrat au cours du traitement plasma. Les températures les moins élevées sont favorisées par une faible puissance micro-onde, un débit de gaz élevé, un éloignement par rapport à la base du jet plasma, un gainage à l'oxygène, un nombre de passages réduit à vitesse élevée. En d'autres termes, il faut s'éloigner de la zone la plus chaude (le dard) et réduire le temps d'exposition au plasma. Il faut donc établir un compromis afin de ne pas nuire à l'efficacité et à l'homogénéité du traitement.

2. Etude du plasma

Le but ici est d'améliorer la compréhension du comportement du plasma. Après une description du plasma reposant sur de simples observations, une étude plus approfondie est menée par spectroscopie d'émission optique afin de dégager les points de fonctionnement de la torche plasma micro-onde.

2.1. Observations

Cette première partie est purement qualitative : elle est basée sur des observations visuelles qui mettent en évidence le rôle des paramètres opératoires sur le comportement du plasma (forme, stabilité, luminosité) et permettent d'établir *a priori* des conditions favorables de fonctionnement de la torche.

Influence de la puissance micro-onde (Figure 2-5 a et b)

Pour un même débit de gaz plasmagène, plus la puissance est élevée plus le jet plasma est lumineux et long. Cette intensification des radiations émises par le plasma peut traduire une augmentation de la densité d'espèces excitées dans le plasma.

Influence du débit d'argon au centre (Figure 2-5 a et c)

Le plasma se contracte d'autant plus que le débit de gaz est élevé. En effet, un débit de gaz élevé favorise l'engouffrement de l'air ambiant au sein du plasma, provoquant ainsi son refroidissement : il se « replie » sur lui-même pour compenser la perte de chaleur. Pour un faible débit (3 slm), le panache vacille comme une flamme : le plasma est instable. Pour un débit plus élevé (7.5 slm), le dard et le panache sont beaucoup plus directs, concentrés, stables.

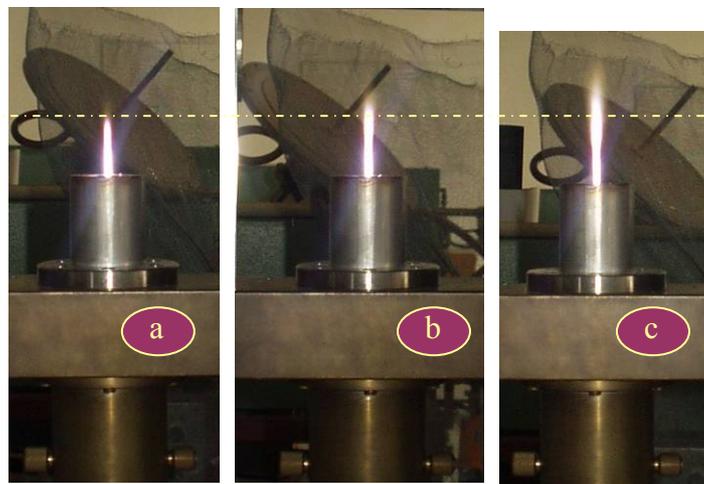


Figure 2-5 : Influence des paramètres opératoires sur l'allure du jet plasma

a : $P = 500\text{ W}$, débit d'argon au centre = 7.5 slm

b : $P = 800\text{ W}$, débit d'argon au centre = 7.5 slm

c : $P = 500\text{ W}$, débit d'argon au centre = 3.1 slm

Influence de la nature du gaz plasmagène

L'incorporation d'oxygène dans le mélange plasmagène déstabilise le plasma : le jet vacille. Ce comportement est dû au caractère inhomogène du mélange argon-oxygène, induit par les propriétés différentes de ces gaz en terme d'ionisation, d'écoulement...

Il est donc préférable par la suite d'utiliser l'argon comme gaz plasmagène et de n'injecter de l'oxygène ou l'azote qu'en périphérie.

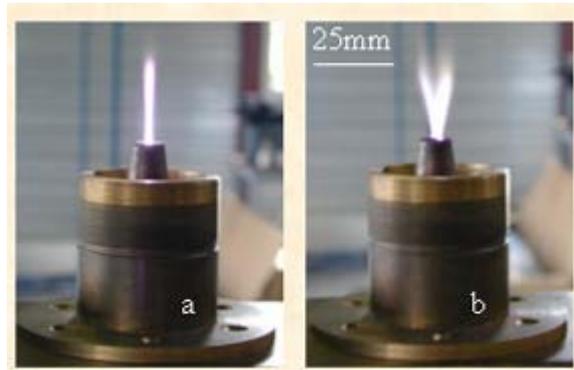


Figure 2-6 : Instabilité du plasma observée dans le cas d'un mélange argon-oxygène injecté au centre.

a : $P = 600\text{ W}$, débit d'argon au centre = 9.5 slm , $0\% \text{ O}_2$

b : $P = 600\text{ W}$, débit d'argon au centre = 9.5 slm , $10\% \text{ O}_2$

Conditions de fonctionnement

Il existe des conditions de fonctionnement minimales au dessous desquelles le plasma ne s'allume pas ou est très instable. Dans le cas présent, la puissance micro-onde de travail ne doit pas être inférieure à 400 W. A cette puissance, il n'y a pas de restriction concernant le débit central minimum d'argon si ce n'est la précision du débitmètre : le débit d'argon utilisé est supérieur à 3 slm.

La gamme de variation des paramètres opératoires s'étend donc de 3 à 10 slm pour le débit d'argon et de 400 à 1000 W pour la puissance micro-onde. Pour des débits trop élevés (supérieurs à 15 slm), le plasma devient instable : il faudrait augmenter la puissance micro-onde et donc changer de générateur, 1000 W étant la puissance maximale délivrée par le magnétron.

2.2. Spectroscopie d'émission optique

Cette étude vise d'une part à mettre en évidence l'influence des divers paramètres expérimentaux sur le spectre d'émission spontanée du plasma et d'autre part à calculer des grandeurs caractéristiques du plasma (températures électronique, d'excitation) afin de pouvoir comparer la torche micro-onde aux autres sources fonctionnant à la pression atmosphérique.

2.2.1. Montage expérimental

Le rayonnement émis par la désexcitation des espèces excitées du plasma est récolté à l'aide d'une fibre optique fixée sur l'embout de blindage et connectée à un spectromètre Avantes USB2E954. Le dispositif expérimental est illustré par la Figure 2-7. La résolution en longueur d'onde $\Delta\lambda = 1\text{ nm}$ exclut toute mesure de température de gaz.

La position de la fibre optique peut varier de 5 mm à 85 mm par rapport à l'extrémité de la buse (ou à la base du jet plasma) avec un espacement tous les 10 mm.

L'adaptateur qui fixe la position de la fibre sur l'embout de blindage permet de collimater le rayonnement du plasma mais le dispositif ne présente pas de lentille capable de focaliser le faisceau. Le spectre enregistré correspond donc à la lumière émise par un volume plasma qui correspond à la zone de collection de la fibre : le signal est intégré sur le volume. La résolution spatiale est donc très limitée : même s'il est possible d'observer une évolution du rayonnement émis selon la longueur du jet grâce aux orifices disposés sur l'embout de blindage, la résolution radiale n'est pas envisageable.

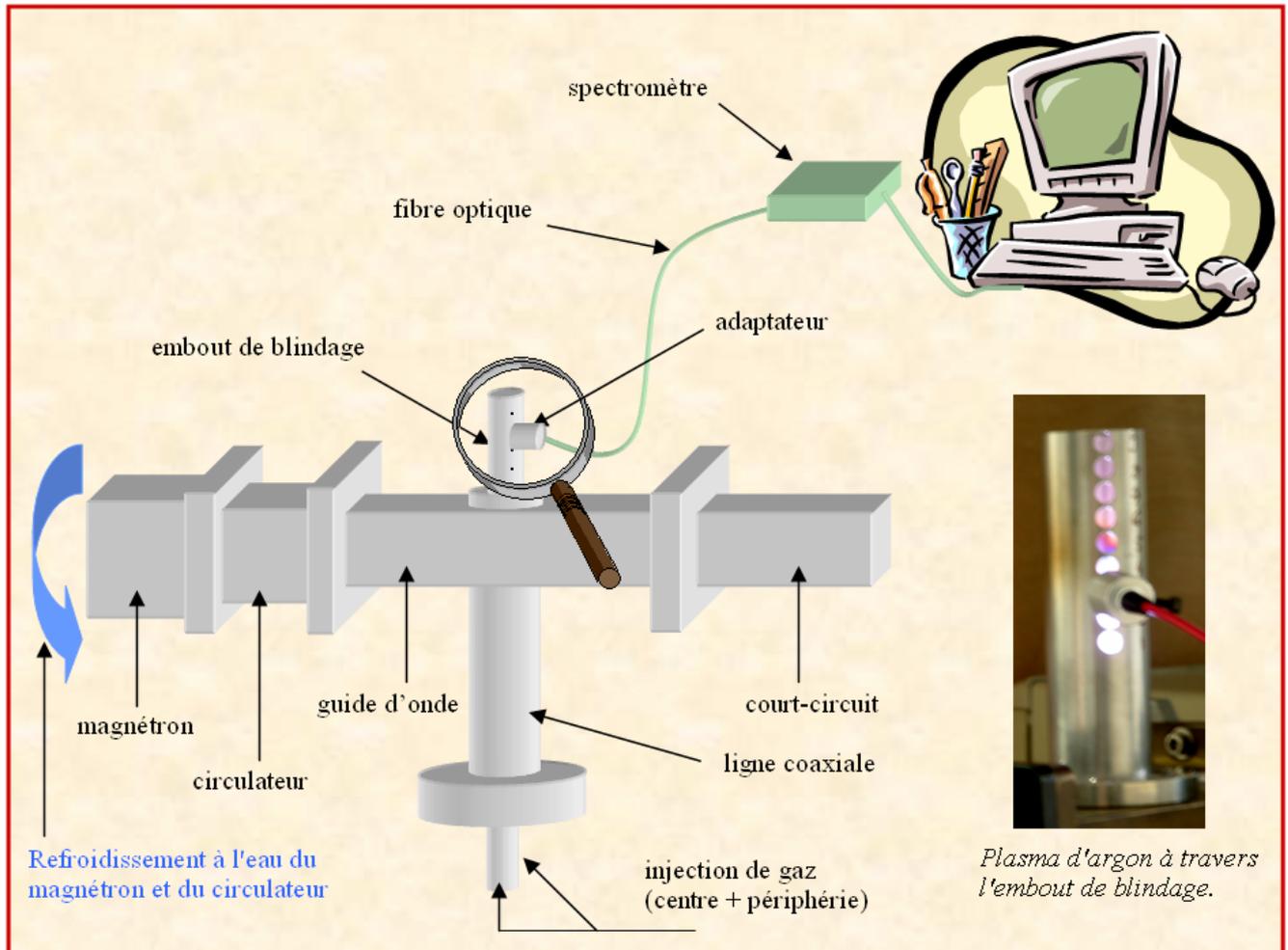


Figure 2-7 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la spectroscopie d'émission optique

Au niveau de l'enregistrement du signal, il est possible de modifier plusieurs paramètres :

- Le temps d'intégration : le signal récolté est d'autant plus intense que ce paramètre est élevé car le temps d'exposition de la fibre au rayonnement (donc la quantité d'énergie lumineuse qu'elle reçoit) augmente également. Si le système sature, il est conseillé de diminuer le temps d'intégration.

- Le nombre de « scans » : le spectre donné par l'ordinateur est le résultat d'une moyenne calculée sur le nombre de scans. Plus ce nombre est élevé, plus le spectre est représentatif du comportement du système, surtout dans le cas d'un système instable. Dans l'étude menée ici, la moyenne est effectuée sur 10 scans.

2.2.2. Etude paramétrique

Le but de cette étude est d'observer l'influence des divers paramètres opératoires (hauteur d'acquisition, puissance micro-onde, débit de gaz) sur le spectre d'émission spontanée du plasma afin de dégager les conditions optimales de fonctionnement de la torche. Pour des soucis de stabilité, le plasma étudié est un plasma d'argon (gaz injecté au centre). Exception faite de l'étude du gainage (par argon, oxygène et azote), aucun gaz n'est injecté en périphérie.

Le spectre relatif à un plasma d'argon est représenté sur la Figure 2-8. Les raies sont identifiées à partir des valeurs de transitions énergétiques tabulées dans la littérature^{145, 146}. Ce spectre présente un continuum particulièrement marqué quand la hauteur d'acquisition par rapport à la base du jet plasma augmente (Figure 2-9).

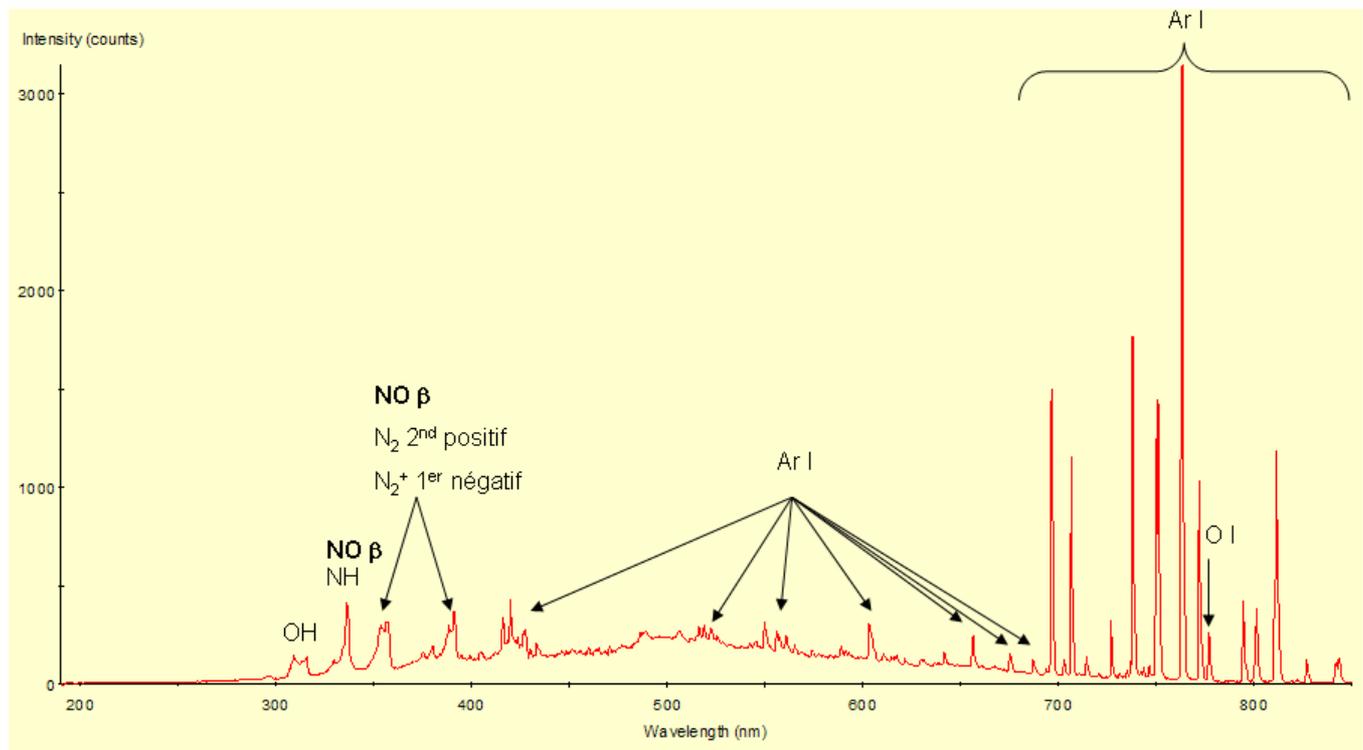


Figure 2-8 : Spectre d'émission spontanée d'un plasma d'argon enregistré à 5 mm de la base du jet ($P = 400$ W, débit d'argon 3.1 slm, temps d'intégration 3 ms, 10 scans)

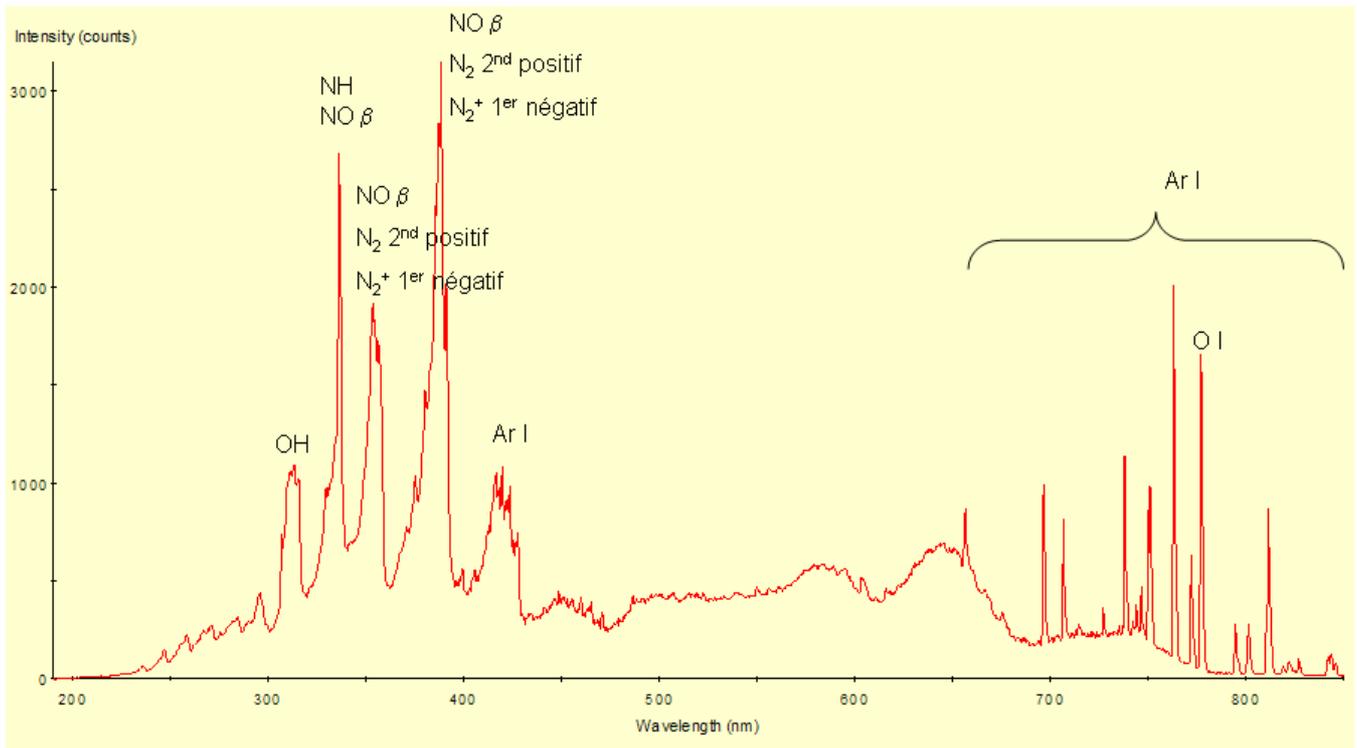


Figure 2-9 : Spectre d'émission spontanée d'un plasma d'argon enregistré à 15 mm de la base du jet ($P = 400\text{ W}$, débit d'argon 3.1 slm , temps d'intégration 50 ms , 10 scans)

Ce spectre met en évidence la présence d'argon et de groupements à base d'azote ou d'oxygène : O, OH, NO, N_2 ... provenant essentiellement de l'atmosphère environnante et éventuellement des impuretés présentes dans les bouteilles de gaz (qualité « semi-industrielle » : pureté à 99.995 %).

L'étude paramétrique présentée dans ce qui suit se focalise sur trois raies :

- la raie qui apparaît à 811 nm : elle correspond à l'argon Ar^* (désexcitation ${}^2P_{5/2} - {}^2P_{3/2}$),
- la raie à 777 nm due à la désexcitation ${}^5P - {}^5S^o$ de l'oxygène O^* ,
- la raie à 337 nm qui est attribuée à l'oxyde d'azote NO (système β , transition $B\ {}^2\Pi - X\ {}^2\Pi$) et servira de marqueur pour l'azote.

A noter que pour l'argon, d'autres raies présentent la même évolution que celle à 811 nm quand les divers paramètres opératoires varient.

2.2.2.1. Hypothèses de travail

La spectroscopie d'émission consiste à détecter les photons émis lors de la désexcitation radiative des espèces excitées du plasma. L'intensité lumineuse détectée I pour une longueur d'onde donnée est

proportionnelle à la densité de l'état radiatif correspondant et à l'angle solide d'observation, comme le montre l'Equation 2-2 :

$$dI \propto N_i \cdot d\Omega \quad \text{Equation 2-2}$$

où $d\Omega$ désigne l'angle solide et N_i la densité de l'état radiatif.

Dans l'hypothèse où il n'y a pas réabsorption de l'intensité lumineuse, l'Equation 2-2 devient :

$$I \propto \int_V N_i \cdot d\Omega \quad \text{Equation 2-3}$$

où V correspond au volume de mesure.

L'évolution temporelle d'un état i dépend de termes « source » et « perte ». Le terme source englobe tous les effets qui vont peupler le niveau i . Inversement, le terme perte comprend tous les phénomènes conduisant au dépeuplement du niveau i .

Dans le cas des plasmas développés dans ce travail, les hypothèses suivantes sont émises :

- les espèces du gaz plasmagène suivent une distribution maxwellienne : c'est essentiellement le niveau fondamental qui est peuplé à la température ambiante,
- seule la transition directe par collision électronique à partir du niveau fondamental participe au peuplement du niveau i ,
- pour un état non métastable, l'état i se dépeuple par émission spontanée de photons.

Dans ces conditions, l'intensité lumineuse est proportionnelle à la densité de l'état fondamental n_f , à la densité électronique n_e , à la section efficace d'excitation par impact électronique $\sigma_a(E)$ et à la fonction de distribution d'énergie $f(E)$ des électrons, comme le montre l'Equation 2-4 :

$$I \propto n_f \cdot n_e \int_{E_0}^{\infty} \sigma_a(E) \cdot E_0^{1/2} \cdot f(E) \cdot dE \quad \text{Equation 2-4}$$

E_0 désigne le seuil d'énergie pour l'excitation d'une espèce par impact électronique.

De plus, en première approximation et par souci de simplification, il est possible de considérer qu'à pression constante, la densité des neutres et la forme de $f(E)$ sont constantes. Ainsi l'intensité est directement reliée à la densité électronique. Les variations de l'intensité des raies observées sur les différents spectres enregistrés peuvent donc être considérées comme étant représentatives des variations de la densité électronique.

D'autre part, la création des espèces actives (Ar^* , O^*) résultant essentiellement de collisions électrons – neutres, il est possible de relier directement les variations de la densité électronique (donc l'intensité des raies) à celle de la densité d'espèces actives.

L'étude spectroscopique présentée ici étant uniquement destinée à la mise en évidence des conditions de fonctionnement de la torche plasma micro-onde, ces hypothèses simplificatrices peuvent être faites. Néanmoins, pour plus de rigueur, il faudrait bien sûr tenir compte d'autres phénomènes (autoabsorption, excitation ou ionisation par absorption de photons, par collisions entre atomes ou molécules à l'état excité, ionisé ou métastable...).

2.2.2.2. Reproductibilité

Avant toute analyse, il est nécessaire de connaître la reproductibilité de l'acquisition du spectre émis par un plasma dans des conditions opératoires données. En effet, la position de la fibre, l'allumage du plasma ainsi que le réglage des paramètres opératoires peuvent induire un changement au niveau de l'intensité du spectre d'émission. Dans le but d'évaluer ces influences, quatre expériences sont renouvelées dix fois avec extinction du plasma entre chaque. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 2-2.

Tableau 2-2 : Paramètres de l'étude de reproductibilité

Désignation de l'expérience	Puissance (W)	Débit central argon (slm)	Hauteur d'acquisition (mm)	Dispersion des valeurs (%)	
				I 811 nm	I 777 nm
E1	500	7.5	5	9.6	9.1
E2	500	7.5	15	8.8	6.9
E3	600	7.5	25	2.1	6.5
E4	800	5.4	5	9.7	9.8

La dispersion des valeurs de l'intensité des raies du spectre est de l'ordre de 10 %. Lors de l'étude paramétrique toute variation de l'intensité des raies inférieure à 10 % n'est donc pas considérée comme significative. Ces 10% représentent l'incertitude inhérente au protocole expérimental.

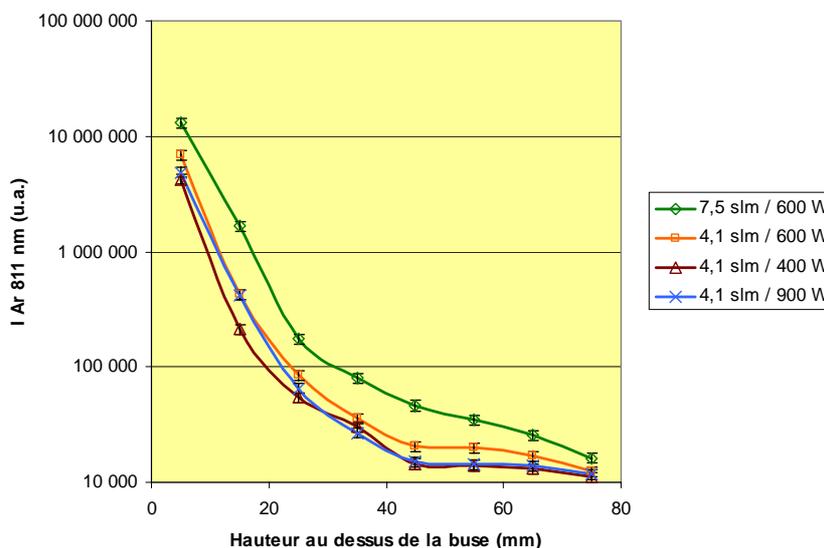
2.2.2.3. Influence de la hauteur par rapport à la base du jet

Le spectre de l'argon est enregistré à une distance variant de 5 mm à 75 mm par rapport au sommet de la buse (qui correspond également à la base du jet plasma) sans injection de gaz en périphérie. Le Graphe

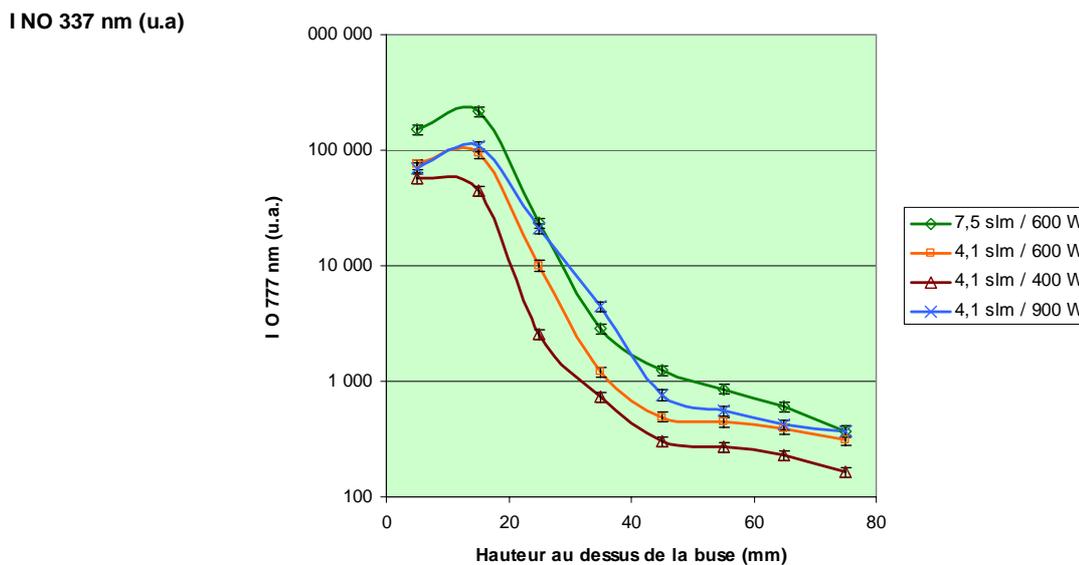
2-6 montre que la raie d'argon à 811 nm est d'autant plus intense que la distance par rapport à la base du jet plasma est faible. A 25 mm au dessus de la buse, le signal a perdu 99 % de son intensité.

La raie relative à l'oxygène (Graphe 2-7) présente quant à elle un maximum à 15 mm au dessus de la base du jet plasma puis s'estompe au fur et à mesure que la hauteur d'acquisition du spectre augmente : à 45 mm, il ne reste plus que 1% du signal. Concernant l'azote (Graphe 2-8), l'allure de l'évolution de l'intensité de la raie est tout à fait semblable à celle de l'oxygène.

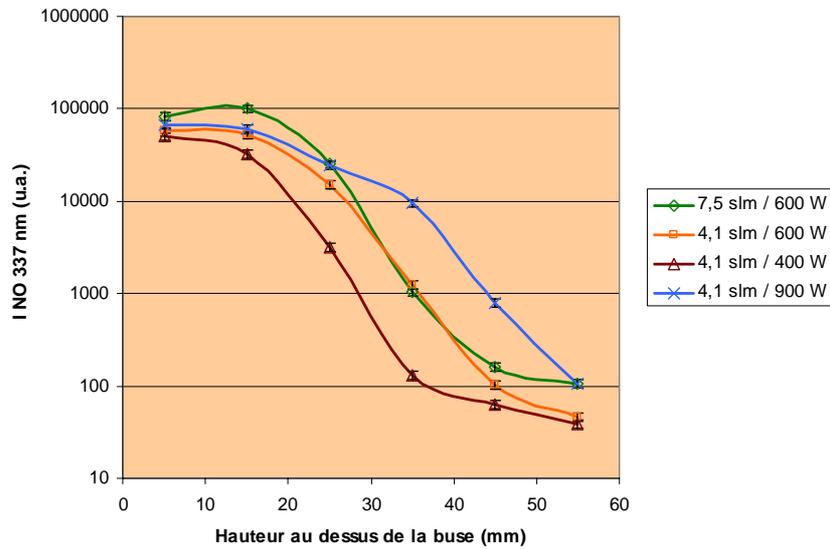
Ces comportements sont similaires quand la puissance micro-onde ou le débit varie.



Graphe 2-6 : Influence de la hauteur d'observation sur l'intensité de la raie d'argon à 811 nm



Graphe 2-7 : Influence de la hauteur d'observation sur l'intensité de la raie d'oxygène à 777 nm



Graph 2-8 : Influence de la hauteur d'observation sur l'intensité de la raie d'azote à 337 nm

Interprétation

Le profil de variation de la raie d'argon laisse envisager un gradient de densité électronique : les espèces excitées créées par collisions électroniques sont les plus nombreuses à la base du jet. La zone la plus énergétique (où les ions et les électrons sont créés) correspond donc au dard du plasma (zone la plus dense et lumineuse située à la base du jet).

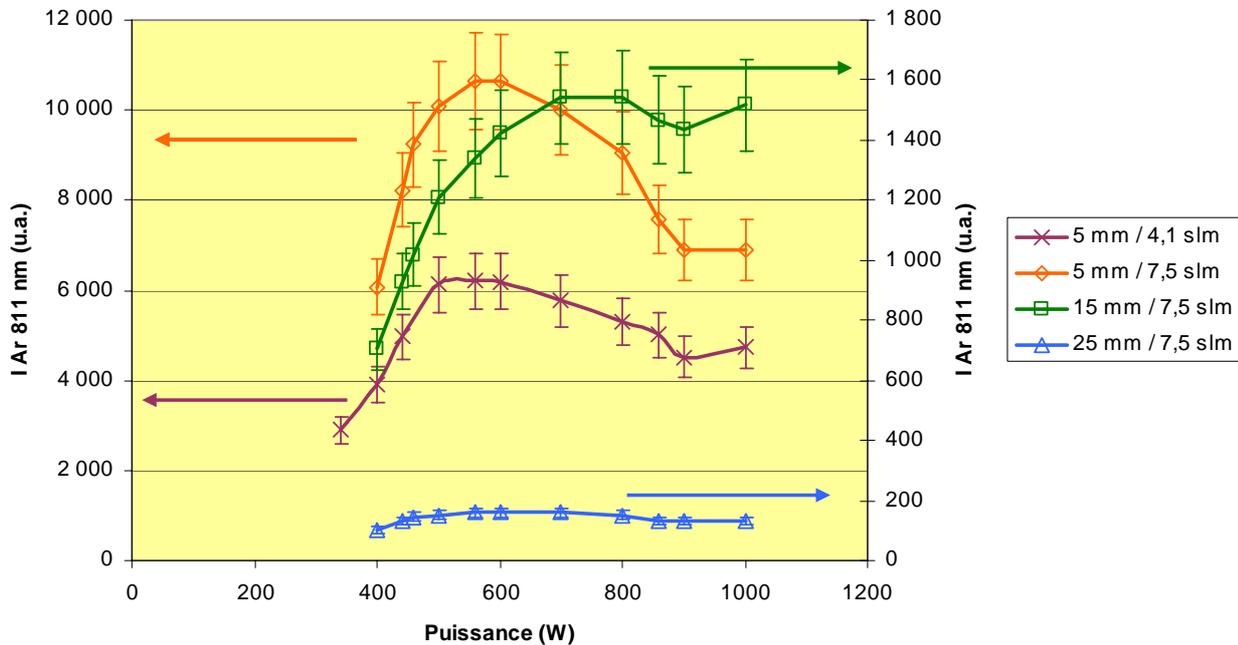
L'oxygène et l'azote observés sur le spectre d'émission du plasma d'argon proviennent de l'engouffrement de l'atmosphère environnant au sein de la flamme. En effet, l'écoulement du plasma est turbulent (cf. Annexe II.), ce qui entraîne un mélange entre le jet plasma et l'air ambiant. Ce phénomène de turbulence est prépondérant 15 mm au dessus de la buse puisque c'est à ce niveau qu'apparaît le maximum d'espèces excitées oxygène ou azote. Ensuite, pour des distances plus élevées, même si le phénomène de turbulence est toujours présent, la densité d'espèces actives s'amortit en raison de la diminution de densité électronique.

2.2.2.4. Influence la puissance micro-onde

Le spectre de l'argon est enregistré sur une gamme de puissance variant de 300 W à 1000 W, sans injection de gaz en périphérie, à diverses hauteurs par rapport à la buse et pour des débits d'argon de 4.1 slm et 7.5 slm.

Sur le Graphe 2-9 traduisant le comportement de la raie d'argon, trois zones se distinguent quels que soient le débit et la hauteur d'observation :

- dans un premier temps, l'augmentation de la puissance micro-onde entraîne une augmentation de l'intensité de la raie d'argon,
- ensuite, apparaît un palier de saturation,
- enfin, l'augmentation de la puissance micro-onde s'accompagne d'une diminution de l'intensité de la raie d'argon.

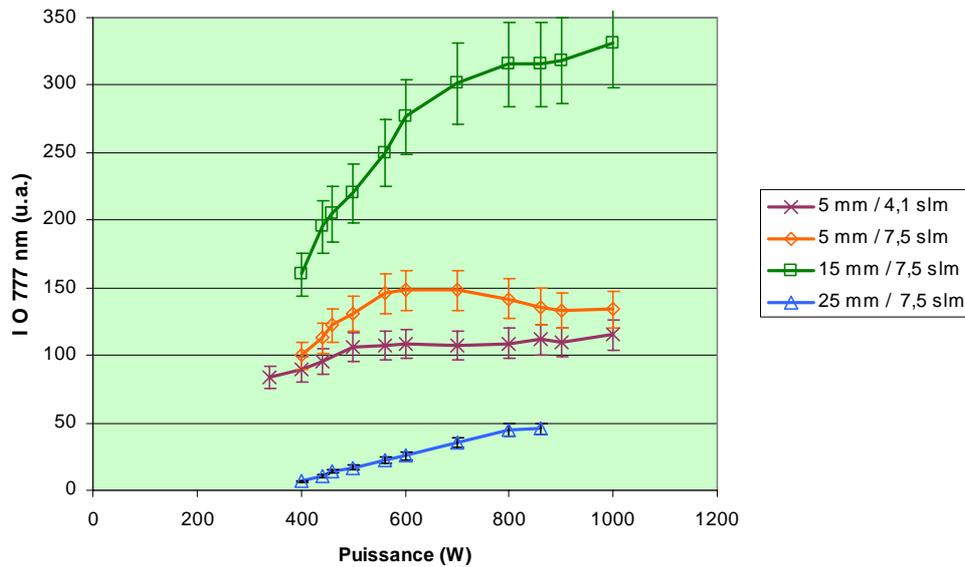


Graphe 2-9 : Influence de la puissance micro-onde sur l'intensité de la raie d'argon (811 nm)

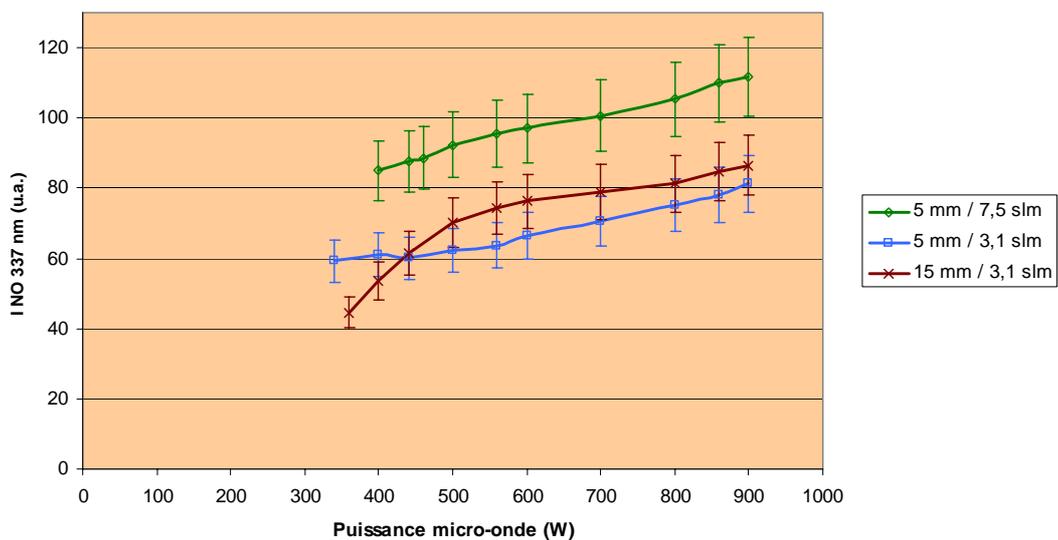
En ce qui concerne l'oxygène, le Graphe 2-10 met en évidence un comportement de la raie d'oxygène similaire à celui de la raie d'argon, pour une distance de 5 mm au dessus de la buse et un débit de 7.5 slm d'argon au centre. Pour des distances plus grandes par rapport à la base du jet plasma, l'intensité de la raie d'oxygène croît avec la puissance micro-onde.

D'autre part, l'intensité de la raie d'oxygène est plus importante à 15 mm au dessus de la buse qu'à 5 mm, quelle que soit la puissance micro-onde injectée. Cette évolution confirme le comportement observé sur le Graphe 2-7.

Enfin, le Graphe 2-11 montre une variation de l'intensité de la raie d'azote assez comparable à celle de l'oxygène : la raie est d'autant plus intense que la puissance micro-onde est élevée. Elle est également plus grande à 15 mm au dessus de la buse qu'à 5 mm.



Graph 2-10 : Influence de la puissance micro-onde sur l'intensité de la raie d'oxygène (777 nm)



Graph 2-11 : Influence de la puissance micro-onde sur l'intensité de la raie d'azote (337 nm)

Interprétation

Plus la puissance micro-onde est élevée, plus l'énergie communiquée aux électrons est importante : il en résulte une intensification des collisions électrons-neutres et donc une augmentation de la densité d'espèces excitées : d'où la croissance de l'intensité des raies d'argon observée dans un premier temps. Ensuite, au niveau du palier de saturation, la puissance micro-onde non absorbée par le plasma rayonne

vers l'extérieur. La diminution de l'intensité des raies d'argon qui survient après le palier de saturation pourrait provenir de divers phénomènes :

- l'augmentation de la puissance micro-onde accentue le caractère turbulent du plasma en communiquant de l'énergie, donc de la vitesse aux particules du plasma. Par conséquent, le mélange avec l'atmosphère environnante est intensifié : cela a pour effet de faciliter d'une part l'engouffrement de l'atmosphère environnante (d'où l'augmentation observée pour l'intensité des raies d'oxygène et d'azote) mais aussi la diffusion des espèces d'argon vers l'extérieur du jet,
- il est également possible de supposer que la diminution de l'intensité des raies d'argon corresponde à un changement de comportement du plasma : l'énergie micro-onde n'est pas seulement utilisée pour les collisions électrons – neutres mais également pour l'échauffement des neutres. Ce phénomène a plus de chance de survenir à la base du jet plasma, au niveau de la zone « chaude » (ou dard) qui se rapproche de l'équilibre thermodynamique local.

Le Graphe 2-10 semble aller dans le sens d'un échauffement du plasma à la base du jet (5 mm) puis d'un rôle prédominant de la turbulence à partir de 15 mm au dessus de la buse.

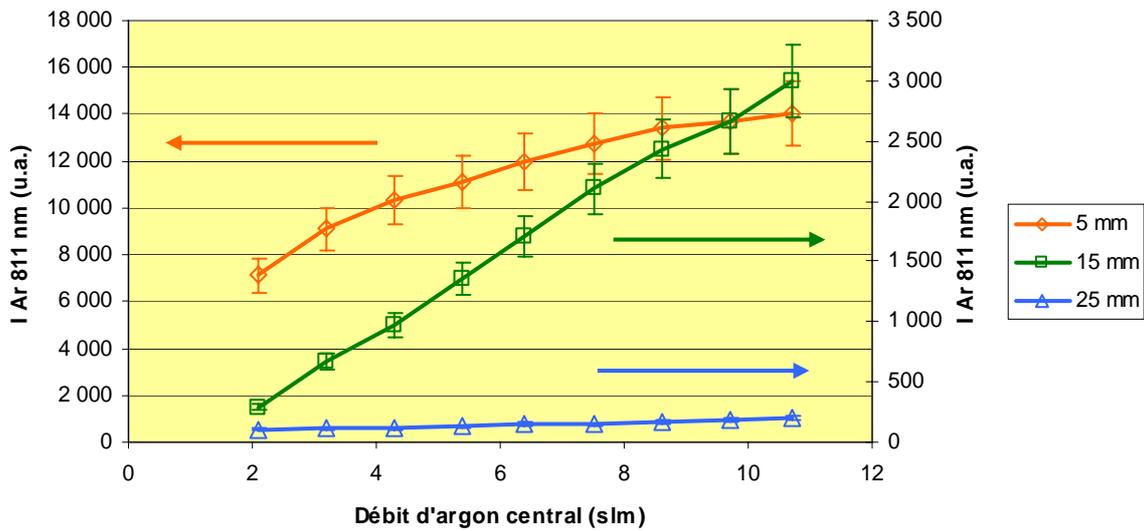
A noter enfin que cette étude met en évidence l'existence d'une puissance de travail optimale (aux alentours de 600 W) qui correspond au palier de saturation.

2.2.2.5. Influence du débit de gaz plasmagène

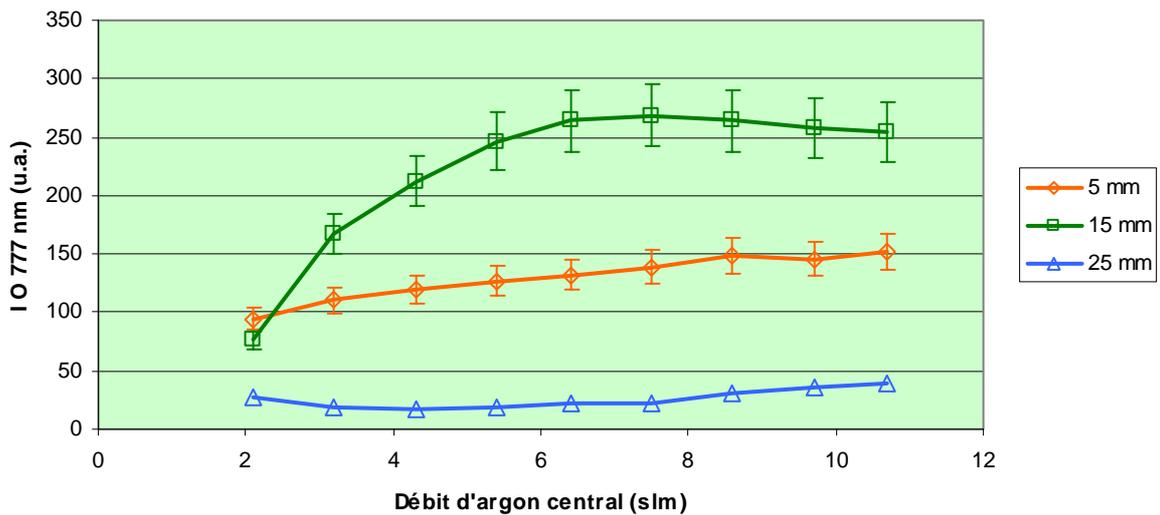
L'argon est injecté comme gaz plasmagène au centre de la torche dans la gamme de débits variant de 2 à 11 slm, pour une puissance de 600 W. Les spectres correspondants sont enregistrés à diverses hauteurs au dessus de la buse : 5, 15, 25 mm.

Le Graphe 2-12 montre que l'intensité de la raie d'argon est d'autant plus élevée que le débit de gaz plasmagène est important, et ce quelle que soit la hauteur d'observation. Concernant le comportement de l'oxygène illustré par le Graphe 2-13, l'augmentation du débit central de gaz plasmagène favorise globalement celle de la raie d'oxygène : à noter que le maximum des valeurs d'intensité de la raie d'oxygène est obtenu à 15 mm au dessus de la buse, confirmant ainsi l'observation déjà réalisée dans le paragraphe 2.2.2.3.

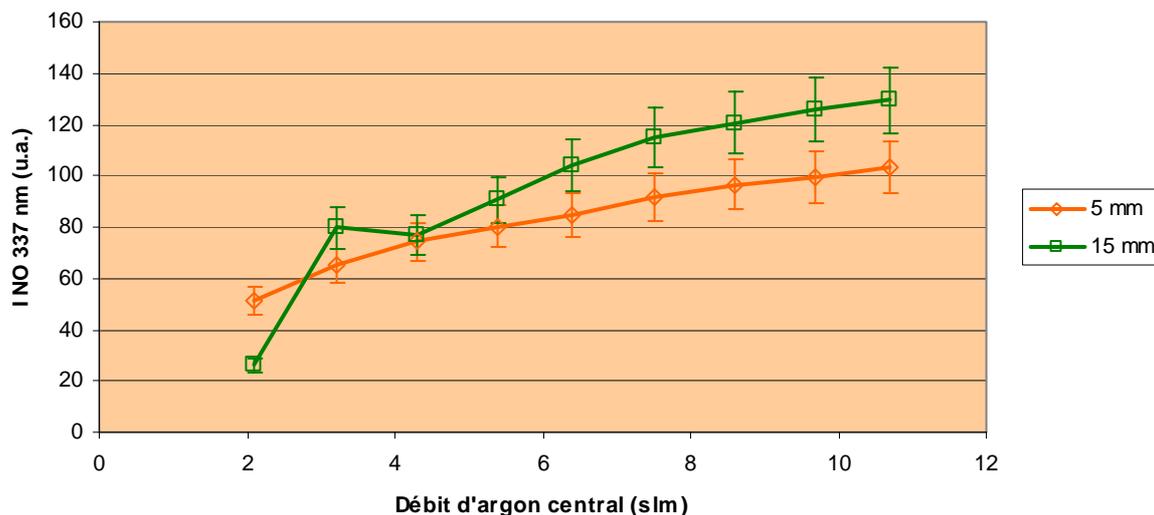
Le Graphe 2-14 montre une évolution similaire pour la raie relative à l'azote.



Graph 2-12 : Influence du débit d'argon central sur l'intensité de la raie d'argon (811 nm)



Graph 2-13 : Influence du débit d'argon central sur l'intensité de la raie d'oxygène (777 nm)



Graphe 2-14 : Influence du débit d'argon central sur l'intensité de la raie d'azote (337 nm)

Interprétation

L'augmentation du débit de gaz plasmagène entraîne la croissance de la densité d'espèces susceptibles d'être excitées au sein du plasma et donc la probabilité de collisions électrons – neutres. De ce fait, si l'énergie disponible au sein du plasma est suffisante, la création d'espèces actives est d'autant plus importante que le débit de gaz est élevé. L'absence de palier de saturation ou de chute de l'intensité de la raie d'argon suggère que l'apport massif d'argon dans le jet plasma est suffisant pour pallier aux effets de la turbulence qui aurait tendance à entraîner l'argon en périphérie du jet.

La présence croissante d'oxygène et d'azote au sein du jet plasma mise en évidence par le Graphe 2-13 s'explique par le phénomène de turbulence : l'augmentation du débit de gaz induit une augmentation de la vitesse de l'écoulement donc une intensification du phénomène de turbulence. De ce fait, l'engouffrement de l'oxygène et de l'azote dans le jet plasma est plus important. Ce phénomène est particulièrement visible à 15 mm au dessus de la buse, distance pour laquelle la turbulence a eu le temps de s'établir plus efficacement qu'à 5 mm.

Enfin, l'influence du débit sur l'intensité de la raie d'oxygène, notamment à 25 mm au dessus de la buse, est moins régulière que sur celle de l'argon, probablement en raison du fait que le gaz plasmagène n'est pas la source de l'oxygène observé au sein du plasma.

2.2.2.6. Etude du gainage

Le gainage du plasma est obtenu grâce à l'injection d'un gaz en périphérie. Le rôle du gainage consiste à prévenir les interactions entre le plasma et l'atmosphère environnant.

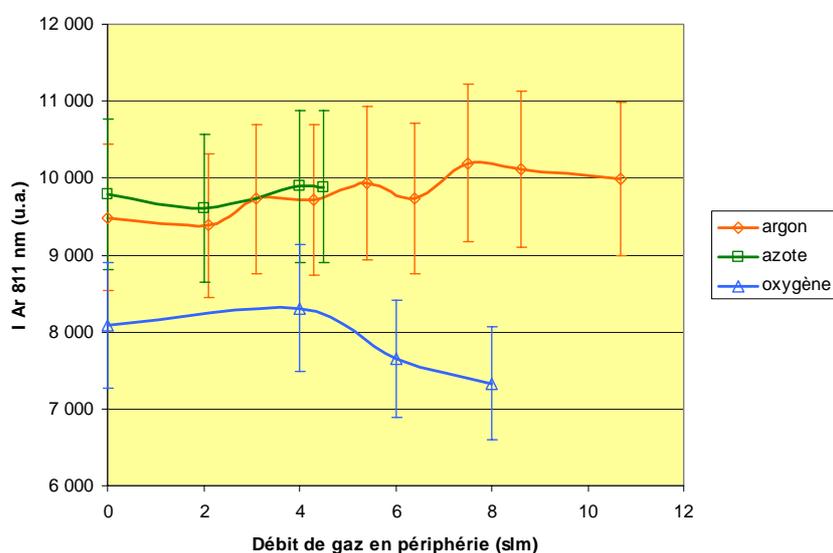
L'étude présentée ici vise à mettre en évidence le rôle de la nature et du débit de gaz périphérique sur la création ou non d'une enveloppe protectrice autour du plasma. Pour ce faire, les spectres relatifs à un plasma d'argon ($P = 600 \text{ W}$ / débit central = 7.5 slm) sont enregistrés à 5 mm et 35 mm de la buse, avec divers gaz en périphérie (argon, azote, oxygène), injectés dans une gamme de débits variant de 2 à 11 slm selon les possibilités des débitmètres des différentes lignes de gaz.

Compte tenu des incertitudes de mesure, l'injection d'un gaz en périphérie n'affecte pas l'intensité de la raie d'argon à 5 mm au dessus de la buse (voir Graphe 2-15). En revanche, à 35 mm, le Graphe 2-18 montre que l'injection d'oxygène en périphérie fait chuter l'intensité de la raie d'argon, alors que les autres gaz ne la modifient pas.

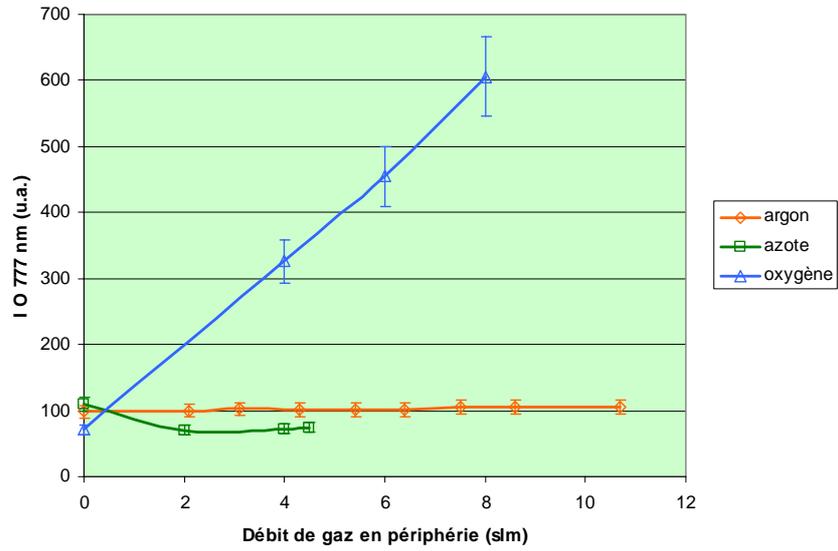
Concernant l'évolution de l'intensité de la raie d'oxygène mise en évidence par les Graphe 2-16 et Graphe 2-19, les points suivants méritent d'être soulignés :

- l'injection d'oxygène en périphérie entraîne une augmentation de la raie d'oxygène que ce soit à 5 ou 35 mm au dessus de la buse,
- quand l'argon est utilisé comme gaz périphérique, la raie d'oxygène augmente avec le débit d'argon à 35 mm de la base du jet plasma alors qu'elle reste inchangée à 5 mm.

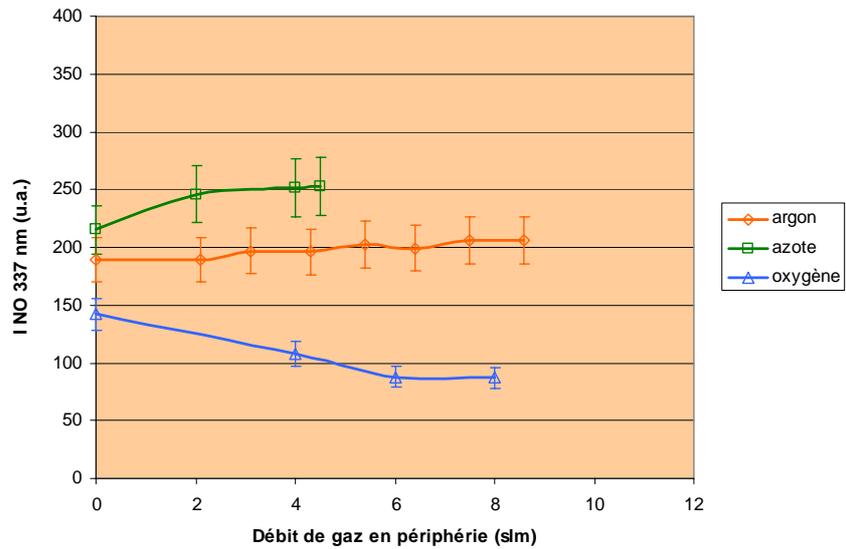
Le comportement de la raie d'azote est totalement symétrique à celui de l'oxygène (Graphe 2-17 et Graphe 2-20) : la raie est d'autant plus grande que le débit d'azote est grand. L'injection d'oxygène en périphérie entraîne une diminution de l'intensité de la raie. Enfin, la périphérie d'argon n'a pas d'influence sur la raie d'azote à 5 mm au dessus de la buse mais elle l'augmente à 35 mm.



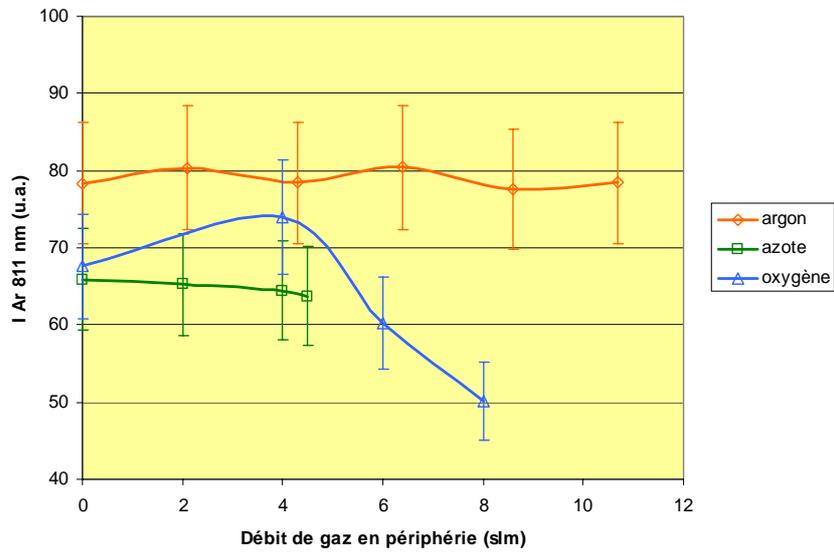
Graphe 2-15 : Influence de la nature du gaz de gainage sur l'intensité de la raie d'argon à 811 nm, enregistrée à 5 mm de la base du jet plasma ($P = 600 \text{ W}$, Débit d'argon central = 7.5 slm)



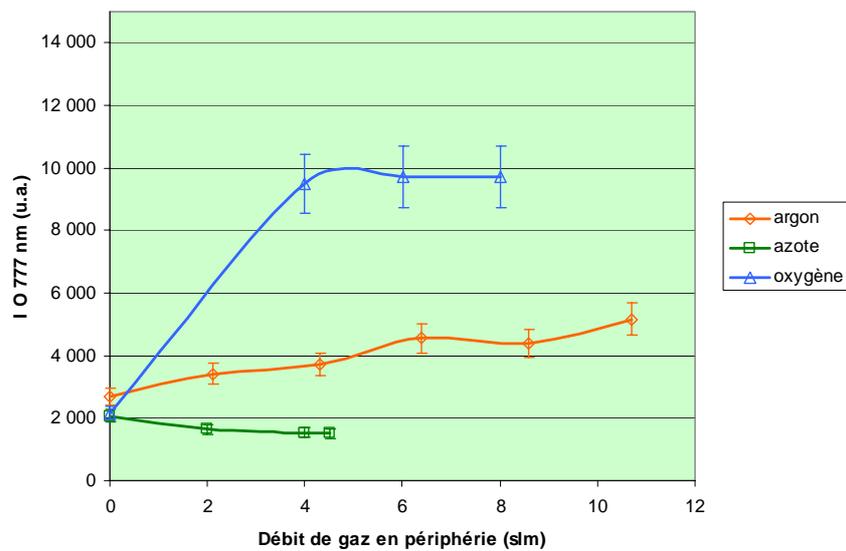
Graphe 2-16 : Influence de la nature du gaz de gainage sur l'intensité de la raie d'oxygène à 777 nm, enregistrée à 5 mm de la base du jet plasma ($P = 600W$, Débit d'argon central = 7.5 slm)



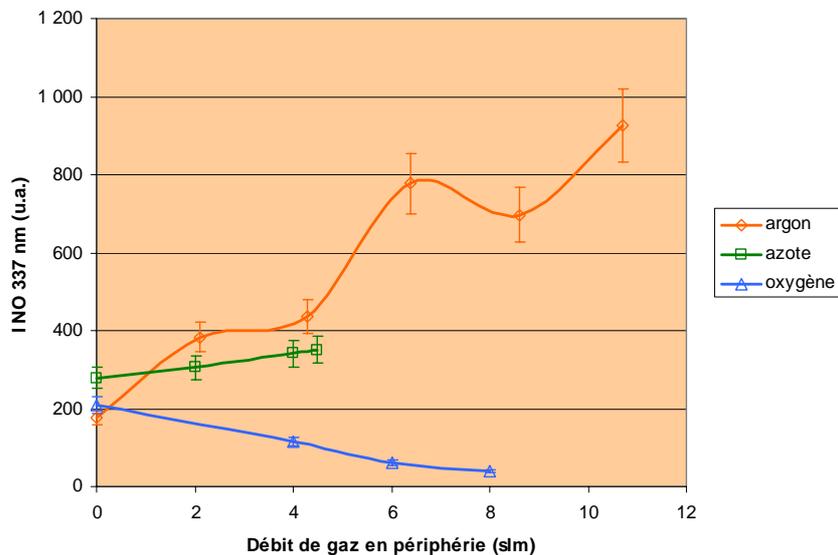
Graphe 2-17 : Influence de la nature du gaz de gainage sur l'intensité de la raie d'azote à 337 nm, enregistrée à 5 mm de la base du jet plasma ($P = 600W$, Débit d'argon central = 7.5 slm)



Grappe 2-18 : Influence de la nature du gaz de gainage sur l'intensité de la raie d'argon à 811 nm, enregistrée à 35 mm de la base du jet plasma ($P = 600W$, Débit d'argon central = 7.5 slm)



Grappe 2-19 : Influence de la nature du gaz de gainage sur l'intensité de la raie d'oxygène à 777 nm, enregistrée à 35 mm de la base du jet plasma ($P = 600W$, Débit d'argon central = 7.5 slm)



Graphe 2-20 : Influence de la nature du gaz de gainage sur l'intensité de la raie d'azote à 337 nm, enregistrée à 35 mm de la base du jet plasma ($P = 600W$, Débit d'argon central = 7.5 slm)

Interprétation

La présence d'oxygène et d'azote sur les spectres est essentiellement due à l'interaction entre le plasma et l'atmosphère environnante. L'efficacité du gainage plasma pour limiter cette interaction est donc évaluée grâce à la diminution éventuelle de l'intensité des raies de l'oxygène et de l'azote qu'il induit sur le spectre d'émission.

Seule l'injection d'un gaz moléculaire en périphérie permet de diminuer l'intensité des raies d'oxygène et d'azote (cf. Graphe 2-16, Graphe 2-17, Graphe 2-19, Graphe 2-20). En effet, l'ionisation d'un gaz moléculaire nécessite plus d'énergie que celle d'un gaz atomique tel que l'argon : de ce fait, l'écoulement en périphérie est certainement très faiblement ionisé et plus froid que le jet plasma central. Le phénomène de turbulence qui en résulte provoque l'engouffrement du gaz de gainage préférentiellement à celui de l'atmosphère environnante. D'où la chute de la raie d'oxygène observée dans le cas d'un gainage à l'azote et celle de l'azote pour une périphérie d'oxygène. De plus, la pénétration du gaz de gainage au sein du jet plasma intensifie les collisions électrons – molécules du gaz de gainage : d'où l'augmentation sur le spectre de la raie à 777 nm pour un gainage d'oxygène et celle à 337 nm dans le cas d'une périphérie d'azote.

La turbulence étant d'autant plus importante que la vitesse de gaz est élevée, les phénomènes observés pour une périphérie d'azote sont intensifiés pour une périphérie d'oxygène puisque le débit d'oxygène s'élève à 10 slm alors que celui de l'azote s'arrête à 4.5 slm. La chute de la raie d'argon est aussi une

conséquence de la turbulence qui provoque la diffusion de l'argon vers l'extérieur du jet, phénomène d'autant plus visible à 35 mm de la buse où la turbulence a eu le temps de s'établir.

L'injection d'argon en périphérie n'entraîne pas la formation d'une enveloppe protectrice autour du plasma : en effet, l'argon étant très facile à ioniser et de même nature que le gaz plasmagène injecté au centre, tout se passe comme si le volume d'injection était élargi. Près de la buse (5 mm), l'effet n'est pas très visible puisque les orifices de sortie du gaz périphérique sont séparés de la sortie centrale : le mélange n'a pas le temps de s'établir. Par contre à 35 mm au dessus de la buse, l'argon injecté au centre et en périphérie ne sont plus différenciés et forment un mélange relativement homogène. Le phénomène de turbulence et d'engouffrement de l'air environnant qui en résulte se produit comme dans le cas où l'injection de gaz se fait uniquement au centre : l'engouffrement de l'oxygène ou de l'azote est d'autant plus important que le débit de gaz injecté est grand (Graphe 2-19).

En conclusion, en raison du caractère turbulent du jet plasma, il est impossible de s'affranchir de toute interaction avec un gaz extérieur au plasma. L'injection en périphérie d'un gaz moléculaire (plus difficile à ioniser qu'un gaz atomique) permet cependant de contrôler la nature du gaz qui interagit avec le plasma. Ainsi un gainage à l'azote limite l'engouffrement de l'oxygène environnant au sein du plasma et une périphérie d'oxygène diminue la pénétration de l'azote.

2.2.3. Etude des paramètres plasma

Dans cette partie, le but est de mieux comprendre le comportement du plasma en déterminant les températures électronique et d'excitation et en essayant d'évaluer l'écart éventuel du plasma par rapport à l'équilibre thermodynamique. Ces paramètres sont importants dans la mesure où ils permettent de comparer le plasma généré par la torche micro-onde aux autres sources plasma fonctionnant à la pression atmosphérique.

2.2.3.1. Température d'excitation

La température d'excitation¹⁴⁷ correspond à l'énergie disponible au sein du plasma pour exciter les neutres. Si le plasma vérifie l'équilibre de Boltzmann (excitation / désexcitation régies par collisions électrons – neutres), alors cette température d'excitation est égale à la température électronique.

La température d'excitation peut être déterminée par la méthode du tracé de Boltzmann¹⁴⁸. Cette méthode consiste à relever les longueurs d'onde et intensités des raies d'argon sur le spectre expérimental puis à tracer le graphique défini par l'Equation 2-5 :

Version provisoire à l'attention des rapporteurs

$$\log\left(\frac{I\lambda}{g_k A_{kj}}\right) = f(E_k) \quad \text{Equation 2-5}$$

Avec I : intensité de la raie, λ : longueur d'onde de la transition, g_k : poids statistique du niveau le plus haut k , A_{kj} : coefficient d'émission spontanée du niveau k vers le niveau j ; E_k : énergie d'excitation du niveau k .

La courbe obtenue est une droite dont la pente permet de déterminer la température d'excitation T_{exc} , comme l'indique l'Equation 2-6 :

$$pente = -\frac{\log e}{k_B \cdot T_{exc}} \quad \text{Equation 2-6}$$

où k_B est la constante de Boltzmann.

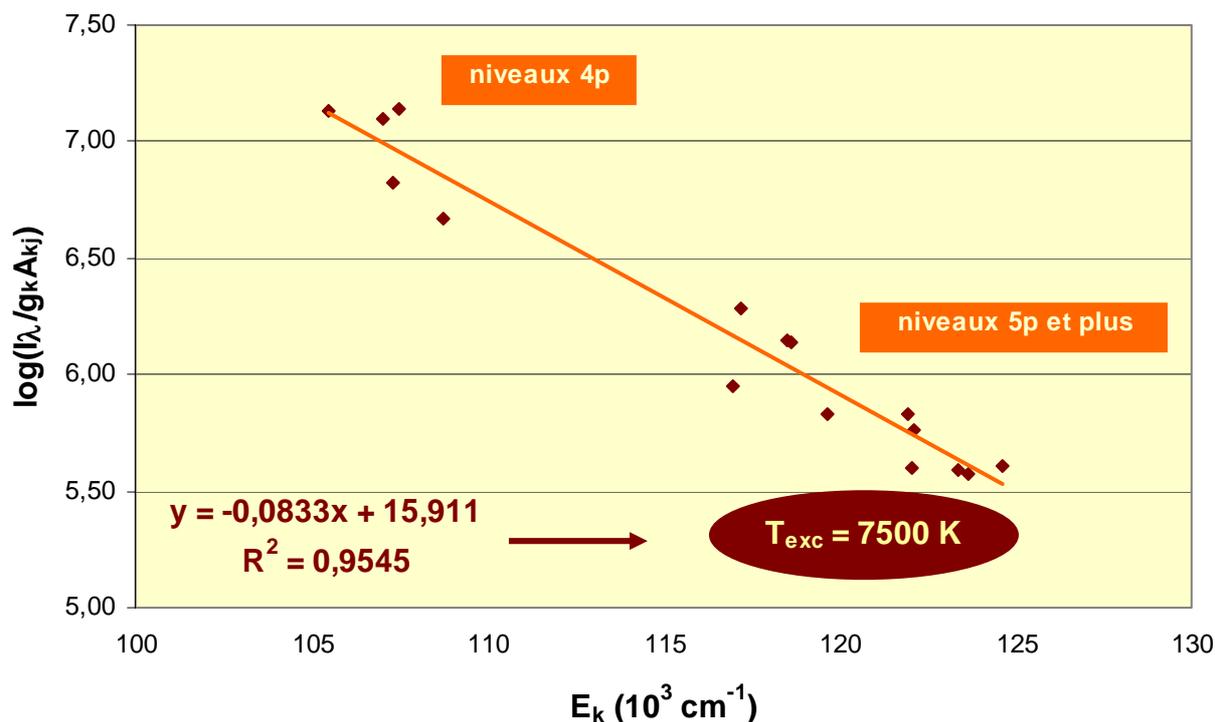
La réponse du spectromètre sur la gamme spectrale 300 nm – 800 nm est corrigée grâce à un spectre de référence d'une lampe au deutérium. Les raies utilisées pour le tracé de Boltzmann sont référencées dans le Tableau 2-3.

Tableau 2-3 : Caractéristiques des raies d'argon I utilisées pour le calcul de la température d'excitation¹⁴⁵

λ (nm)	A_{kj} (10^8 s ⁻¹)	g_k	E_k (cm ⁻¹)	transition
415,86	0,014	5	117 184	4s-5p
430,01	0,00377	5	116 999	4s-5p
519,00	0,0138	5	123 373	4p-5d
522,00	0,0092	9	124 610	4p-7d
550,00	0,0176	9	123 653	4p-6d
556,00	0,0148	5	122 087	4p-5d
561,00	0,0229	3	121 933	4p-5d
687,13	0,0278	3	118 651	4p-4d
693,77	0,0308	1	118 513	4p-4d
696,54	0,0639	3	107 496	4s-4p
703,03	0,0267	5	119 683	4p-6s
738,40	0,0847	5	107 290	4s-4p
750,39	0,445	1	108 723	4s-4p
751,47	0,402	1	107 054	4s-4p
811,53	0,331	7	105 463	4s-4p

Un exemple du tracé de Boltzmann représenté sur le Graphe 2-21 donne une **température d'excitation de 7500 K**. Compte tenu du coefficient de corrélation de la droite, il est possible de penser que les

niveaux représentés sur ce graphe vérifient l'équilibre de Boltzmann. La détermination de la température électronique permettra de confirmer cette supposition.



Graphe 2-21 : Tracé de Boltzmann à partir du spectre d'un plasma d'argon enregistré à 5 mm au dessus de la buse ($P = 600 \text{ W}$, débit d'argon central = 7.5 slm, pas d'injection en périphérie)

2.2.3.2. Température électronique

La présence d'un continuum sur le spectre d'argon (Figure 2-8) provient des électrons libres qui à la suite de l'interaction avec les ions effectuent des transitions entre états libres (transition free – free) ou entre états libres et états liés d'un ion négatif formé par attachement sur un neutre (transition free – bound). Etant donné que ces électrons libres peuvent avoir une énergie cinétique non quantifiée, leur recombinaison avec un ion donne lieu à une émission continue.

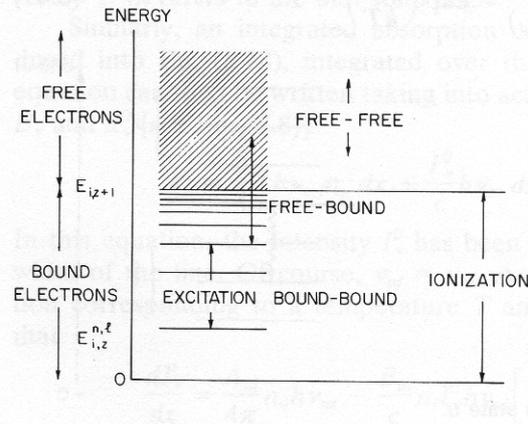


Figure 2-10 : Représentation schématique des niveaux excités¹⁴⁹ d'un atome ou d'un ion dans laquelle $E_{i,z}^{n,l}$ représente l'énergie d'un niveau excité et $E_{i,z+1}$ l'énergie d'ionisation de l'atome i

L'évaluation de la température électronique T_e est calculée à partir du rapport R entre l'intensité I de la raie d'argon à 430 nm et celle du continuum électrons – ions ε_c ¹⁵⁰ qui lui est adjacent. En effet, ce rapport I / ε_c est proportionnel à T_e comme l'indique l'Equation 2-7

$$R = \frac{I}{\varepsilon_c}(\lambda) = \frac{A}{T_e} \left(\exp \frac{B}{T_e} \exp - \frac{C}{T_{exc}} \right) \times \left(1.8 - 0.7 \exp - \frac{D}{T_e} \right) \quad \text{Equation 2-7}$$

Les valeurs des constantes sont données dans les travaux de A. Gamero et al.¹⁵¹.

$$A = \lambda C^{te} \frac{A_{21} g_2}{U_i} = 2955.2 \quad (nm.K)$$

$$B = \frac{E_i - \Delta E_i}{k_B} = 182839.7 \quad (K)$$

$$C = \frac{E_2}{k_B} = 168320.4 \quad (K)$$

$$D = \frac{hc}{\lambda k_B} = 33450.1 \quad (K)$$

- λ : longueur d'onde à laquelle se calcule le rapport
- A_{21} : Probabilité d'émission spontanée entre les niveaux 2 et 1
- g_2 : dégénérescence du niveau 2
- U_i : fonction de partition ionique
- E_i : potentiel d'ionisation
- ΔE_i : seuil du potentiel d'ionisation
- E_2 : énergie du niveau 2
- k_B : constante de Boltzmann
- h : constante de Planck
- c : vitesse de la lumière

Cette méthode mettant en jeu le continuum conduit à une valeur de la **température électronique** égale à **8100 K**, calculée à partir du spectre d'un plasma d'argon enregistré 5 mm au dessus de la buse (P = 600 W, débit d'argon central = 7.5 slm, pas d'injection en périphérie).

Les valeurs de la température électronique et d'excitation (calculés pour les 4p, 5p et plus) étant très proches, le plasma vérifie l'équilibre partiel de Boltzmann pour les états 4p, 5p et plus, comme le confirment les conclusions de Jonkers et al.¹⁵²

La valeur obtenue de 8100 K diffère de celle présentée dans la littérature¹⁵³. En effet des mesures effectuées par spectroscopie d'absorption laser (diffusion Thomson) aboutissent à $T_e = 17000$ K. Cette technique étant beaucoup plus précise et rigoureuse que la méthode du continuum, la valeur de 17000K pour la température électronique est plus fiable.

2.2.3.3. Paramètre $b(p)$: Plasma LTE ou non -LTE ?

Théorie

Le paramètre $b(p)$ ^{9, 150} évalue la déviation de la population des niveaux excités par rapport à l'équilibre thermodynamique local. Il est défini par l'Equation 2-8 :

$$b(p) = \frac{n(p)}{n^S(p)} \quad \text{Equation 2-8}$$

où $n(p)$ désigne la population du niveau p considéré et $n^S(p)$ la population de ce même niveau si l'équilibre de Saha (qui s'intéresse aux phénomènes de ionisation / recombinaison par collisions électrons-neutres) est vérifié (Equation 2-9) :

$$n^S(p) = n^+ n_e \frac{g(p)}{2g^+} \left(\frac{h^2}{2\pi^2 m_e k T_e} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{E_p}{k T_e} \right) \quad \text{Equation 2-9}$$

Dans cette expression n^+ correspond à la population de l'état fondamental des ions, g^+ son poids statistique, et E_p l'énergie d'ionisation du niveau p .

Dans ces expressions, le nombre quantique effectif principal p intervient. En effet, pour le calcul du paramètre $b(p)$, les atomes sont considérés comme des ions hydrogénoïdes dont la charge du noyau $z = 1$. Dans le cas d'un ion hydrogénoïde, chaque niveau est caractérisé par le nombre quantique p : il est défini par l'Equation 2-10.

$$p = z \left(\frac{E_H}{E_p} \right)^{1/2} \quad \text{Equation 2-10}$$

où E_H est la constante de Rydberg (ou l'énergie d'ionisation de l'hydrogène) et E_p l'énergie d'ionisation du niveau p .

Si $b(p) = 1$ pour tous les niveaux p , même le niveau fondamental, alors le plasma est dit à l'équilibre thermodynamique local. Si ce paramètre est égal à 1 pour un ensemble de niveaux, alors le plasma est considéré comme étant partiellement à l'équilibre local de Saha.

Deux cas peuvent se présenter pour les niveaux d'énergie proches du fondamental :

- si ces niveaux présentent une surpopulation par rapport à l'équilibre de Saha ($b(p) > 1$) alors le plasma est dit ionisant,
- inversement, s'ils sont sous-peuplés ($b(p) < 1$) alors le plasma est considéré comme recombinant.

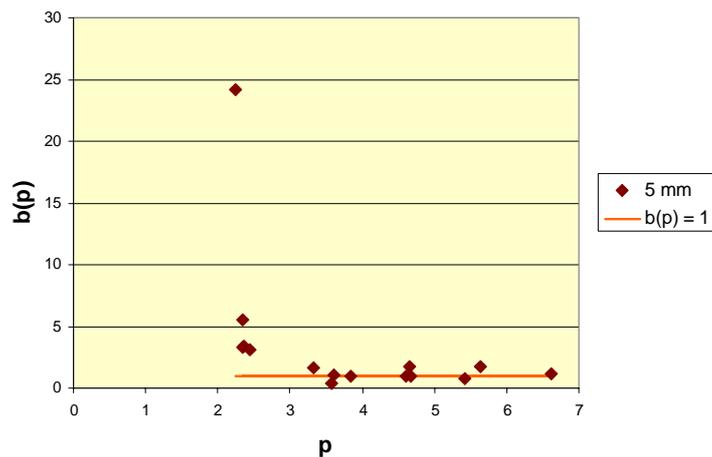
Application au plasma d'argon généré par la torche à injection axiale

Le paramètre $b(p)$ est calculé pour les niveaux correspondant aux transitions utilisées pour le tracé de Boltzmann (Tableau 2-3). Pour permettre le calcul de $b(p)$ il est nécessaire d'adopter une hypothèse de travail étant donné que :

- la résolution insuffisante du spectromètre d'émission optique empêche le calcul de la densité électronique (élargissement Stark) nécessaire à l'évaluation de $b(p)$,
- dans le cadre de cette étude, les mesures spectroscopiques et les hypothèses de départ permettent uniquement d'établir une relation de proportionnalité entre l'intensité des raies et la densité de population correspondante $n(p)$.

L'hypothèse suivante est donc adoptée : les niveaux de haute énergie (5p et plus) sont considérés à l'équilibre. Pour ces niveaux $b(p)$ est donc fixé à 1. A partir de là, il est possible de déterminer un facteur de calibration qui englobe toutes les inconnues nécessaires au calcul de $b(p)$. Cette hypothèse est en accord avec les travaux de M.D. Calzada et al¹⁵⁴.

Les valeurs de $b(p)$ calculées pour un plasma d'argon ($P = 600$ W, débit d'argon 7.5 slm, $T_e = 8100$ K) dont le spectre est enregistré à 5 mm au dessus de la buse, sont représentées sur le Graphe 2-22. Si le même calcul est effectué avec $T_e = 17000$ K, la représentation de $b(p)$ en fonction de p à la même allure : les valeurs de $b(p)$ sont seulement plus élevées.



Graphe 2-22 : Représentation de $b(p)$ en fonction de p calculé pour un plasma d'argon ($P = 600$ W, débit d'argon 7.5 slm) dont le spectre est enregistré à 5 mm.

La valeur de $b(p)$ est supérieure à 1 pour les niveaux caractérisés par $p < 3$, et ce quelle que soit la hauteur par rapport à la base du jet plasma à laquelle est enregistré le spectre. Le plasma généré par la torche micro-onde à injection axiale est donc de type ionisant, ce qui est en accord avec la littérature¹⁵⁵.

Cette déviation par rapport à l'équilibre donne une idée des processus qui se produisent au sein du plasma. Le caractère ionisant du plasma laisse supposer la diffusion¹⁵⁶ des électrons et des ions vers l'extérieur du plasma et de celle des neutres vers l'intérieur. En effet, un plasma chimiquement très actif est caractérisé par la production massive d'électrons et d'ions. Ces électrons diffusent ensuite vers une zone de plus basse concentration où ils se recombinent. Dans le cas présent, le plasma de la torche est très fin et la lumière émise provient de la zone la plus active du plasma où sont créés les ions et les électrons (le dard du plasma).

Tous les plasmas générés par micro-onde ne sont pas forcément ionisants : les travaux de Calzada et al.¹⁵⁴ montrent qu'un plasma d'argon généré dans un tube de quartz par ondes de surface (MPT : microwave plasma torch) est de type recombinant. Pour une puissance micro-onde de 350 W et un débit d'argon de 2 slm, la température électronique du plasma généré par la MPT¹⁵⁷ est de 13000 K et la valeur de la densité électronique varie de 0.4 à $10 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$. Ces paramètres sont inférieurs à ceux du plasma produit par la torche micro-onde à injection axiale¹⁵³ dans les mêmes conditions opératoires : $T_e = 17000 \text{ K}$ et $n_e = 3.5 - 22 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$. Cette différence indique que la TIA est une source d'excitation et d'ionisation beaucoup plus efficace que la MPT.

2.3. Bilan

L'étude paramétrique par spectroscopie d'émission optique a permis de mettre en évidence l'influence du réglage des paramètres opératoires sur le comportement du plasma.

En considérant que la densité d'espèces excitées est proportionnelle à l'intensité des raies présentes sur le spectre d'émission spontanée, les paramètres favorisant un plasma chimiquement actif sont :

- une puissance optimale aux environs de 600 W,
- un débit de gaz plasmagène élevé (l'étude n'a pas mis en évidence l'existence d'un palier de saturation),
- un positionnement le plus près possible de la base du jet plasma,
- un gainage à l'azote pour limiter les interactions avec l'oxygène de l'atmosphère environnante.

Ces réglages conduisent à l'obtention d'un plasma dense, lumineux, stable et concentré.

Il est également important de noter l'importance des phénomènes de turbulences qui induisent l'engouffrement de l'oxygène (et de l'azote) de l'air ambiant au sein du plasma. Ces phénomènes de turbulences proviennent de la différence de température, de viscosité et de vitesse entre le jet plasma et l'atmosphère environnant. Ce dernier point concernant l'écoulement du plasma mériterait une étude plus approfondie impliquant la mise en œuvre de codes de calcul de mécanique des fluides tels que Saturne ou Fluent.

Enfin, une approche un peu plus théorique a permis de déterminer les températures électronique et d'excitation ($T_e = 8100$ K et $T_{exc} = 7500$ K) et de mettre en évidence le caractère ionisant du plasma, donc très actif chimiquement.

Il est cependant primordial de nuancer ces résultats. Ils sont en effet déterminés à partir de mesures intégrées sur le volume plasma. Or, le jet plasma est très inhomogène¹⁶² : il existe de forts gradients (radialement et longitudinalement) de température, de densité d'espèces qui compliquent l'étude des propriétés du plasma. Il faudrait donc effectuer des mesures résolues dans l'espace, comme le montre la

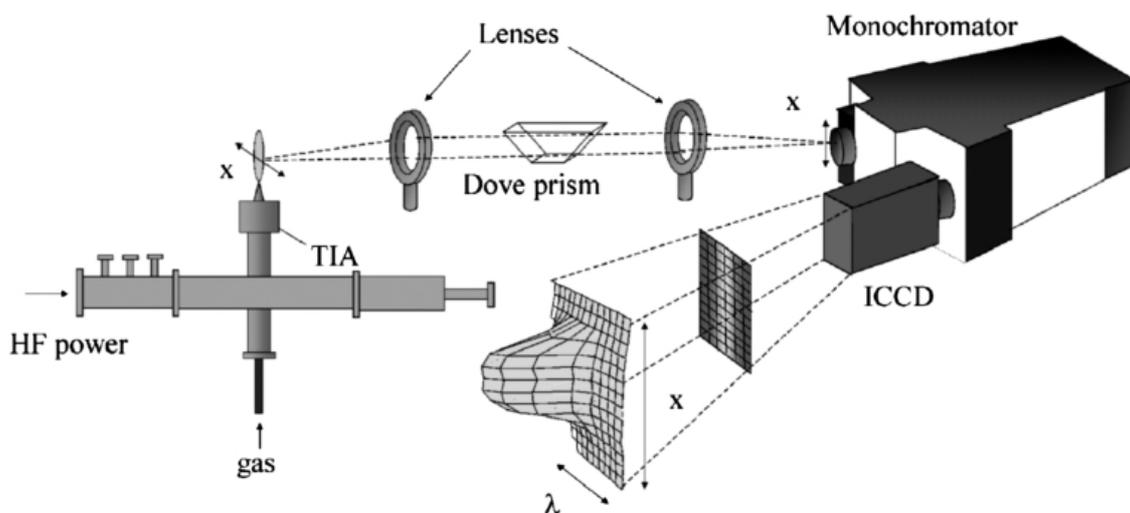


Figure 2-11 : Traitement du spectre par la méthode de l'inversion d'Abel qui permet d'obtenir un profil radial du plasma¹⁵⁸

3. Etude du champ électromagnétique*

Le principal objectif de cette étude est de modéliser le comportement électromagnétique de la torche plasma micro-onde afin de comprendre l'influence des divers paramètres géométriques sur la répartition du champ électromagnétique et le transfert de puissance au sein de la structure.

Ces résultats sont particulièrement importants dans la mesure où ils pourront servir de base à la conception d'une torche plasma redimensionnée optimisée pour des applications à l'échelle industrielle.

Cette modélisation est réalisée grâce au code de calcul CST Microwave Studio®. Après une brève description du principe de fonctionnement du logiciel, les résultats relatifs à la modélisation de la torche et du plasma sont présentés.

3.1. Le code de calcul : CST Microwave Studio®

3.1.1. Principe

Le code est basé sur la résolution en trois dimensions des équations de Maxwell (Annexe III.). Il calcule le développement au cours du temps du champ électromagnétique au sein du système. Le signal d'excitation (Figure 2-12) est injecté via un port d'entrée : il s'agit d'une impulsion gaussienne correspondant à une puissance de 1 W. Ce signal se propage au sein de la structure modélisée et revient au port d'entrée (dans le cas développé ici). Le code calcule l'évolution au cours du temps de ce signal récolté au niveau du port d'entrée (Figure 2-13).

Quand ce signal se rapproche de zéro (il ne contient plus que les parasites numériques), il est alors possible de calculer la fonction de transfert S (Figure 2-14) définie comme le quotient entre le signal d'entrée et le signal de sortie. Cette fonction de transfert est une réponse en fréquence du système obtenue à partir de la transformée de Fourier de la réponse en temps.

La convergence du calcul est définie par l'énergie totale (Figure 2-15) restant dans la structure : ce seuil d'énergie est fixé par l'utilisateur (- 20 db dans le cas présent) et doit être suffisamment bas pour permettre l'amortissement au voisinage de zéro du signal récolté par le port d'entrée.

* Travail réalisé en collaboration avec O. Leroy & P. Leprince (Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas, Orsay)

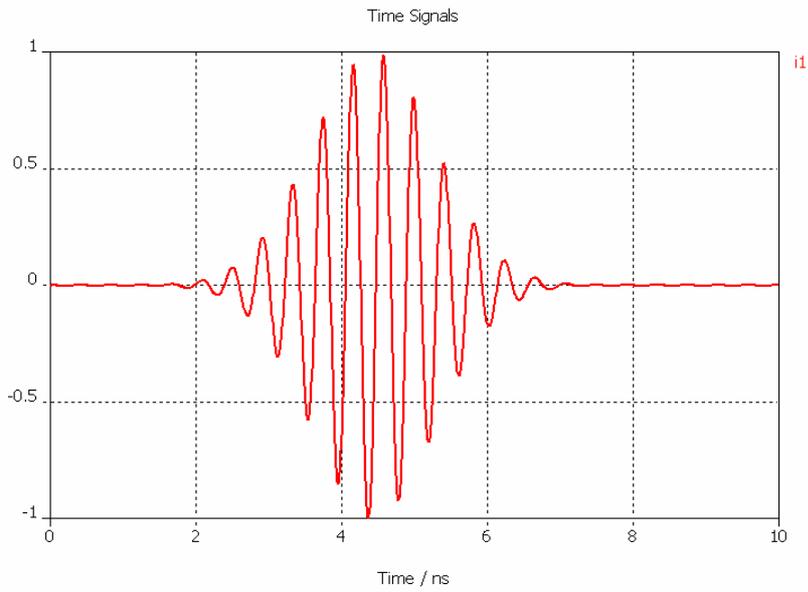


Figure 2-12 : Signal d'excitation injecté au sein de la structure via le port d'entrée

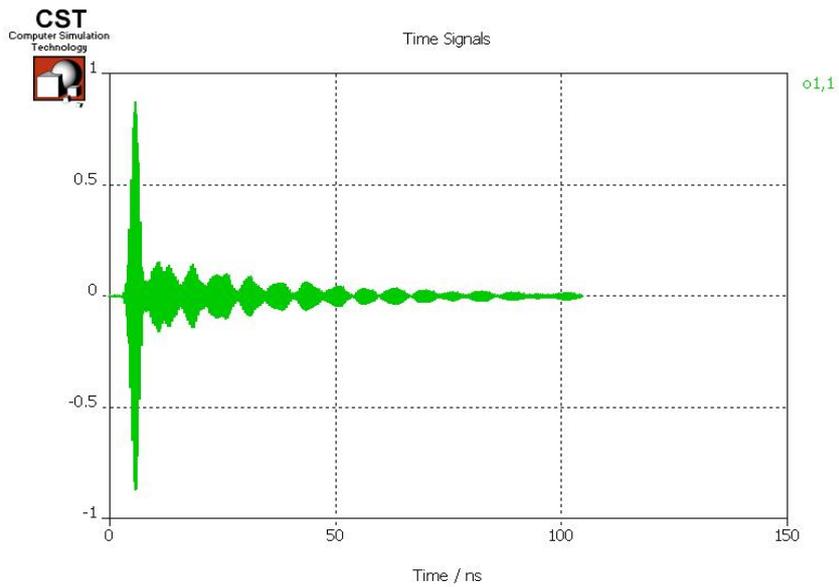


Figure 2-13 : Amortissement du signal récolté par le port d'entrée après propagation au sein de la structure

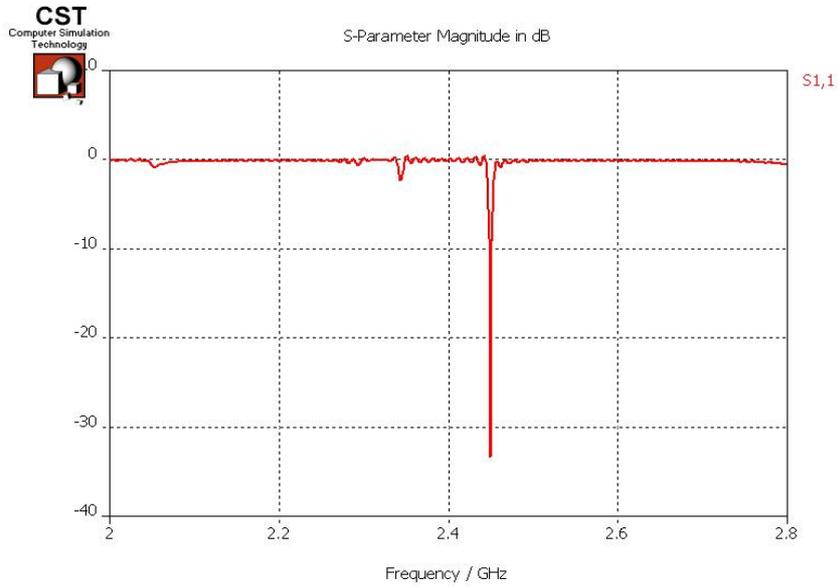


Figure 2-14 : Fonction de transfert S déterminée à la convergence du calcul

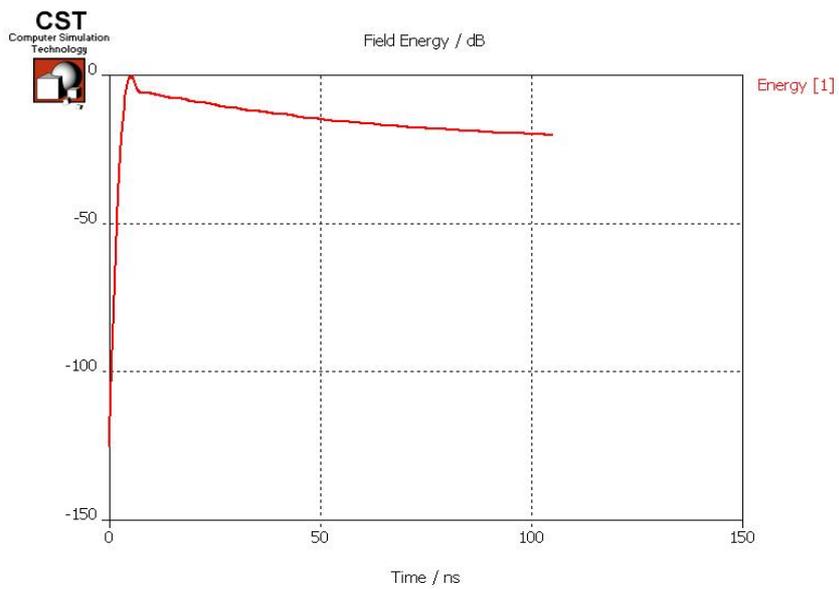


Figure 2-15 : Evolution au cours du temps de l'énergie totale au sein de la structure

3.1.2. Le domaine de calcul

La modélisation de la torche est illustrée par la Figure 2-16. Elle comporte le guide d'onde et la ligne coaxiale. L'énergie micro-onde est injectée au sein de la structure via un port d'entrée : dans le cas présent, une section du guide d'onde. Le comportement du plasma est décrit grâce au modèle de dispersion de Drude qui nécessite deux variables d'entrée : la fréquence plasma électronique f_{pe} ainsi que la fréquence de collisions électrons-neutres ν .

Etant donné que le plasma s'écoule directement dans l'atmosphère environnante, il est nécessaire de tenir compte de l'environnement extérieur : ici, il s'agit d'un cylindre d'air dont la hauteur est de l'ordre d'une longueur d'onde. Le haut de la structure est ouvert afin de permettre la libre propagation des micro-ondes.

Calcul des variables d'entrée du plasma : f_{pe} et ν

Les fréquences plasma électroniques f_{pe} sont déduites des valeurs de densité électronique selon l'Equation 2-11 :

$$f_{pe} = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{e^2 n_e}{\epsilon_0 m_e} \right)^{1/2} \quad \text{Equation 2-11}$$

où m_e désigne la masse d'un électron.

Les valeurs de densité électronique n_e sont évaluées par l'expérience (dispersion Thomson¹⁵⁹, élargissement Stark¹⁶⁰). Dans un premier temps, dans un souci de simplification, le plasma est décrit par une seule valeur de densité électronique $n_e = 10^{21} \text{ m}^{-3}$, donc une seule fréquence plasma électronique $f_{pe} = 1.78 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$.

La fréquence de collisions électron – neutre ν_{e-Ar} peut quant à elle être définie comme le rapport⁷ de la vitesse moyenne des électrons $\overline{v_e}$ sur le libre parcours moyen électron – neutre λ_{e-Ar} , comme l'indique l'Equation 2-12 :

$$\nu_{e-Ar} = \frac{\overline{v_e}}{\lambda_{e-Ar}} \quad \text{Equation 2-12}$$

La vitesse moyenne est définie par l'Equation 2-13 :

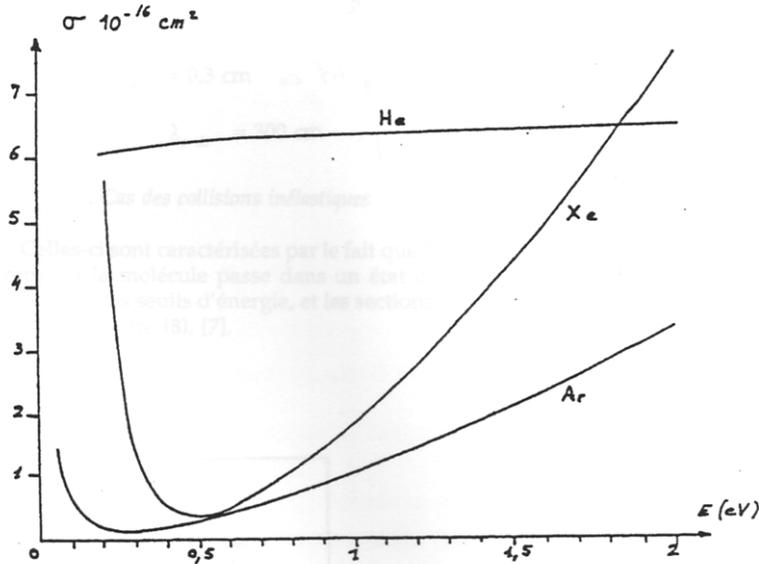
$$\overline{v_e} = \left(\frac{8k_B T_e}{\pi m_e} \right)^{1/2} \quad \text{Equation 2-13}$$

La valeur de la température électronique T_e dans le cas d'un plasma d'argon généré par la torche micro-onde est de l'ordre de 17000 K (cf. travaux de Jonkers et al¹⁶²).

L'Equation 2-14 donne l'expression du libre parcours moyen dans le cas de collisions élastiques :

$$\lambda_{e-Ar}(cm) = \frac{10^{-19} \cdot T_n(K)}{P(Torr) \cdot \sigma(cm^2)} \quad \text{Equation 2-14}$$

où la température des neutres est donnée par la littérature¹⁹⁴ ($T_n = 3000$ K) et la section efficace σ est déduite du Graphe 2-23 : $\sigma = 2.10^{-16}$ cm² pour une température électronique $T_e = 17000$ K.



Graph 2-23 : Section efficace de collision de l'Hélium, l'Argon, et le Xénon en fonction de l'énergie des électrons¹⁶¹

L'ensemble de ces expressions conduit à une valeur de 4.10^{10} s⁻¹ pour la fréquence de collisions électron – neutre ν_{e-Ar} . Pour les calculs, la fréquence de collisions électrons-neutres est prise à $\nu = 10^{10}$ s⁻¹.

La fréquence plasma électronique f_{pe} et la fréquence de collisions ν conduisent à l'expression de la permittivité du plasma (Equation 2-15)

$$\varepsilon_p = 1 - \left(\frac{\omega_{pe}}{\omega} \right)^2 \frac{1}{1 - j \left(\frac{\nu}{\omega} \right)} \quad \text{Equation 2-15}$$

Où ω_{pe} désigne la pulsation du plasma ($\omega_{pe} = 2\pi f_{pe}$) et ω désigne la pulsation de l'onde qui se propage dans le plasma.

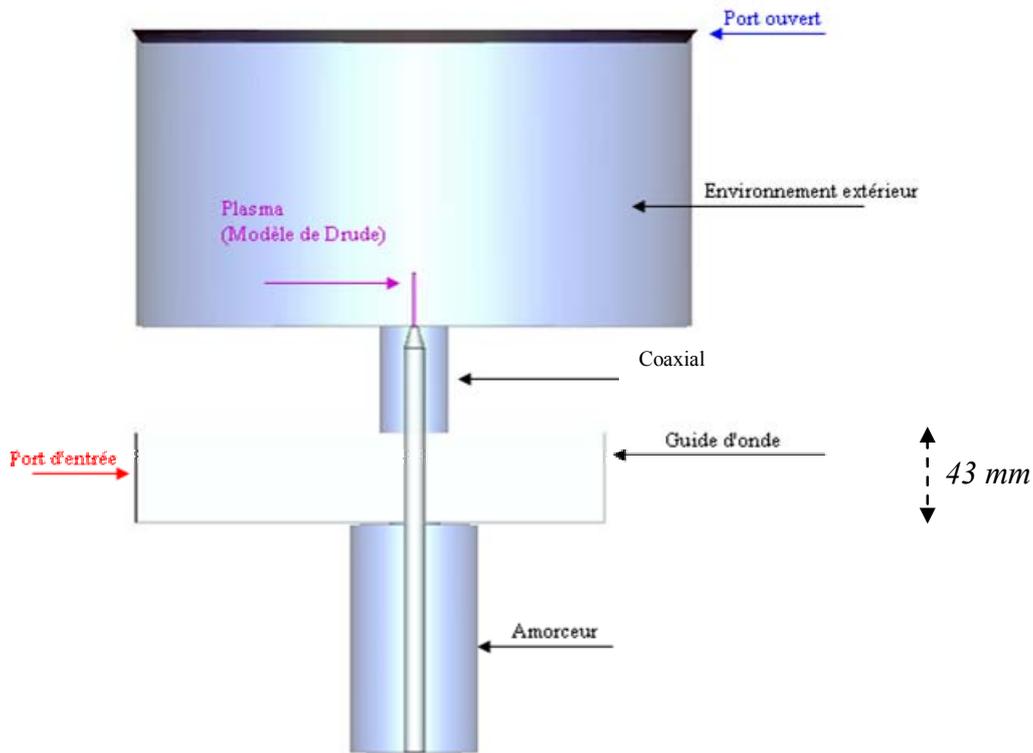


Figure 2-16 : Représentation utilisée pour modéliser la torche plasma micro-onde

Les conditions aux limites

Etant donné que le logiciel ne peut résoudre des problèmes de dimension infinie, il est nécessaire de lui fixer des limites et de déterminer les propriétés du système au niveau de ces limites. Dans le cas présent, la structure est enfermée dans un bloc de métal (Figure 2-17). Aux limites du domaine, le champ électrique tangentiel et le champ magnétique normal sont donc nuls, sauf à la surface du port ouvert.

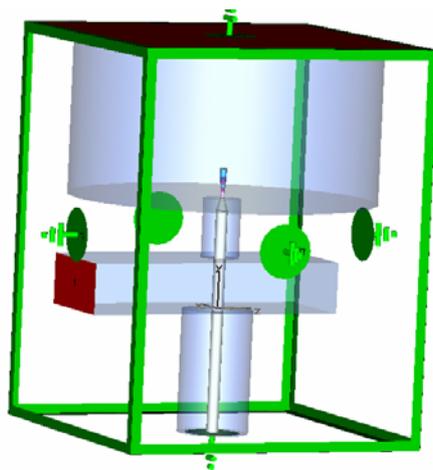


Figure 2-17 : Conditions aux limites de la torche. Toutes les frontières sont métalliques.

Le maillage

Le maillage (Figure 2-18) est réalisé automatiquement par le logiciel : il maille la totalité du volume défini par le bloc de métal et affine la taille des mailles au voisinage des points critiques de la structure (frontière entre deux éléments, points de jonction, éléments très fins...). Dans le cas présent, le maillage comprend 119 416 cellules cubiques, et le temps de calcul nécessaire pour atteindre une bonne convergence est de l'ordre d'une demi-heure.

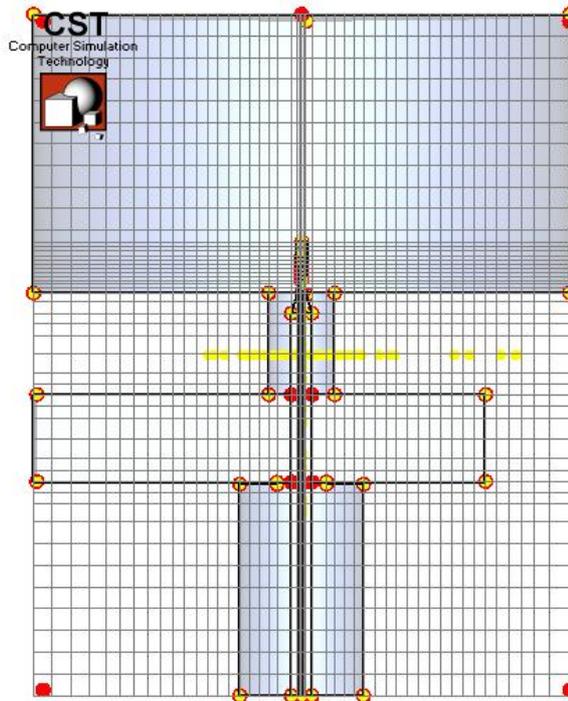


Figure 2-18 : Représentation en coupe du maillage de la torche (119 416 cellules cubiques)

3.1.3. Les sorties

Les sorties calculées par le code et utilisées dans cette étude sont principalement :

- la puissance transférée au système sur une plage de fréquences choisies (2 à 2.8 GHz dans le cas présent),
- la répartition spatiale en 3D du champ électromagnétique à une (ou des) fréquence(s) choisie(s),
- la puissance absorbée par le plasma à une (ou des) fréquence(s) choisie(s).

A partir de la fonction de transfert S , il est possible de calculer la puissance transférée (égale à $[1 - S^2]$) au système en fonction de la fréquence (Figure 2-19). A chaque pic de puissance correspond une répartition

du champ électromagnétique qui peut être visualisée de diverses manières (Figure 2-20) : vecteurs, valeur absolue, composante selon x, y ou z du champ électrique ou magnétique.

La structure est optimisée si la puissance transférée au système est maximale (hauteur du pic proche de 100 %) et appartient au domaine de fréquences délivrées par le générateur (2.425 – 2.475 GHz).

Dans l'exemple illustré par la Figure 2-19, seul le mode de propagation du champ électrique représenté en b3 est excité par le générateur micro-onde. A cette fréquence de 2.45 GHz, la puissance transférée à la torche est maximale.

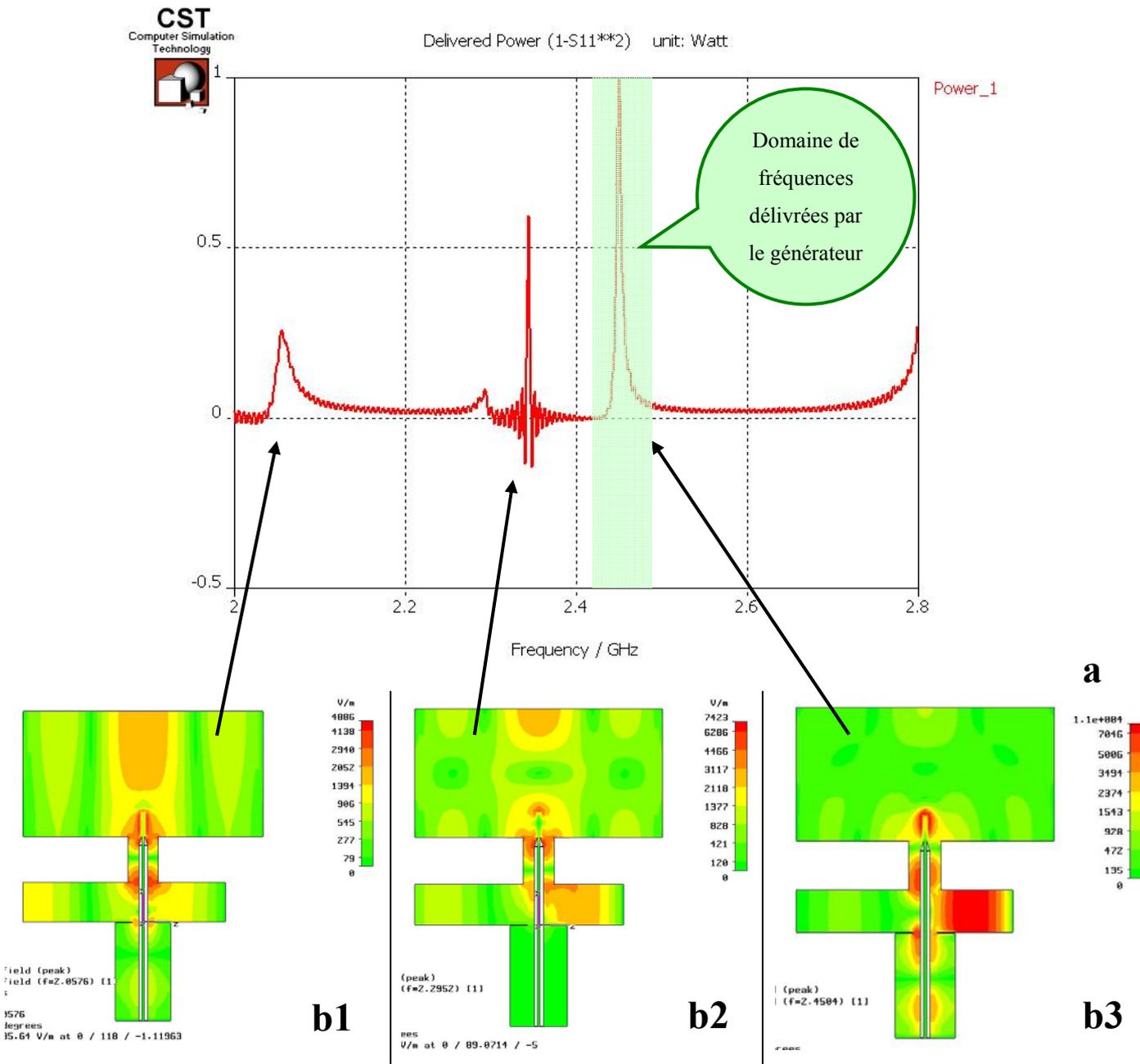


Figure 2-19 : Comportement du système en fonction de la fréquence : (a) puissance transférée à la structure et (b) répartition du champ électrique correspondante

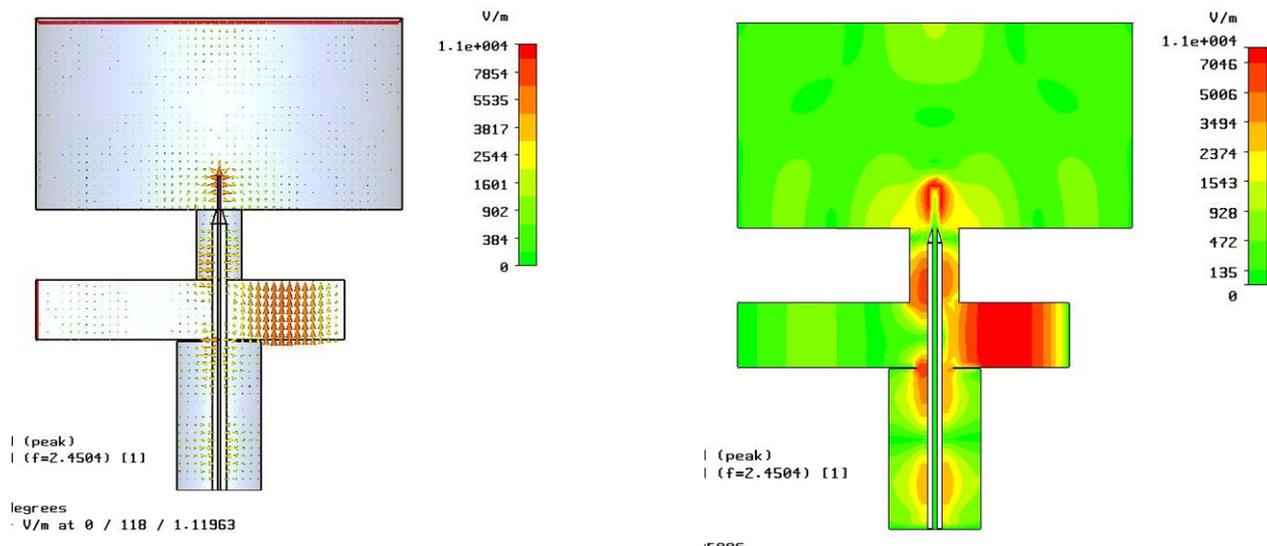


Figure 2-20 : Représentation vectorielle (gauche) et en valeur absolue (droite) de la répartition du champ électrique au sein de la structure.

Le code calcule également la puissance absorbée au sein du plasma. Etant donné que l'énergie micro-onde est transmise aux électrons du plasma, ce résultat doit être corrélé avec la densité électronique : la puissance absorbée au sein du plasma doit être d'autant plus importante que la densité électronique est grande.

3.2. Résultats

Les résultats présentés dans ce qui suit concernent d'une part la répartition du champ électromagnétique au sein de la structure optimisée et la manière dont cette répartition varie avec les paramètres géométriques et d'autre part le comportement du plasma.

3.2.1. Modélisation électromagnétique de la torche

3.2.1.1. Répartition du champ électromagnétique au sein de la structure optimisée

La structure optimisée correspond au cas où un maximum de puissance est transféré à la torche dans le domaine de fréquences délivrées par le générateur micro-onde. Dans ce cas, la répartition du champ électromagnétique au sein de la structure est illustrée sur les Figure 2-19 et Figure 2-21.

Le champ électromagnétique se propage selon un mode TE_{10} dans le guide d'onde (pas de composante électrique selon la direction de propagation z) et TEM dans la ligne coaxiale ($E_z = H_z = 0$). De plus, il n'y

a pas de réflexion vers l'entrée de la structure : la transition guide – coaxial se fait correctement, le système est bien accordé.

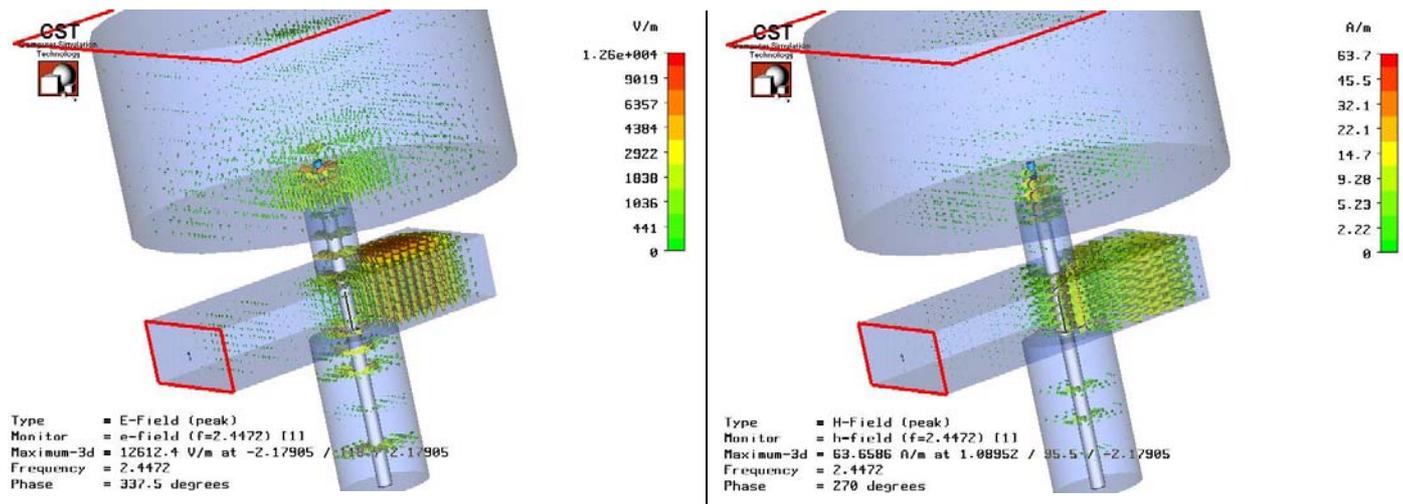


Figure 2-21 : Répartition du champ électromagnétique (composante électrique à gauche, composante magnétique à droite)

3.2.1.2. Influence des paramètres géométriques

A partir des dimensions de la torche optimisée, il s'agit d'observer l'influence de la variation des divers paramètres géométriques de réglage : le guide, le coaxial et l'amorceur.

La variation dimensionnelle de la géométrie de la torche entraîne un décalage de la fréquence du pic de puissance transférée comme le montrent les Figure 2-22, Figure 2-23, Figure 2-24. Par exemple, si l'amorceur de la torche optimisée augmente de 40 mm, le pic de puissance transférée apparaît aux alentours de 2.7 GHz et le mode de propagation du champ correspondant ne peut donc pas être excité par le générateur.

Il est également intéressant de noter que le réglage des paramètres géométriques permettant une optimisation de la structure n'est pas unique : il existe d'autres paramètres géométriques conduisant à une structure optimisée. Ces paramètres sont périodiquement séparés des premiers par une demi longueur d'onde. La période est la même pour le coaxe et l'amorceur : $\lambda/2$ soit 12.24/2 cm à 2.45 GHz, cf Annexe III. , page 161. Elle est de $\lambda g/2$ (soit 17.44/2 cm à 2.45 GHz, cf Annexe III. , page 166) dans le guide rectangulaire. Il est donc possible d'envisager une torche fonctionnant avec un coaxial plus long, ce qui permet de traiter des zones difficiles à atteindre, des cavités ...

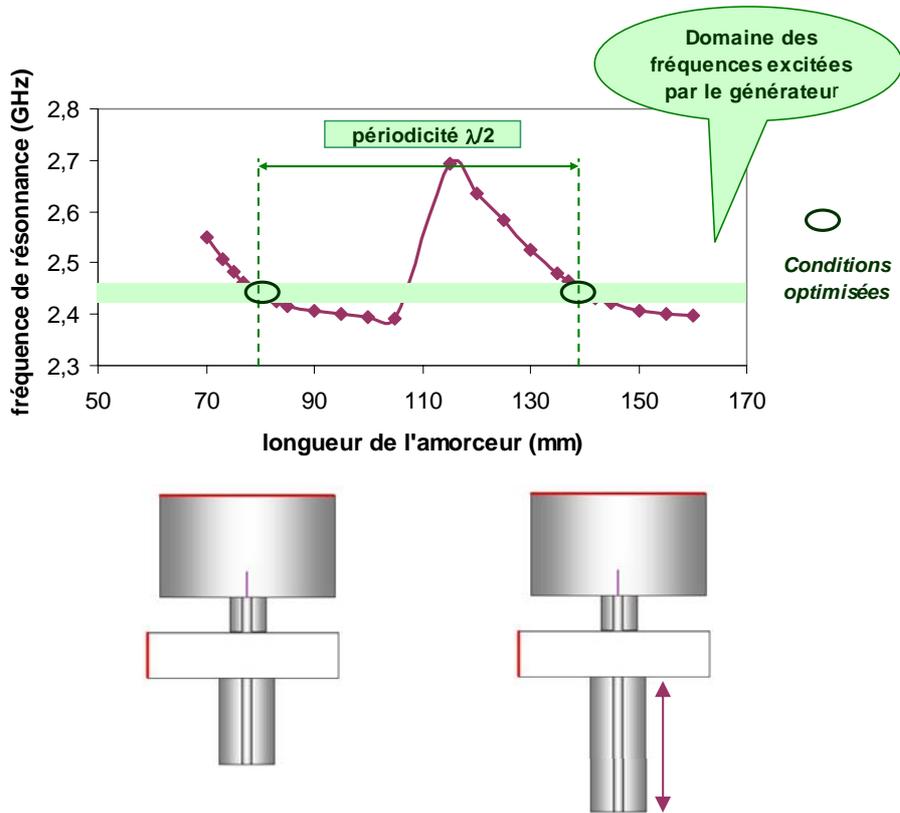


Figure 2-22 : Influence de la longueur de l'amorceur sur la réponse en fréquence de la torche

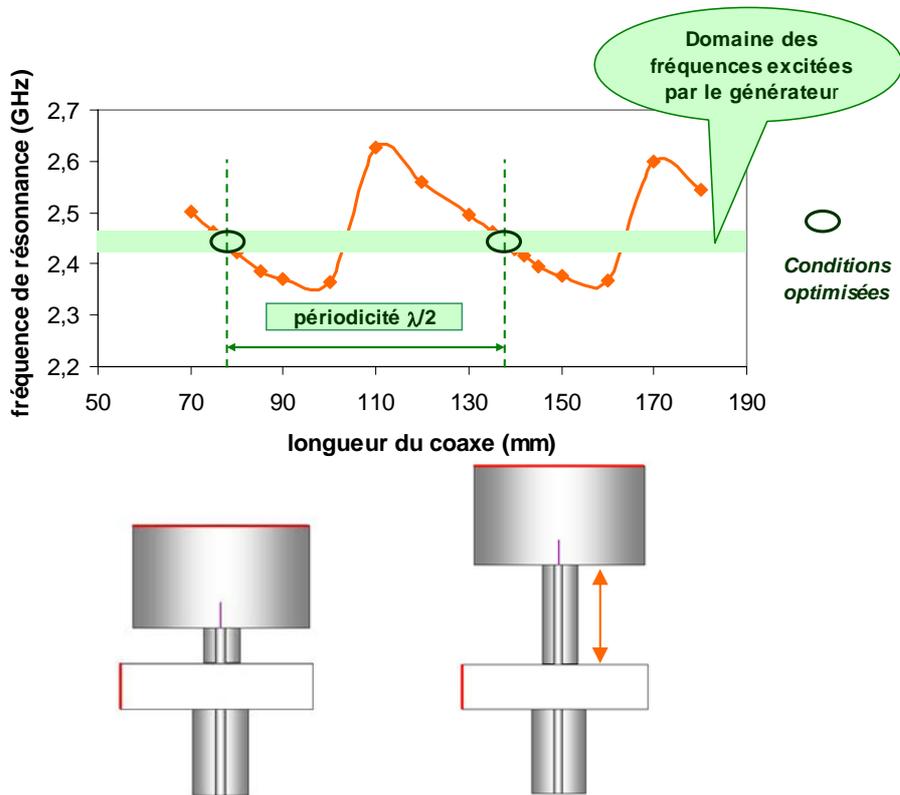


Figure 2-23 : Influence de la longueur du coaxial sur la réponse en fréquence de la torche

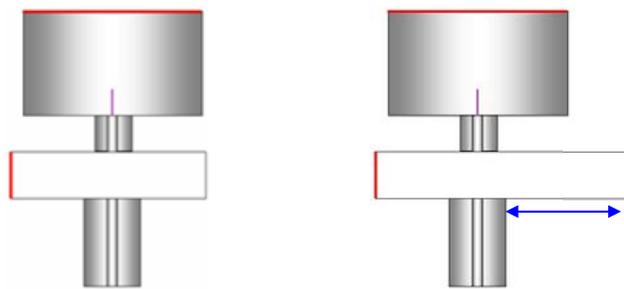
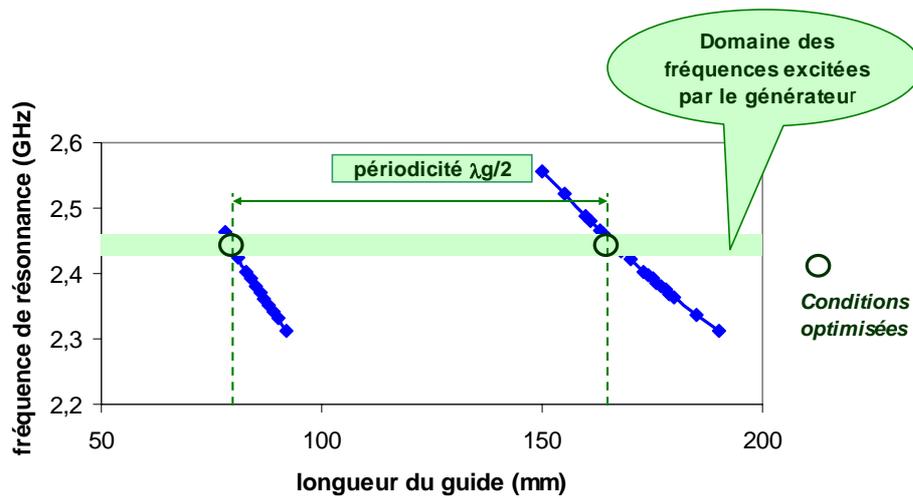


Figure 2-24 : Influence de la longueur du guide sur la réponse en fréquence de la torche

3.2.2. Modélisation électromagnétique du plasma

Dans toute la partie précédente, les calculs ont été réalisés pour un plasma cylindrique de fréquence d'oscillation (donc de densité électronique) constante. Or des analyses spectroscopiques montrent l'existence d'un gradient de densité électronique. Il est donc nécessaire d'affiner la définition du plasma afin de pouvoir par la suite calculer la puissance absorbée par le plasma.

3.2.2.1. Modification de la géométrie et des paramètres plasma

Le gradient de densité électronique choisi pour définir le plasma est déterminé à partir des travaux de Jonkers et al.¹⁶² réalisés sur un plasma d'argon généré par la torche à injection axiale (Figure 2-25). Etant donné que les valeurs de densité électronique sont uniquement calculées (par dispersion Thomson) pour une hauteur allant jusqu'à 9 mm au dessus de la buse, les valeurs suivantes sont extrapolées à l'aide des mesures par spectroscopie d'émission optique effectuées au cours de cette thèse : la valeur mesurée à 5 mm au dessus de la buse est recalée par rapport aux travaux de Jonkers et al.¹⁶²

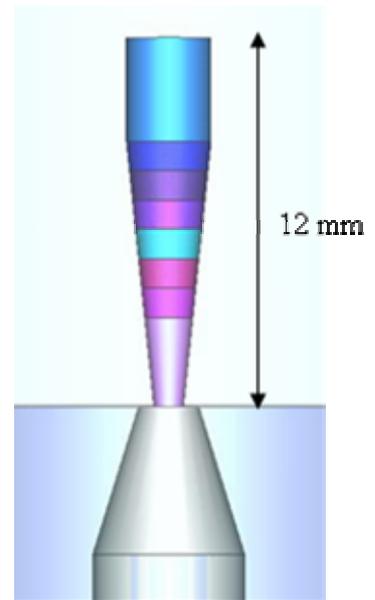
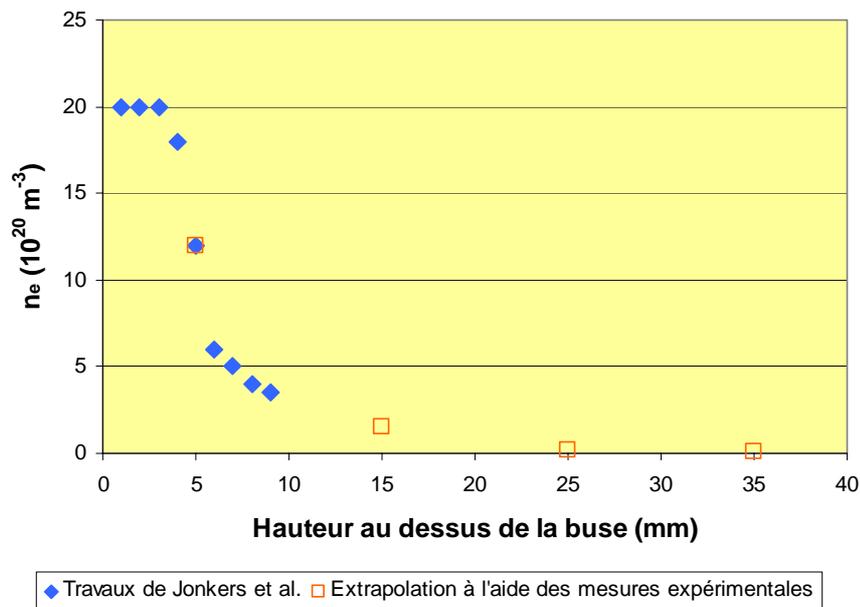


Figure 2-25 : Gradient de densité électronique utilisé pour la modélisation du plasma¹⁶²

La forme du plasma est également modifiée de manière à induire au sein du modèle la notion de dard (zone très dense et fine) et de panache (zone plus large).

3.2.2.2. Résultats

Il s'agit ici de mieux comprendre le rôle des paramètres plasma (densité électronique, fréquence de collisions) vis-à-vis du transfert de puissance au plasma.

A la fréquence de résonance de la structure excitée par le magnétron, les résultats relatifs à la modélisation de la densité de puissance absorbée par le plasma ainsi décrit, sont représentés sur la Figure 2-26a. Le plasma présente un gradient de puissance absorbée qui n'est pas tout à fait corrélé au gradient de densité électronique : à la base du jet plasma le maximum de densité puissance ne correspond pas à la zone où la densité électronique est la plus élevée. Etant donné que la puissance est absorbée par les électrons, il devrait y avoir un meilleur accord entre la densité de puissance et la densité électronique.

En modifiant légèrement la fréquence de collisions électrons - neutres ν (Figure 2-26b), ou la densité électronique (donc la fréquence plasma électronique) par rapport aux valeurs de référence, la corrélation entre la densité électronique et la puissance absorbée semble meilleure, comme le montre le Graphe 2-24 : les courbes représentatives de la densité électronique et de la densité de puissance ont une allure similaire

et indiquent l'existence d'un gradient de densité de puissance absorbé proche de celui de la densité électronique.

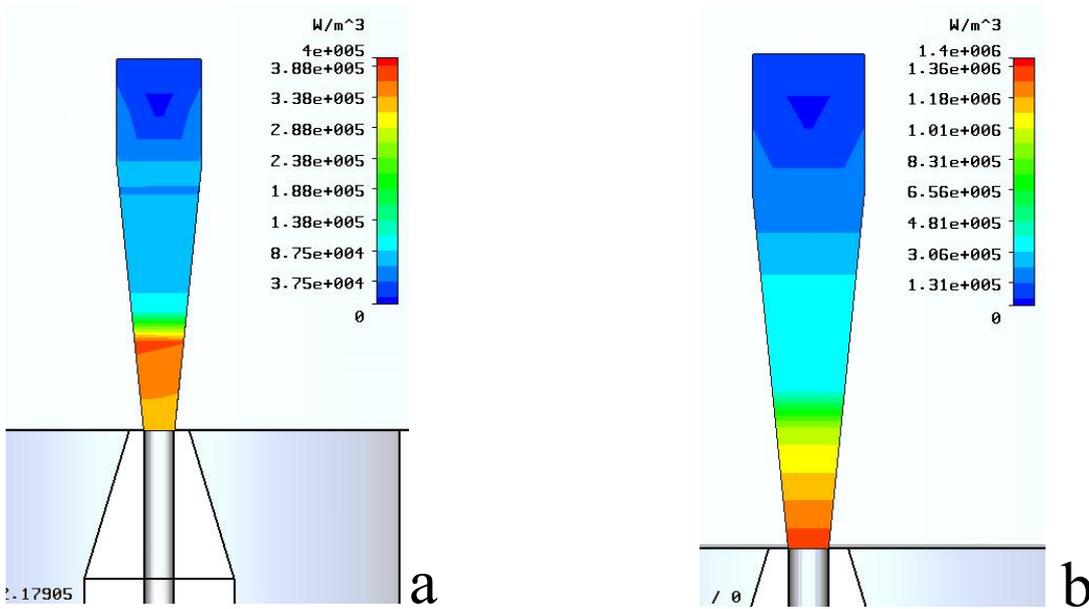
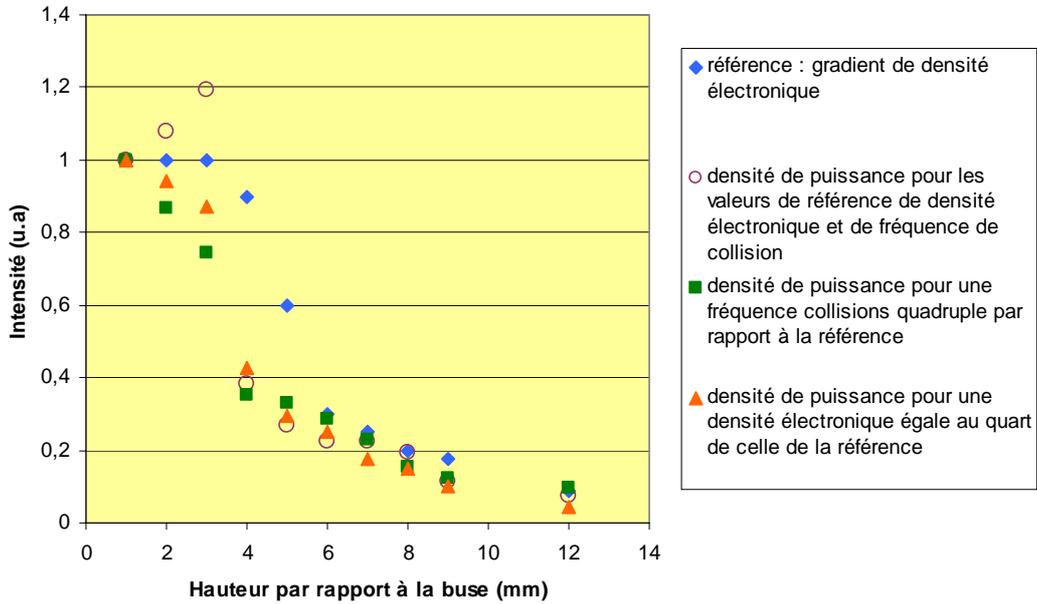


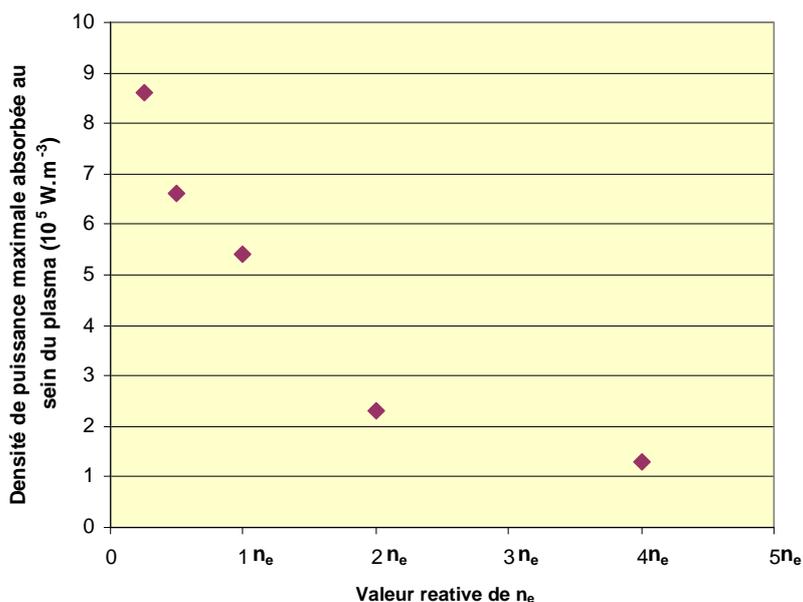
Figure 2-26 : Puissance absorbée au sein du plasma pour différentes fréquences de collisions ν . $\nu = 10^{10} \text{ s}^{-1}$ (a), $\nu = 4.10^{10} \text{ s}^{-1}$ (b).



Graph 2-24 : Comparaison entre le gradient de densité électronique et le gradient de densité de puissance absorbée pour différentes valeurs de densité électronique et de fréquence de collision. La valeur de référence pour la fréquence de collisions électron-neutre est de 10^{10} s^{-1}

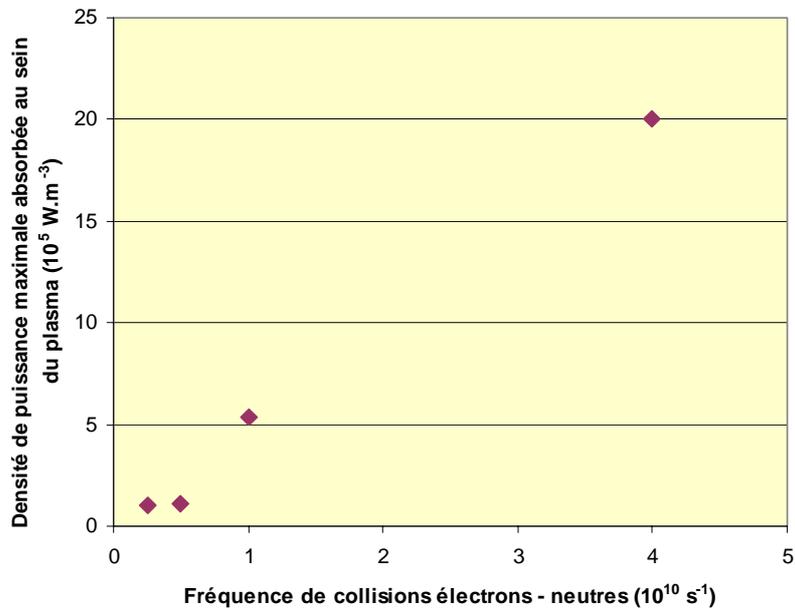
D'après le Graphe 2-25, le transfert de puissance au plasma est d'autant plus grand que la densité électronique est faible. Vu que la densité électronique est induite par la puissance de travail micro-onde, ce résultat laisserait supposer une meilleure efficacité de la torche à faible puissance puisque le transfert de puissance semble meilleur.

A noter cependant que dans ce cas, la modélisation ne tient pas compte du fait que la forme du plasma change en fonction de la variation de puissance : le plasma est d'autant plus étendu que la puissance de travail est grande. Il semblerait donc pertinent d'inclure ce comportement dans le modèle afin d'améliorer ces résultats.



Graph 2-25 : Influence de la variation de la densité électronique sur la valeur de la densité de puissance absorbée.

D'autre part, le Graphe 2-26 montre que l'intensification de la fréquence de collisions entraîne une augmentation de la puissance absorbée par le plasma. En effet, la hausse de la fréquence de collisions résulte d'une plus grande énergie des électrons, ce qui va dans le sens d'une plus grande puissance absorbée par le plasma.



Graphe 2-26 : Influence de la variation de la fréquence de collisions électrons - neutres sur la valeur de la densité de puissance absorbée.

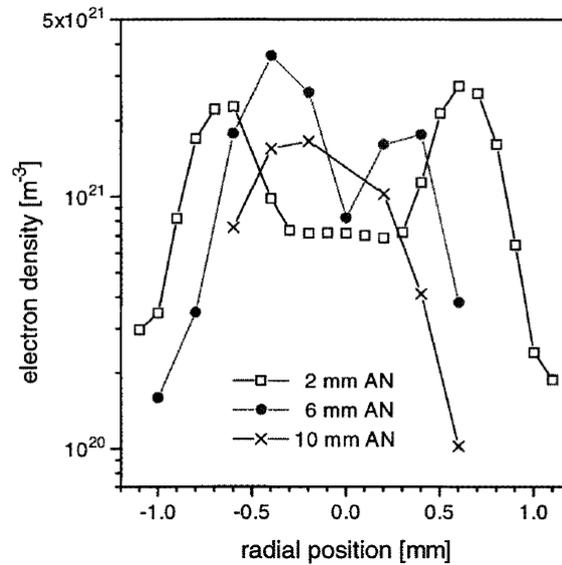
3.3. Bilan

Cette étude de modélisation par le code de calcul CST Microwave Studio ® permet de mieux appréhender le comportement électromagnétique de la torche. Le rôle des paramètres géométriques (longueur du guide, de l'amorçeur et du coaxe) sur la réponse en fréquence de la structure ainsi que sur le taux de puissance transféré est mis en évidence. Il est également possible de visualiser le mode de propagation du champ électromagnétique excité par le magnétron.

Tout cela conduit à la détermination de conditions géométriques optimales qui assurent un transfert de puissance maximum à la structure, pour une fréquence appartenant à la gamme délivrée par le générateur. Ces conditions ne sont pas uniques, elles reviennent périodiquement : tous les $\lambda/2$ ou $\lambda_g/2$ selon la nature du paramètre géométrique qui varie (respectivement l'amorçeur ou la ligne coaxiale et le guide).

Cependant cette modélisation a des limites : le comportement électromagnétique de la torche est très sensible à tout élément métallique qui l'entoure. Ainsi pour concevoir et optimiser une structure de façon fiable, il est nécessaire de modéliser avec précision son environnement extérieur.

D'autre part, il est possible de visualiser la répartition de la densité de puissance absorbée par le plasma. Cette étape nécessite des données expérimentales de densités électroniques, des valeurs de fréquences de collisions provenant éventuellement d'autres modèles. Dans le cas présent, la description du plasma tient compte du gradient de densité électronique dans l'axe du jet plasma. Il reste maintenant à affiner cette description en tenant compte du gradient radial de densité électronique mis en évidence par les travaux de Jonkers et al. (Graphe 2-27).



Grphe 2-27 : Gradient de densité électronique observé pour un plasma d'argon généré par la TIA¹⁹⁴

La modélisation électromagnétique du plasma reste un problème complexe, les propriétés du plasma (écoulement, longueur, rayon, densité d'espèces...) étant particulièrement sensibles à la variation des paramètres expérimentaux : par exemple la modification de la puissance micro-onde ou du débit induit un changement au niveau du volume plasma, de sa vitesse d'écoulement, de sa densité électronique. Ce couplage étroit entre propriétés du plasma et conditions opératoires complique les phénomènes, et rend leur compréhension et leur modélisation particulièrement difficile.

4. Les améliorations de la structure

Cette partie présente les résultats d'une étude préliminaire concernant les améliorations éventuelles à apporter sur la torche plasma micro-onde, notamment au niveau de l'amorçage et de l'injection du gaz de gainage.

4.1. Amorçage autonome de la décharge

Actuellement, la décharge s'amorce manuellement à l'aide d'une tige métallique. L'industrialisation future du procédé passe obligatoirement par un amorçage autonome de la décharge. Cela est possible en utilisant une cavité résonante (cf. chapitre 1, paragraphe 2.3.1.).

4.1.1. Cahier des charges

La conception de cette cavité résonante est réalisée à l'aide du code de calcul électromagnétique CST Microwave Studio ® (cf chapitre 2, paragraphe 3.1.). Le cahier des charges est le suivant : la cavité doit être facile à usiner et doit résonner à 2.45 GHz à vide, puisque son rôle est d'initier la décharge et non de l'entretenir.

Le choix s'oriente donc sur une structure comprenant une cavité cylindrique inspirée des travaux de Beava et al.¹⁶³, traversée par un tube de quartz à l'intérieur duquel circule le gaz plasmagène. Le tout est surmonté d'un guide rectangulaire assurant le guidage des ondes depuis le magnétron vers la cavité : à l'interface entre le guide et la cavité se trouve un iris qui permet un meilleur couplage du champ électromagnétique. Cette structure est représentée sur la Figure 2-27 : le plasma initié dans la cavité cylindrique se propagerait ensuite à l'intérieur du tube de quartz sous l'influence du flux de gaz dont la vitesse doit être suffisamment élevée pour permettre au plasma de déboucher à l'extérieur de la structure et être utilisé pour le traitement d'échantillons. Dans ce cas là, contrairement à la torche à injection axiale la structure envisagée serait semi métallique.

Les dimensions de départ sont déterminées à partir du Graphe 2-28 qui établit la relation entre la géométrie d'une cavité cylindrique et ses modes de résonance. Le but est de sélectionner un mode simple E (ou TM) éloigné de tout mode parasite, afin qu'un maximum de champ électrique se propage à l'intérieur du quartz.

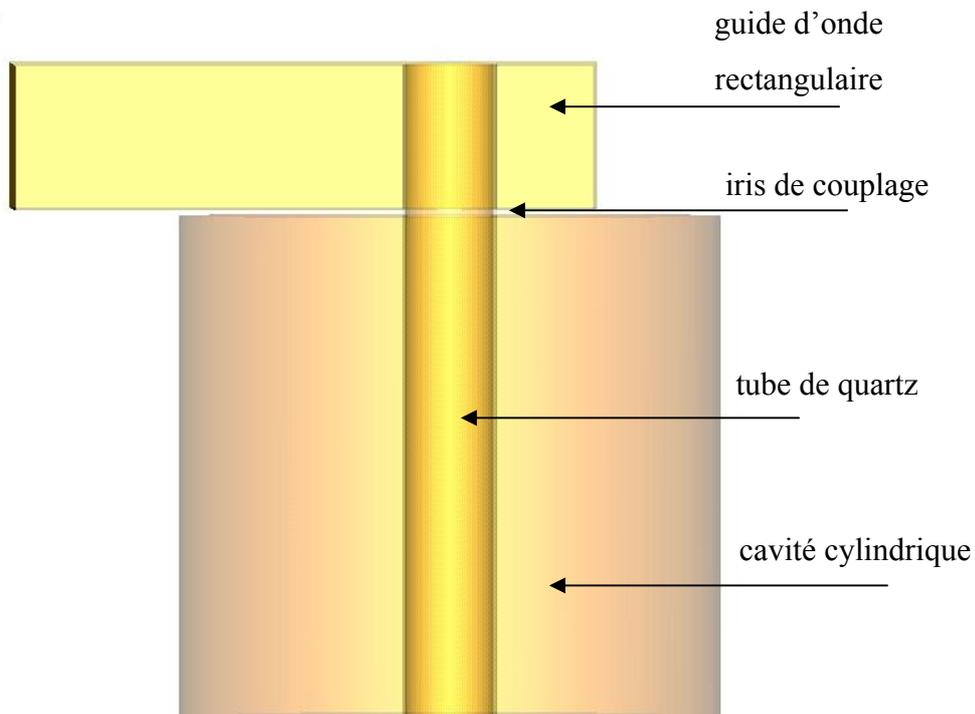
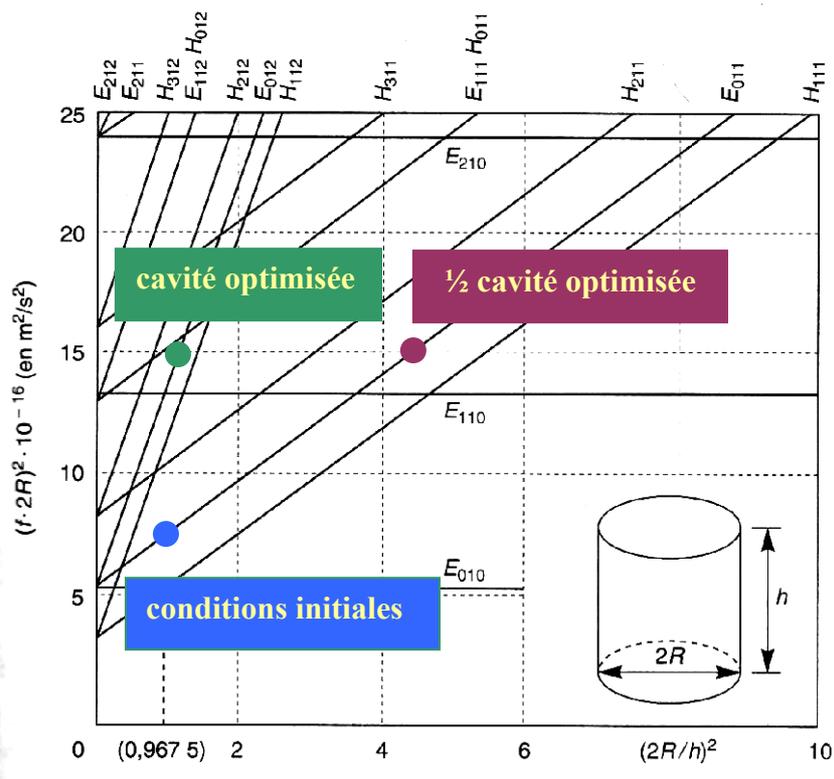


Figure 2-27 : Schéma de la structure comportant la cavité cylindrique



Graphe 2-28 : Fréquences et modes de résonance des cavités cylindriques modélisées

Déroulement du calcul

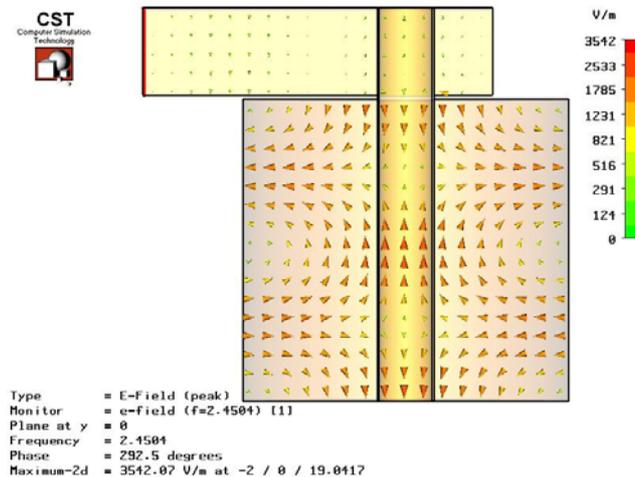
A partir des conditions de départ, il s'agit d'ajuster les paramètres géométriques de la cavité (diamètre et longueur de la cavité) de manière à obtenir une réponse en fréquence satisfaisante c'est-à-dire un pic de résonance de la cavité centré sur 2.45 GHz correspondant à un maximum de puissance transférée à la structure.

4.1.2. Résultats

Cette phase d'optimisation aboutit à une cavité qui résonne à 2.45 GHz, fréquence à laquelle le champ électromagnétique se propage selon un mode E_{012} , comme le montre les Figure 2-28a et Figure 2-28b. Contrairement au champ électrique, le champ magnétique n'a pas de composante selon la longueur de la cavité. Le champ électrique présente deux lobes selon la longueur de la cavité (Figure 2-28d et Figure 2-28e). Le couplage entre le guide et la cavité se fait correctement (Figure 2-28c).

Ce mode de résonance se retrouve sur le Graphe 2-28. Cependant cette zone présente d'autres modes proches susceptibles de parasiter l'accord de la cavité, notamment le mode TE_{112} .

La simulation confirme cette présence de modes proches puisque la réponse en fréquence de la cavité (Graphe 2-29) met en évidence la présence de deux modes susceptibles d'être excités par le générateur micro-onde : les pics de résonance apparaissent aux fréquences de 2.45 et 2.47 GHz.



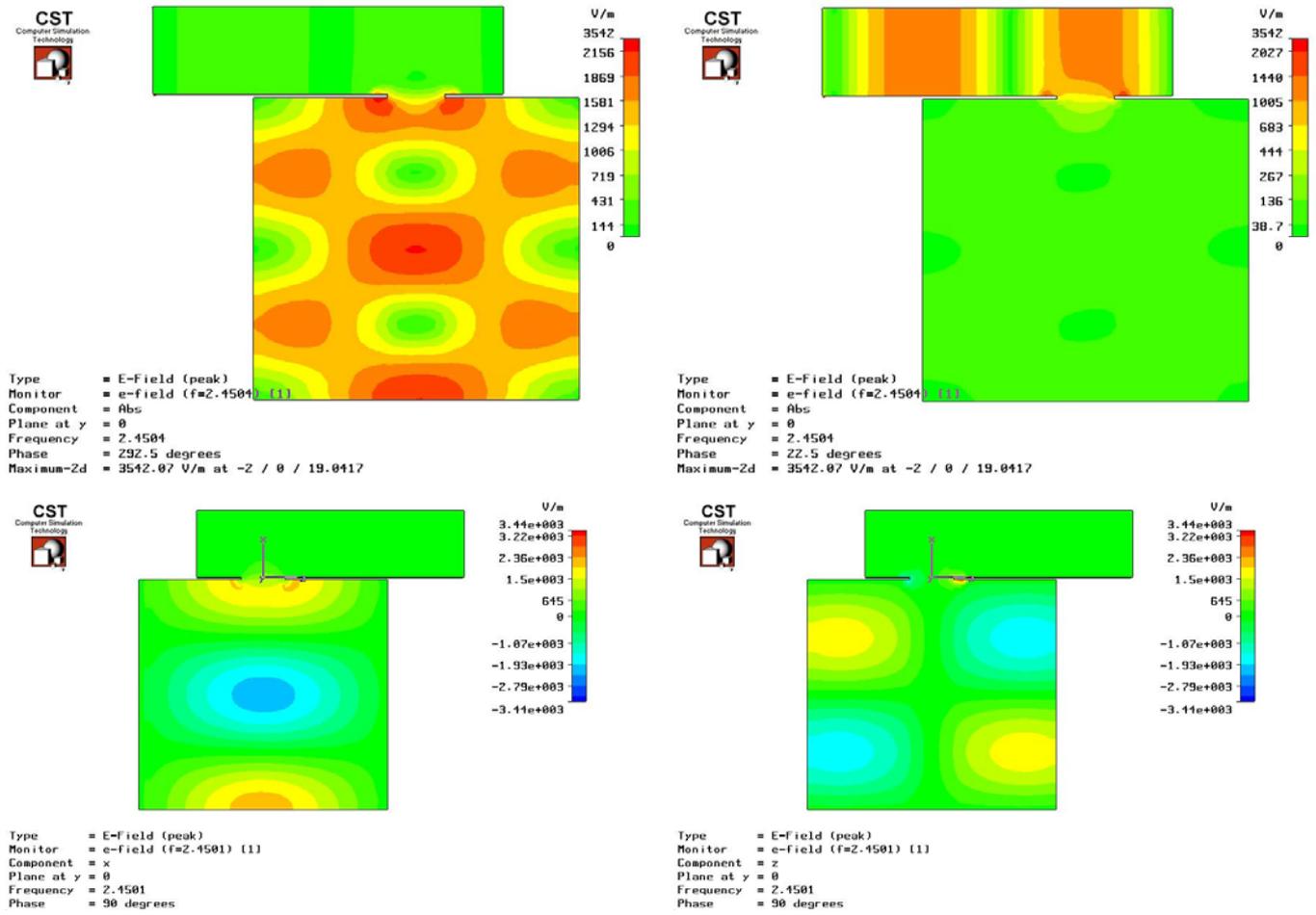


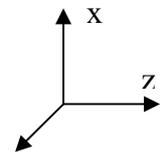
Figure 2-28 : Représentation de la répartition du champ électrique au sein de la structure à 2.45 GHz, Mode E_{012}

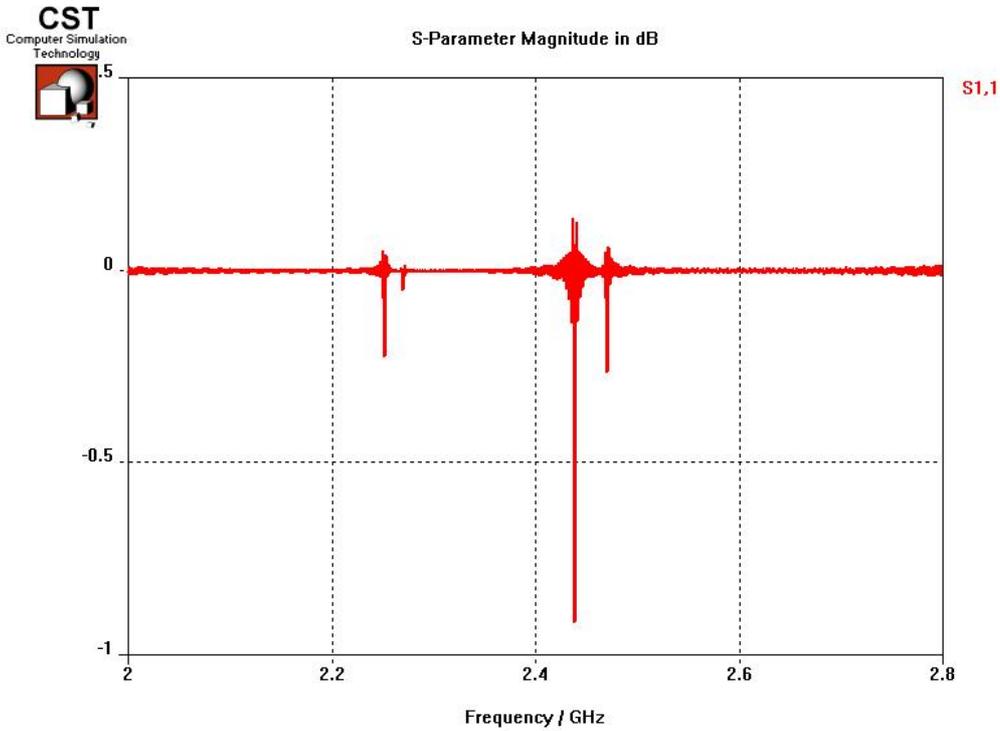
a : représentation vectorielle

b et c : représentation en valeur absolue pour des valeurs de phase différentes

d : représentation de la composante E_x

e : représentation de la composante E_z



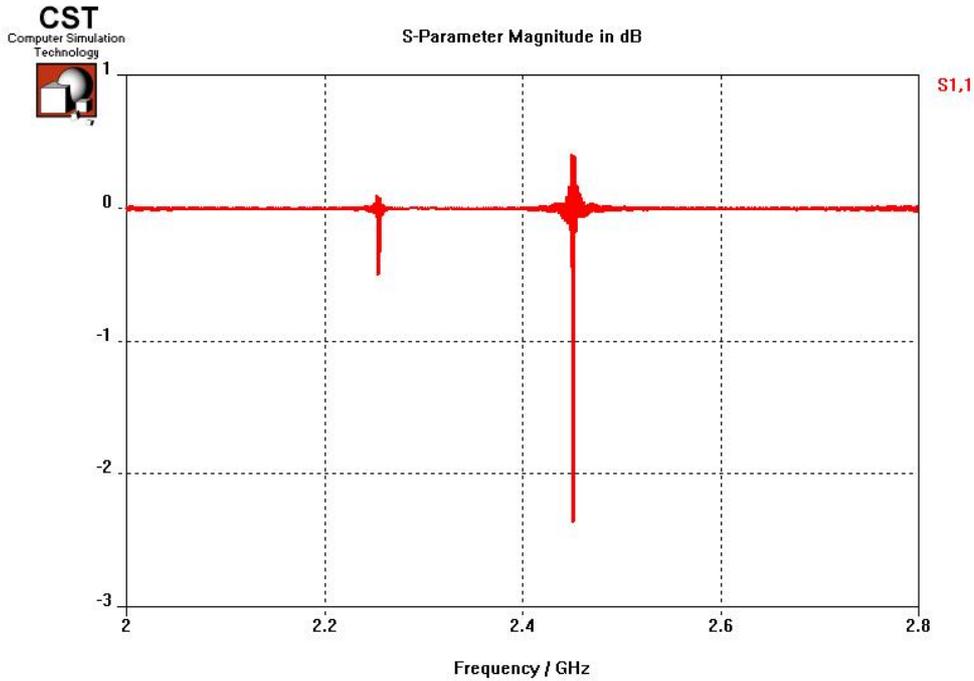


Graph 2-29 : Réponse en fréquence de la cavité optimisée (fonction de transfert S)

Un moyen de s'affranchir de ces modes parasites est d'optimiser à nouveau la géométrie de la cavité de manière à la situer dans une zone plus isolée du Graph 2-29.

Il est facile de remarquer que le mode TM_{012} présente une périodicité du champ électrique selon la longueur de la cavité. Il est donc possible de penser que les pics de résonance de la cavité demeureront inchangés si la longueur de la cavité est diminuée de moitié. Ces nouvelles dimensions permettent de positionner la cavité dans une zone simplifiée du Graph 2-29 où intervient essentiellement le mode TM_{011} .

Les calculs réalisés sur cette demi cavité montrent qu'elle reste résonante à 2.45 GHz malgré le changement de longueur (Graph 2-30). De plus, le pic parasite aux alentours de 2.47 GHz a disparu. La propagation du mode TM_{011} est confirmée par la simulation à la fréquence 2.45 GHz (Figure 2-29). Cette fois ci, le champ électrique ne présente plus qu'un lobe selon la longueur de la cavité.



Graphe 2-30 : Réponse en fréquence de la demi cavité

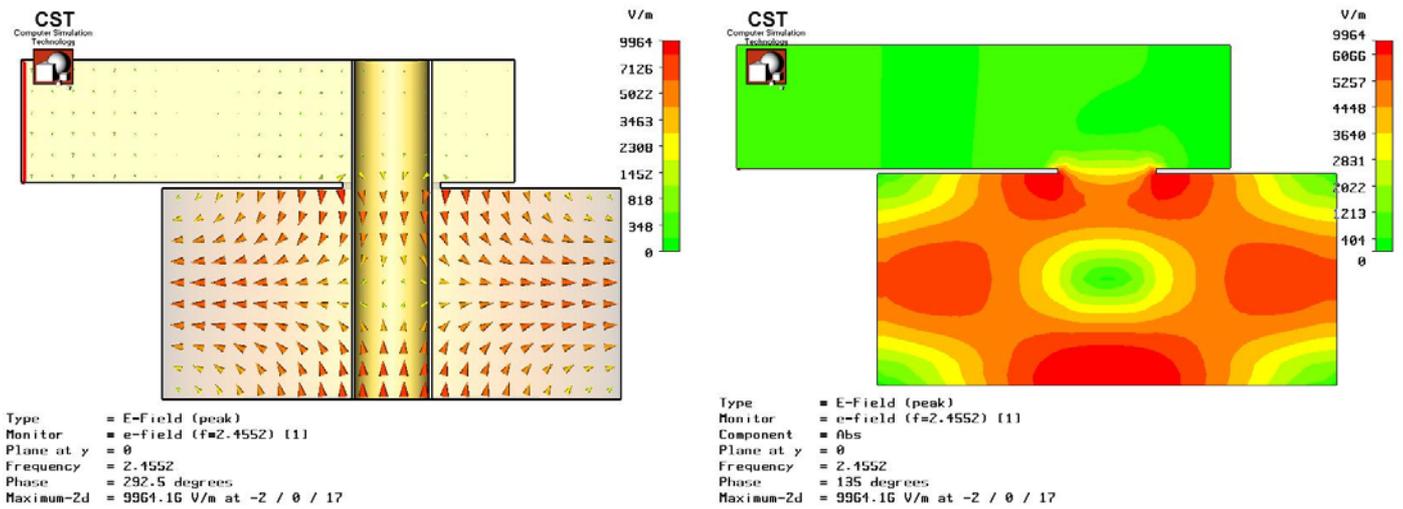


Figure 2-29 : Représentation de la répartition du champ électrique au sein de la structure à 2.45 GHz. Mode E_{011}

a : représentation vectorielle

b et c : représentation en valeur absolue pour des valeurs de phase différentes

Rôle de l'iris

La taille de l'iris joue un rôle déterminant pour le transfert de puissance au système comme l'indique le Tableau 2-4. Cette ouverture facilite le transfert du champ électrique entre le guide d'onde et la cavité. Un diamètre de 17 mm permet un transfert de 88%.

Version provisoire à l'attention des rapporteurs

Tableau 2-4 : Rôle du diamètre de l'iris sur la position du pic de résonance et le transfert de puissance

<i>Diamètre iris (mm)</i>	<i>Fréquence de résonance (GHz)</i>	<i>Puissance transmise (%)</i>
14	2.452	38.97
15	2.452	52.15
16	2.454	85.75
17	2.455	88.09
18	2.456	70.00
20	2.459	23.32

Cette modélisation électromagnétique a permis de concevoir rapidement une cavité cylindrique capable de résonner à vide à 2.45 GHz. Le mode de propagation du champ électrique est le TE₀₁₁. Le couplage entre le guide d'onde et la cavité est favorisé par l'ouverture d'un iris, ce qui se traduit par une amélioration du taux de transfert de puissance à la structure.

4.2. Gainage du plasma

Outre l'amorçage du plasma, l'injection des gaz mérite également d'être approfondie, en particulier l'injection en périphérie. Selon l'application visée, cette gaine de gaz peut remplir diverses fonctions :

- la protection du jet plasma vis-à-vis de l'environnement extérieur,
- le refroidissement du substrat en cours de traitement plasma,
- la stabilisation d'un panache plasma qui vacille,
- l'augmentation du temps de séjour dans le plasma du gaz injecté en périphérie (application en traitement d'effluent gazeux : destruction des NO_x, COV...).

Ces diverses fonctions impliquent des propriétés de gainage différentes : si une injection simple (comme celle dont dispose la torche utilisée dans cette étude) convient tout à fait au refroidissement ou à des applications nécessitant une limitation des interactions avec l'extérieur, une injection en vortex semble mieux adaptée aux cas de la stabilisation du plasma et de l'augmentation du temps de séjour.

Il serait donc intéressant d'étudier plus en détails l'injection en vortex d'un gaz périphérique afin de permettre notamment la stabilisation d'un plasma généré par un mélange argon – oxygène.

Le but de l'étude présentée ici est d'étudier la conception d'un injecteur de gaz capable de générer une gaine en vortex. Pour ce faire, une phase de modélisation visant à comparer diverses géométries

d'injection est menée à l'aide du logiciel Stardesign™ commercialisé par Adapco. Les résultats de cette étude sont ensuite appliqués à la réalisation d'une maquette.

4.2.1. Modélisation des écoulements de gaz

Il s'agit d'une approche très simplifiée puisqu'elle ne prend pas en compte la thermique : elle modélise uniquement l'écoulement d'un gaz froid dans la structure modélisée. Le but est de visualiser les trajectoires des gaz injectés à froid afin de pouvoir concevoir un module d'injection de gaz de gainage.

Définition du domaine de calcul

Trois géométries envisagées pour l'injection périphérique : une injection simple verticale, une injection tangentielle et une injection tangentielle inclinée. Le gaz est injecté au centre et en périphérie à un débit de 10 slm. Les entrées de gaz sont représentées en rouge et la sortie en vert (Figure 2-30) : cette dernière est définie de manière à ce que la totalité de gaz entrant dans le domaine de calcul sorte.

Le maillage est mixte : il est composé d'un mélange de cellules cubiques et tétraédriques (Figure 2-31).

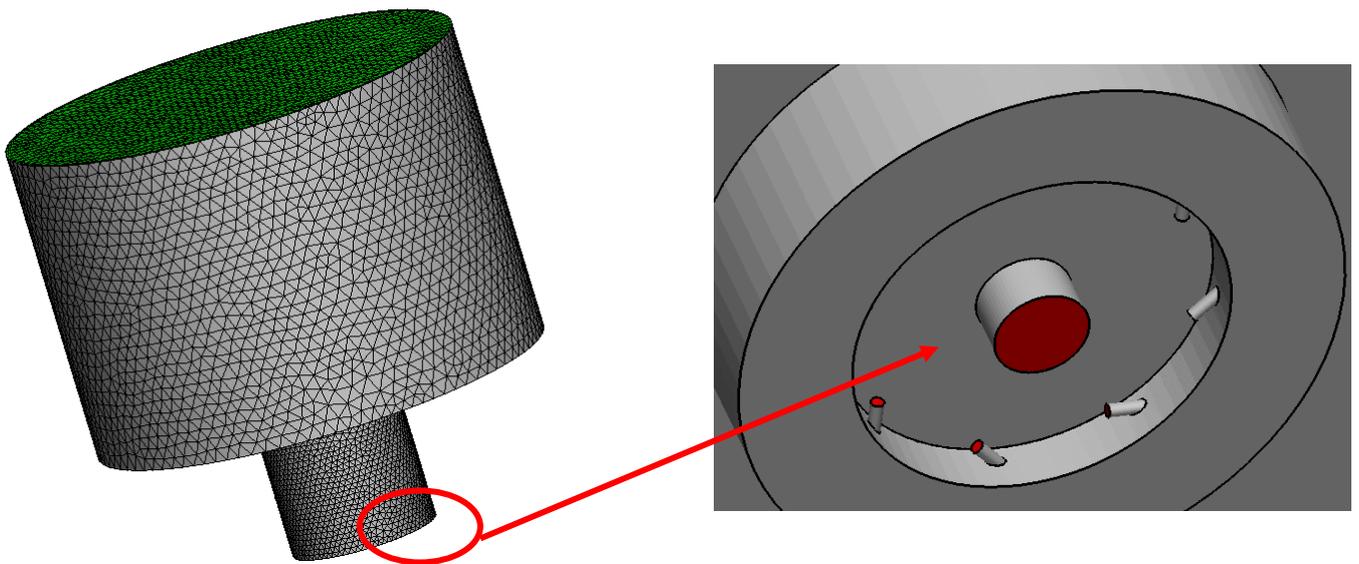


Figure 2-30 : Définition du domaine de calcul : cas d'une injection tangentielle

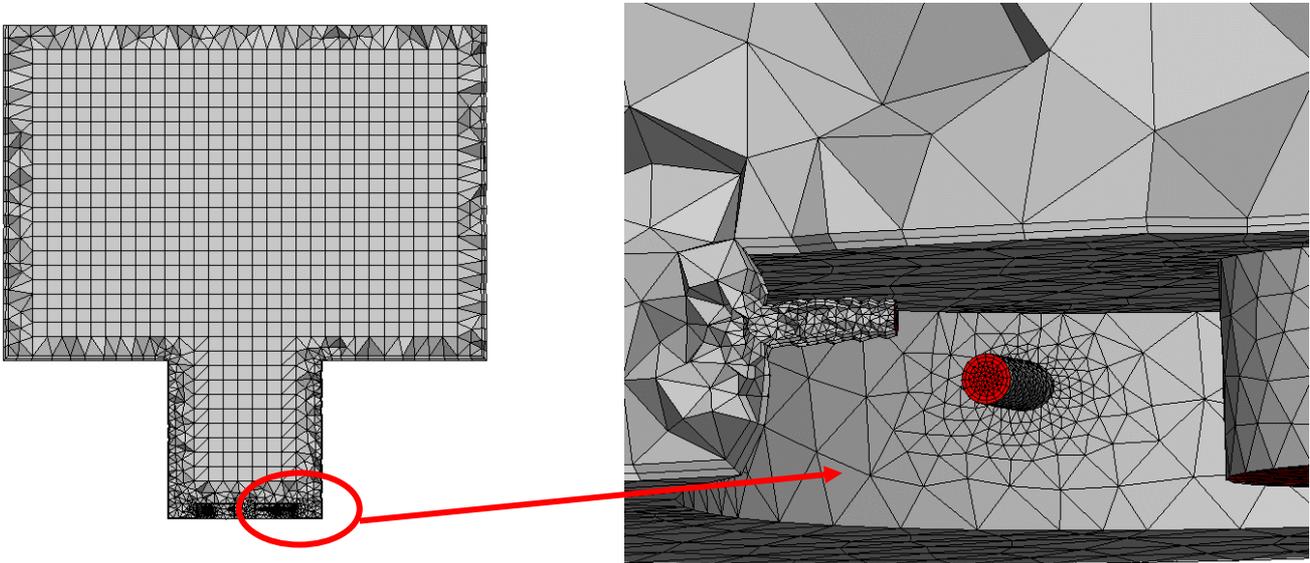


Figure 2-31 : Représentation du maillage

Résultats

A partir des équations de mécanique des fluides, le logiciel fournit en sortie des représentations vectorielles en coupe de la vitesse du gaz dans la totalité du domaine de calcul. La Figure 2-32 permet de visualiser la trajectoire et la vitesse du gaz en entrée de domaine dans le cas d'une injection périphérique tangente.

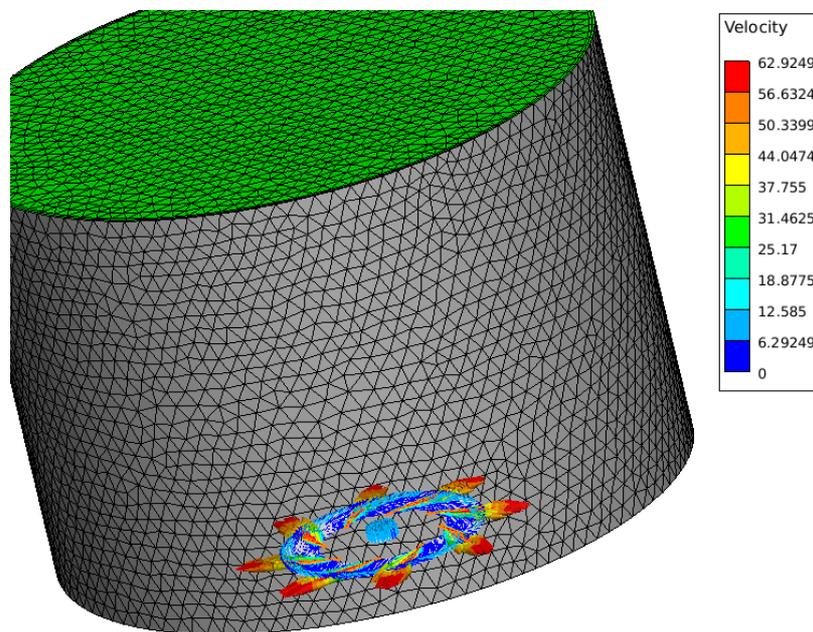


Figure 2-32 : Exemple de résultat fourni par le logiciel (représentation vectorielle de la vitesse selon une coupe en z du domaine, dans le cas d'une injection tangentielle)

Les Figure 2-33, Figure 2-34 et Figure 2-35 illustrent les vitesses et trajectoires de gaz à 2 mm et 40 mm de l'entrée du domaine pour chacune des géométries. Il n'y a pas de réelle différence concernant la vitesse d'écoulement entre l'injection tangentielle et tangentielle inclinée : la trajectoire des gaz est en forme de vortex, un peu plus allongée dans le cas de l'injection inclinée. En revanche, quelle que soit la hauteur d'observation, dans le cas des injections tangentielles, la vitesse est systématiquement beaucoup plus faible que pour une injection simple : en effet, la distance parcourue par un gaz injecté tangentiellement pour atteindre une hauteur donnée est beaucoup plus grande que pour un gaz injecté verticalement. Au bout de 2 mm, le gaz injecté tangentiellement a déjà perdu 10 % de sa vitesse, alors qu'il faut 40 mm au gaz injecté verticalement pour connaître le même amortissement. Il en résulte que l'effet de gainage se propage sur une plus longue distance dans le cas d'une injection simple.

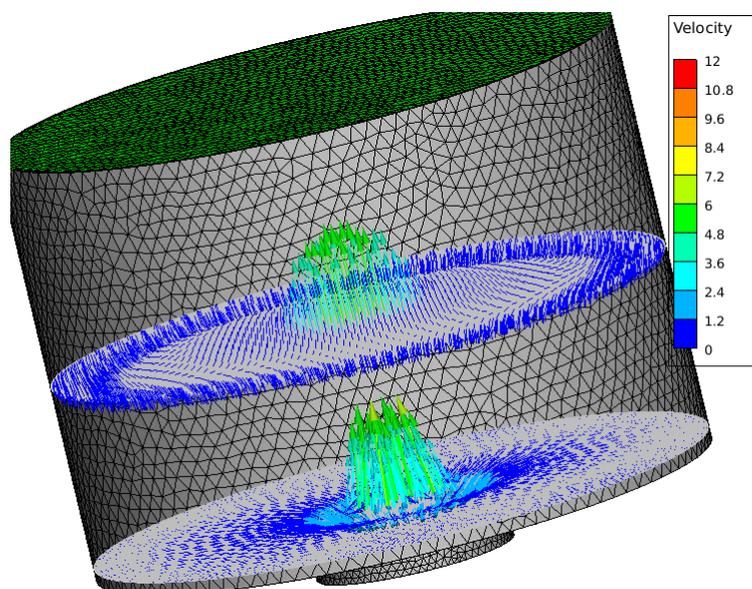


Figure 2-33 : Représentation vectorielle de la vitesse selon une coupe en $z = 2$ mm et $z = 40$ mm du domaine, dans le cas d'une injection verticale

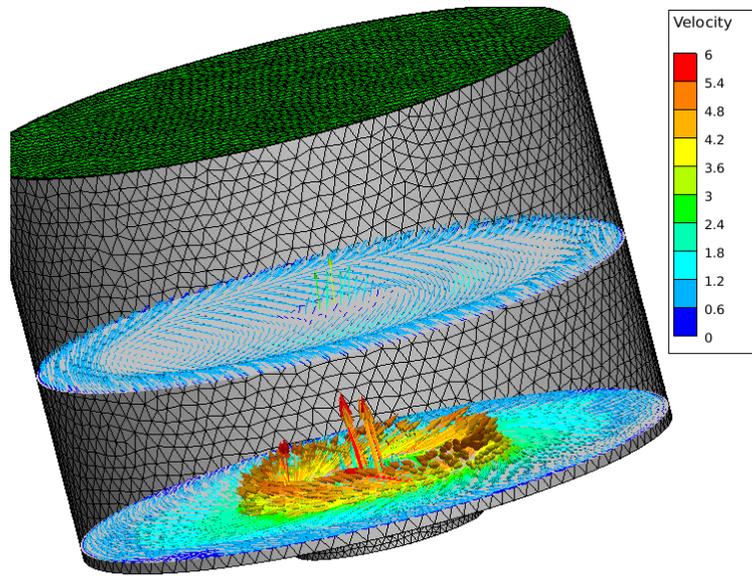


Figure 2-34 : Représentation vectorielle de la vitesse selon une coupe en $z = 2 \text{ mm}$ et $z = 40 \text{ mm}$ du domaine, dans le cas d'une injection tangentielle

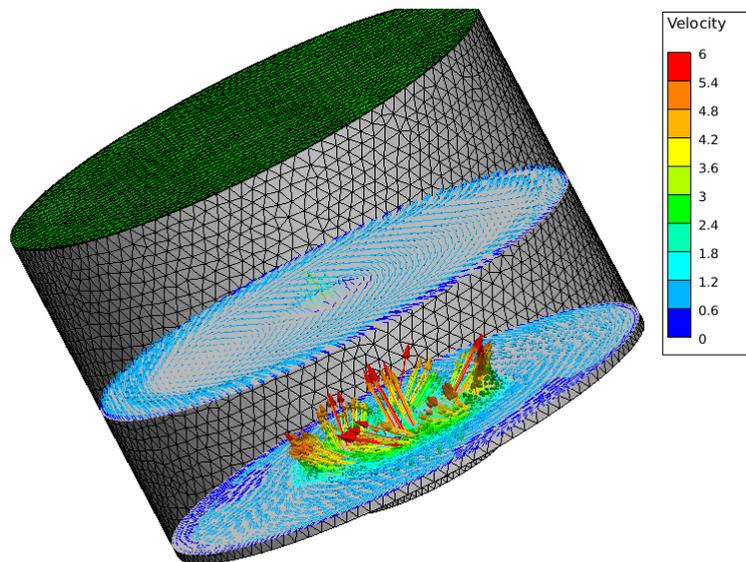


Figure 2-35 : Représentation vectorielle de la vitesse selon une coupe en $z = 2 \text{ mm}$ et $z = 40 \text{ mm}$ du domaine, dans le cas d'une injection tangentielle inclinée

Il faut également noter que dans le cas d'une injection verticale, les flux périphérique et central sont confondus au bout de 2 mm alors qu'il est encore possible de les distinguer avec une injection tangentielle. Ce résultat est en accord avec l'engouffrement du gaz de gainage (injecté verticalement) observé par spectroscopie d'émission optique. Il semble donc que le gainage réalisé par l'injection en vortex soit plus efficace pour isoler le flux central et limiter les interactions. En revanche, étant donné

qu'il s'amortit beaucoup plus rapidement, il pourra s'avérer nécessaire d'augmenter le débit d'injection en périphérie (ou de diminuer le diamètre des injecteur) afin d'allonger la gaine en vortex.

Enfin, il ne faut pas oublier que ces résultats ne constituent qu'une basique approche préliminaire puisque l'aspect thermique n'est pas pris en compte. Pour modéliser l'écoulement plasma, il faudrait mener une étude beaucoup plus complexe et approfondie.

4.2.2. Réalisation de la maquette

Une maquette (Figure 2-36) est réalisée de manière à étudier les trois types d'injection modélisés. Elle prévoit trois entrées d'injection : deux entrées verticales au centre (représentées en bleu et jaune sur la Figure 2-36a) et une en périphérie (en vert). La pièce servant à l'injection en périphérie est une couronne amovible dont la géométrie dépend du type d'injection souhaitée : verticale, tangente ou tangente inclinée (Figure 2-36b, c, d).

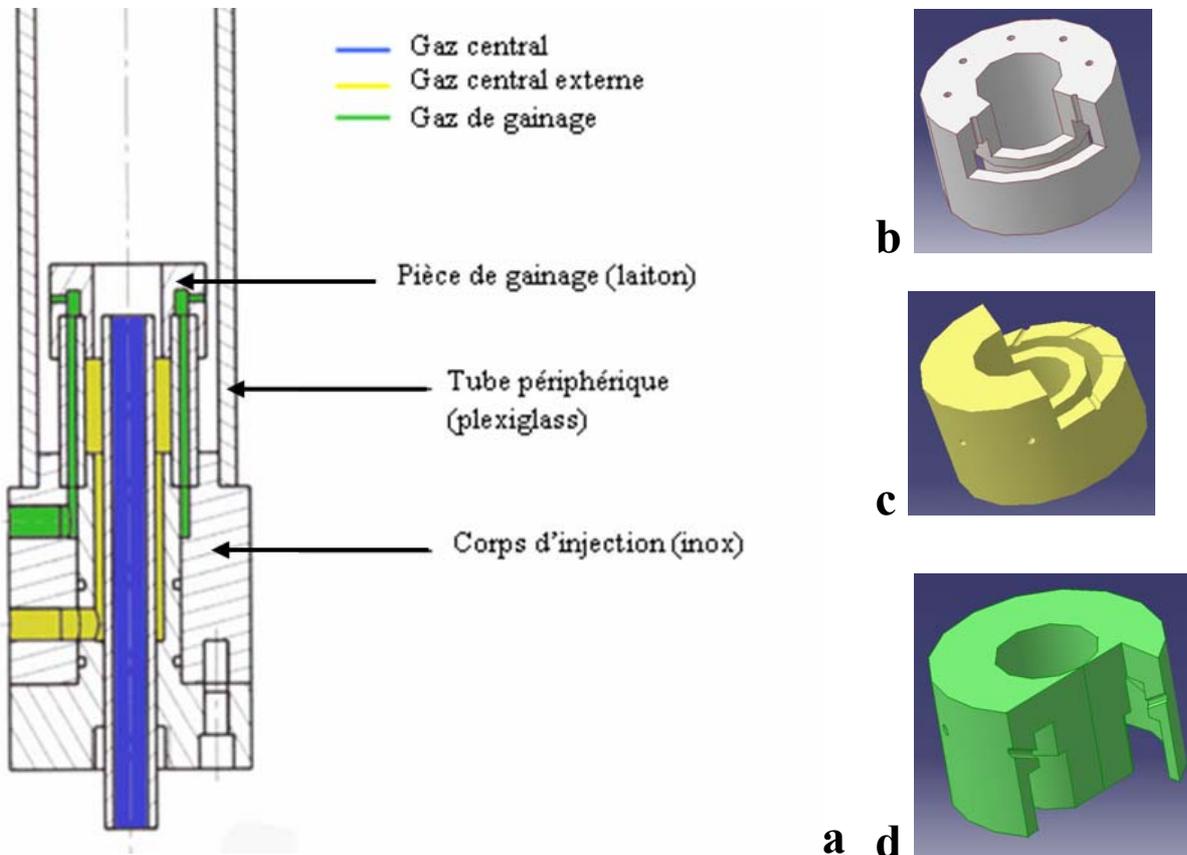


Figure 2-36 : Représentation de la maquette.

a : Schéma en coupe de la maquette

b : pièce de gainage pour une injection verticale

c : pièce de gainage pour une injection tangentielle

d : pièce de gainage pour une injection tangentielle

Alors que de l'argon est injecté simultanément au centre et en périphérie (lignes bleue et verte) à un débit de 10 slm, une fine poudre blanche est versée au sommet de la maquette et permet de visualiser la trajectoire des gaz. Cette poudre représente en quelques sortes les impuretés de l'atmosphère environnant. Il est ainsi possible d'évaluer la capacité de nettoyage de la zone centrale de la maquette par la gaine gazeuse créée en périphérie.

Le Tableau 2-5 rassemble les résultats observés.

Tableau 2-5 : Observation sur la trajectoire des gaz et l'efficacité d'évacuation de la poudre.

<i>Géométrie de gainage</i>	<i>Observations</i>	<i>Photos</i>
<i>Injection verticale</i>	La poudre est évacuée d'un seul coup par le gaz.	Figure 2-37
<i>Injection tangentielle</i>	La poudre est évacuée dans un tourbillon rapide (d'autant plus rapide que le débit d'argon en périphérie est élevé). La base de ce tourbillon se trouve au niveau des trous percés sur la pièce de gainage. Le vortex est maintenu même à 3 slm d'argon ; il n'est cependant plus suffisamment rapide pour évacuer la poudre.	Figure 2-38
<i>Injection tangentielle inclinée</i>	Mêmes remarques que pour l'injection tangentielle. Seule la forme du vortex diffère : elle est légèrement plus allongée.	Figure 2-39



Figure 2-37 : Trajectoire du gaz injecté verticalement

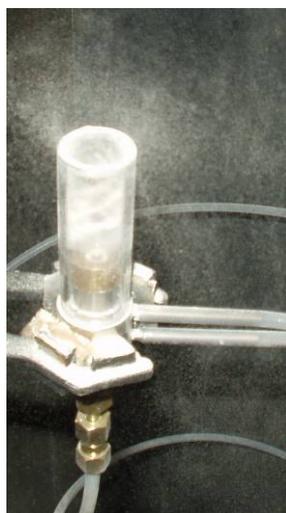


Figure 2-38 : Trajectoire du gaz injecté de façon tangentielle



Figure 2-39 : Trajectoire du gaz injecté de façon tangentielle inclinée

Quelle que soit la géométrie d'injection, il se crée donc une enveloppe gazeuse homogène capable d'évacuer les impuretés et de protéger efficacement la zone centrale de la maquette. Seule la forme de la gaine change : l'écoulement reste vertical dans le cas d'une injection vertical et en vortex avec une

injection tangentielle, le vortex étant plus allongée quand l'injection tangentielle présente un angle d'inclinaison).

De plus, même si la vitesse de gaz est beaucoup plus rapide dans le cas d'une injection verticale, le débit de 10 slm semble suffisant (dans ces conditions dimensionnelles) pour maintenir un vortex sur une hauteur de 5 cm, (valeur supérieure à la taille du jet plasma).

Enfin, il ne faut pas oublier que cette expérience est réalisée avec des gaz froids. Les trajectoires de gaz observées ne sont pas directement extrapolables au cas d'un plasma : la température modifie les vecteurs vitesse et notamment la composante tangentielle.

5. Conclusion

Ce chapitre aboutit via une étude par spectroscopie d'émission optique et des calculs électromagnétiques à une meilleure compréhension de la torche plasma micro-onde fonctionnant à la pression atmosphérique.

La torche génère un plasma d'argon ionisant qui vérifie l'équilibre de Boltzmann pour les niveaux 4p, 5p et au-delà. La température d'excitation est de l'ordre de 7500 K, ce qui est en accord avec les valeurs mentionnées dans les travaux sur la torche à injection axiale (Jonkers et al., Calzada et al.). Ces critères correspondent à un plasma chimiquement très actif. A partir de ces données expérimentales, le plasma peut être modélisé et la densité de puissance qui lui est transférée peut être calculée au moyen d'un code de calcul d'électromagnétisme.

De plus, connaissant le rôle des paramètres géométriques (longueur de la ligne coaxiale, de l'amorceur et du guide) sur l'accord électromagnétique de la structure, des valeurs optimisées de ces paramètres sont déterminées de manière à ce que la transition TE_{10} – TEM se fasse sans création d'onde stationnaire, assurant ainsi un transfert maximal de la puissance.

D'un point de vue plus pratique, il est possible de dégager des conditions optimales de fonctionnement qui favorisent la création d'un maximum de densité d'espèces actives et assurent par conséquent un traitement plasma efficace : un débit de gaz élevé, un positionnement du substrat le plus près possible de la base du jet, une puissance de l'ordre de 600 W favorisent la création d'espèces actives mais conduisent également à un plasma dense et relativement chaud. Ainsi afin d'éviter l'endommagement thermique du substrat, il faut établir un compromis entre réactivité et échauffement du substrat.

Il existe également des moyens de limiter cet échauffement : il est possible de jouer sur le temps de séjour du substrat au contact du plasma (sans pour autant nuire à l'efficacité ou l'homogénéité du traitement) ou alors de gainer le plasma avec de l'oxygène (à condition que l'oxygène ne soit pas néfaste au traitement). En effet l'oxygène étant un gaz moléculaire, il est difficile à ioniser et reste relativement froid : sous l'effet de la turbulence de l'écoulement plasma, il s'engouffre au sein de la flamme et la refroidit.

Enfin, des améliorations de la structure sont envisageables, notamment au niveau de l'amorçage et de l'injection des gaz en périphérie afin d'augmenter l'efficacité de gainage du gaz. Des études préliminaires de conception ont été réalisées, il reste maintenant à les tester en fonctionnement avec un plasma.

Chapitre 3. Torche plasma micro-onde à la pression atmosphérique : application à la préparation de surfaces métalliques

A partir des conditions opératoires établies lors du chapitre précédent, il est maintenant possible d'optimiser le fonctionnement de la torche plasma micro-onde pour des applications spécifiques.

L'étude développée ici se focalise sur les potentialités de la torche pour préparer les surfaces métalliques, et plus particulièrement dans deux cas :

- le nettoyage et l'oxydation d'un alliage aluminium avant revêtement peinture pour éviter le dégraissage par solvant et l'anodisation mettant en jeu du chrome VI,
- le nettoyage de substrat TA6V avant soudage, comme relais au décapage chimique.

1. Préparation de surface d'un alliage AU4G avant revêtement peinture

1.1. Contexte de l'étude

Ce travail est mené en collaboration avec l'entreprise Turbomeca¹⁶⁴ (Groupe Snecma, Bordes 64). Il vise à étudier l'aptitude de la torche plasma micro-onde à préparer la surface d'un alliage AU4G avant revêtement peinture.

L'alliage base aluminium AU4G (autrement appelé Al2024) est composé en masse de 3.8 à 4.9 % de cuivre, 1.2 à 1.8 % de magnésium et 0.3 à 0.9 % de manganèse¹⁶⁵. Ce type d'alliage est très utilisé en aéronautique pour ses propriétés de légèreté, son faible coût mais son utilisation dans des atmosphères très agressives nécessite un traitement contre la corrosion.

Actuellement les pièces en AU4G subissent la gamme de traitements suivante :

- un dégraissage par solvant afin d'éliminer les polluants (lubrifiants, huile de coupe, graisse de stockage),
- un décapage chimique pour enlever la couche d'oxyde superficielle,

- une anodisation pour convertir la surface de l'alliage en une couche d'oxyde poreuse (quelques μm) qui facilite l'adhérence de revêtement organique et dont la base (entre 10 et 40 nm) beaucoup plus dense constitue une barrière chimique contre la corrosion. Cette « double » couche d'oxyde est illustrée par la Figure 3-1,
- l'application d'un primaire d'adhésion et d'une couche de finition pour renforcer la protection contre la corrosion.

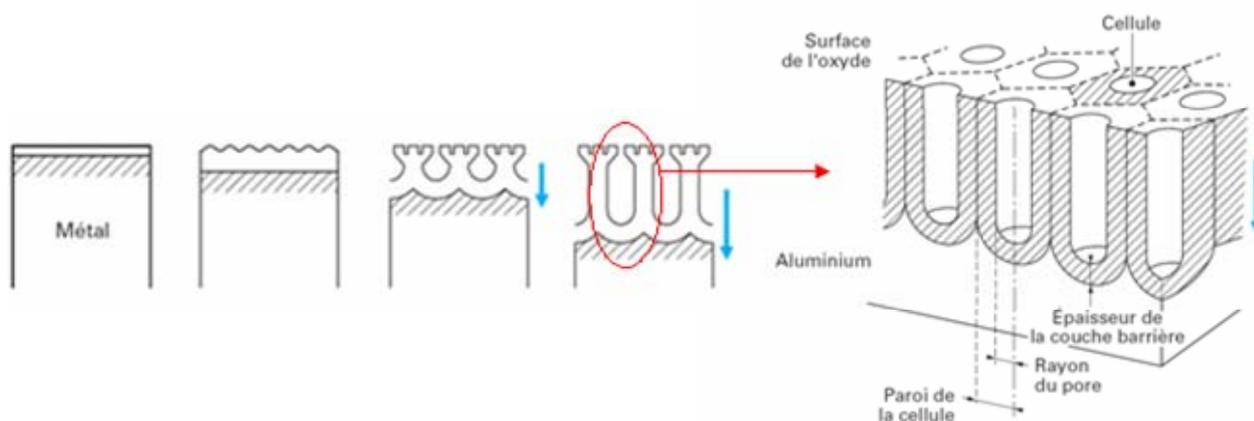


Figure 3-1 : Schéma de la croissance de la couche d'oxyde à la surface de l'aluminium par anodisation¹⁶⁶

Ces différentes étapes de traitements mettent en œuvre des composés nocifs pour la santé et l'environnement : des solvants chlorés en phase vapeur (le trichloréthylène par exemple) pour le dégraissage et le chrome hexavalent pour l'anodisation.

A titre d'exemple, les solvants chlorés tels que le trichloréthylène, le T111, le dichlorométhane, en dépit de leur capacité indéniable à dissoudre les graisses, contribuent à la pollution atmosphérique¹⁶⁷ : pollution photochimique, appauvrissement de la couche d'ozone, effet de serre. Ils sont également toxiques pour la santé humaine¹⁶⁸. De la même manière, le chrome hexavalent est cancérigène.

Afin d'éviter tout risque de santé publique et pour répondre aux normes environnementales de plus en plus strictes^{99, 169}, il est nécessaire de développer des alternatives au dégraissage par solvant chloré et à l'anodisation employant le chrome VI. Quelques-unes de ces solutions potentielles sont mentionnées dans le Tableau 3-1.

C'est dans ce contexte que s'inscrit l'étude présentée ici. L'objectif est double puisqu'il s'agit d'étudier les potentialités de la torche plasma micro-onde fonctionnant à la pression atmosphérique tant pour le dégraissage de l'alliage AU4G (pour éviter l'emploi de solvants chlorés) que pour son oxydation superficielle (en remplacement de l'anodisation chromique).

Tableau 3-1 : Solutions alternatives à l'emploi de solvants chlorés et de chrome hexavalent

<i>Procédés à remplacer</i>	<i>Solutions potentielles</i>
<i>Dégraissage par solvant chloré</i> ⁹⁹	Les lessiviels : bains alcalins (contenant des phosphates, silicates, tensioactifs) qui génèrent des volumes importants à traiter avant rejet.
	Le procédé Cryolin (brevet CEA) : il consiste à projeter des billes de glace sur la surface à nettoyer. Les effets thermiques et mécaniques des billes de glace sont conjugués sans risque d'échauffement du substrat
	L'utilisation d'un « biofluide » : ce fluide contient des agents biologiques non pathogènes avec des tensioactifs. Il est nécessaire de remplacer régulièrement les filtres enzymatiques.
	Le dioxyde de carbone supercritique : pour le nettoyage, le CO ₂ est comprimé à plus de 73 bars et chauffé à plus de 31 °C. Il est ensuite détendu à l'état gazeux et recyclé. C'est un procédé très coûteux.
<i>Anodisation au chrome VI</i> ¹⁷⁰	Le dopage de la couche d'oxyde conduit à un bon comportement en corrosion et adhérence peinture mais reste inapplicable pour la réparation.
	L'emploi de sels de cérium consiste à faire précipiter Ce ₂ O ₃ sur les sites cathodiques : il améliore la résistance à la corrosion des couches d'oxydes mais la tenue en fatigue n'est pas satisfaisante.
	La conversion au chrome III induit de bonnes propriétés en terme d'adhérence et de protection contre la corrosion. Son principal inconvénient reste la nécessité du chrome VI pour fabriquer du chrome III.

Les paragraphes qui suivent décrivent tout d'abord les techniques de caractérisation utilisées pour évaluer les effets du traitement plasma sur la préparation de surface de l'AU4G. La démarche expérimentale ainsi que les résultats relatifs à l'efficacité de la torche plasma pour le dégraissage d'une part, et l'oxydation de surface d'autre part, sont ensuite présentés.

1.2. Techniques de caractérisation

Le but de l'étude est de valider l'efficacité de la torche plasma pour préparer la surface de l'alliage AU4G avant revêtement peinture : dégraisser la surface et accroître l'épaisseur de la couche d'oxyde natif. Il semble intéressant de pouvoir caractériser la surface en terme :

- d'énergie de surface, paramètre essentiel pour évaluer l'efficacité d'un nettoyage (et notamment le retrait de graisse),

- de profil de concentration en profondeur des éléments (aluminium, oxygène) afin de pouvoir observer l'évolution éventuelle de l'épaisseur de la couche d'oxyde en fonction des divers traitements plasma.

Les techniques de caractérisation ont été choisies en vue d'établir un compromis entre qualité d'information, facilité et rapidité de mise en œuvre. L'énergie superficielle du substrat est évaluée par la mesure d'angle de contact de divers liquides de référence sur la surface de l'échantillon ainsi que par l'utilisation d'encres calibrées. La spectroscopie de décharge lumineuse (SDL) permet quant à elle d'obtenir un profil de concentration des éléments du substrat en fonction de la profondeur.

Ces techniques sont décrites dans les deux paragraphes qui suivent. Des détails supplémentaires concernant la SDL sont disponibles en Annexe V.

1.2.1. Evaluation de l'énergie de surface

Deux techniques sont utilisées pour évaluer l'énergie de surface du substrat : la méthode d'Owens-Wendt et les encres calibrées. Les valeurs d'énergie de surface calculées dépendent de la méthode employée et du solvant utilisé : la comparaison entre l'énergie de surface de deux échantillons n'est valable que si l'énergie de surface a été déterminée dans le même référentiel (méthode, solvant).

1.2.1.1. La méthode d'Owens-Wendt*

L'énergie de surface γ_S d'un solide est déterminée à partir de l'angle de contact entre ce solide et un liquide déposé à sa surface (Figure 3-2).

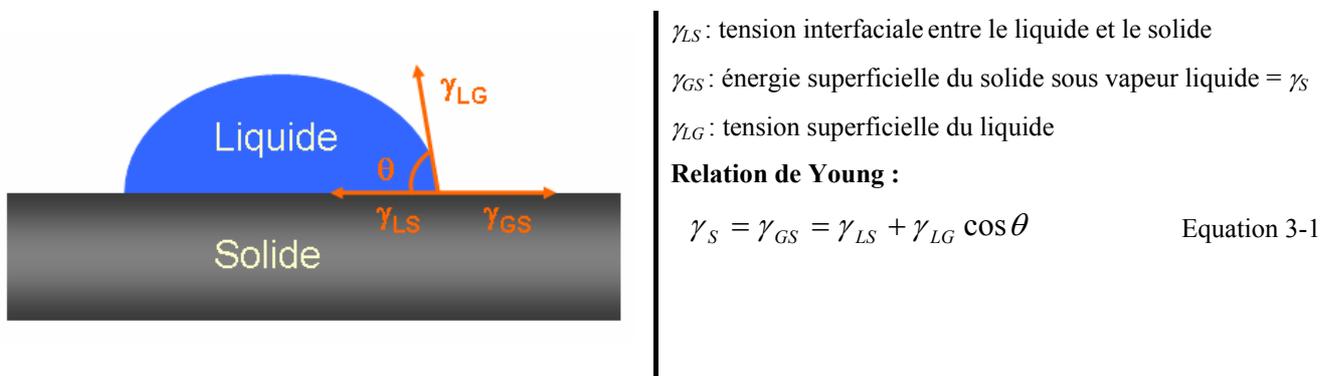


Figure 3-2 : Energie superficielle – Relation de Young

La méthode d'Owens-Wendt¹⁷¹ consiste à déterminer, à partir de la mesure de l'angle de contact de deux solvants, les composantes polaires γ_S^P et dispersives γ_S^D de l'énergie de surface. La composante dispersive

* Mesures réalisées au sein de la société SOFRANCE, Groupe Snecma basée à Nexon (87).

est basée sur les interactions de type Van Der Waals et la composante polaire tient compte des liaisons de type hydrogène, dipole-dipole. Concernant les propriétés d'adhérence, c'est la composante polaire qui est déterminante. La valeur de l'énergie de surface γ_S correspond à la somme des composantes polaire et dispersive.

Cette méthode repose sur la combinaison des relations de Good (Equation 3-2) et Young qui aboutit à l'Equation 3-3, relation d'Owens-Wendt.

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\left(\sqrt{\gamma_S^D \cdot \gamma_L^D} + \sqrt{\gamma_S^P \cdot \gamma_L^P}\right) \quad \text{Equation 3-2}$$

$$\frac{\gamma_L(1 + \cos \theta)}{2\sqrt{\gamma_L^D}} = \sqrt{\gamma_S^P} \sqrt{\frac{\gamma_L^P}{\gamma_L^D}} + \sqrt{\gamma_S^D} \quad \text{Equation 3-3}$$

où γ_L est la tension de surface du liquide (correspond au γ_{LG} de la relation de Young), γ_L^D et γ_L^P respectivement les composantes dispersive et polaire de la tension de surface du liquide.

Dans l'Equation 3-3, les valeurs de γ_L , γ_L^D et γ_L^P sont accessibles dans la littérature, θ est mesuré. Les seules inconnues sont donc γ_S^P et γ_S^D . Il suffit donc, à partir de la mesure de θ avec deux solvants différents, de tracer la droite d'Equation 3-4 :

$$\frac{\gamma_L(1 + \cos \theta)}{2\sqrt{\gamma_L^D}} = f\left(\sqrt{\frac{\gamma_L^P}{\gamma_L^D}}\right) \quad \text{Equation 3-4}$$

L'ordonnée à l'origine donne la valeur de γ_S^D et la pente celle de γ_S^P .

Dans le cas présent, les solvants utilisés sont l'eau et le diiodométhane. Les valeurs des composantes de leur tension de surface sont reportées dans le Tableau 3-2.

Tableau 3-2 : Valeur des composantes polaires et dispersives des solvants utilisés dans cette étude

<i>Solvant</i>	<i>Tension de surface totale (mN/m) γ_L</i>	<i>Composante polaire (mN/m) γ_L^P</i>	<i>Composante dispersive (mN/m) γ_L^D</i>
<i>Eau</i>	72,8	26,4	46,4
<i>Diiodomethane</i>	50,8	0	50,8

L'appareillage utilisé pour cette analyse est un goniomètre de marque Digidrop (GBX¹⁷²). La mesure de l'énergie de surface se fait en déposant successivement 3 gouttes d'eau puis de diiodométhane à la surface de l'échantillon : la valeur moyenne des angles de contact permet de tracer la courbe décrite par l'Equation 3-4. La dispersion des valeurs est de l'ordre de 3 %.

1.2.1.2. Les encres calibrées

Les encres calibrées, vendues par PlasmaTreat²⁴, sont des mélanges eau / éthanol en différentes proportions de manière à obtenir des valeurs différentes de tension de surface (γ_L) : les calibres varient de 30 ± 2 mN/m à 72 ± 2 mN/m avec un intervalle de 2 mN/m. La valeur de 72 mN/m correspond à la mouillabilité de l'eau sur la surface d'un échantillon.

La mesure consiste à étaler l'encre sur la surface du substrat à l'aide d'un pinceau. Si l'encre se rétracte (Figure 3-3, à gauche), la valeur de la tension de surface de l'encre est supérieure à celle de la surface de l'échantillon : il faut alors tester une encre de calibre inférieur. Si, au contraire, le trait de pinceau reste inchangé dans les 2 s qui suivent l'application (Figure 3-3 droite) alors l'énergie de surface du substrat est supérieure ou égale à celle de l'encre : il faut tester les encres de calibre supérieur jusqu'à rétractation du trait de pinceau.



Figure 3-3 : Principe de la mesure d'énergie de surface par étalement de l'encre. A gauche, la tension de surface de l'encre est trop élevée par rapport à l'énergie de surface du substrat. A droite, l'énergie superficielle de l'échantillon est supérieure ou égale au calibre de l'encre.

1.2.2. Spectroscopie à décharge lumineuse (SDL)

Le profil en profondeur des éléments de l'alliage est obtenu par spectroscopie de décharge lumineuse (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy : GDOES).

Cette technique¹⁷³ consiste à créer un plasma en appliquant une tension entre l'anode et la cathode (l'échantillon à analyser) à basse pression dans une atmosphère d'argon. Les ions argon ainsi générés pulvérisent la surface du substrat : les atomes pulvérisés sont excités dans le plasma et se dés excitent rapidement en émettant des photons à des longueurs d'onde caractéristiques. Le substrat est polarisé en radio-fréquence permettant un meilleur contrôle de l'érosion et une analyse des échantillons non conducteurs.

Dans le cas présent, l'appareillage utilisé est le GD-PROFILER™ (Jobin Yvon). La zone d'analyse correspond à un cratère de 2 mm de diamètre et 10 µm de profondeur, obtenu après 100 s d'érosion (Figure 3-4). Les raies nécessaires à la détection des différents éléments sont : Al 396 nm, C 156 nm, O 130 nm, N 149 nm et Cu 325 nm. Chaque mesure est répétée 4 fois afin d'assurer une fiabilité des résultats.

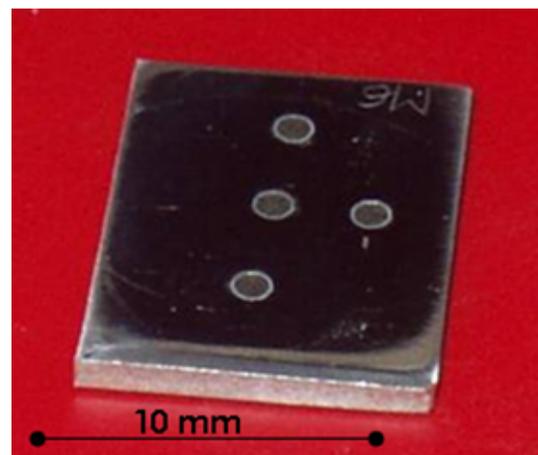
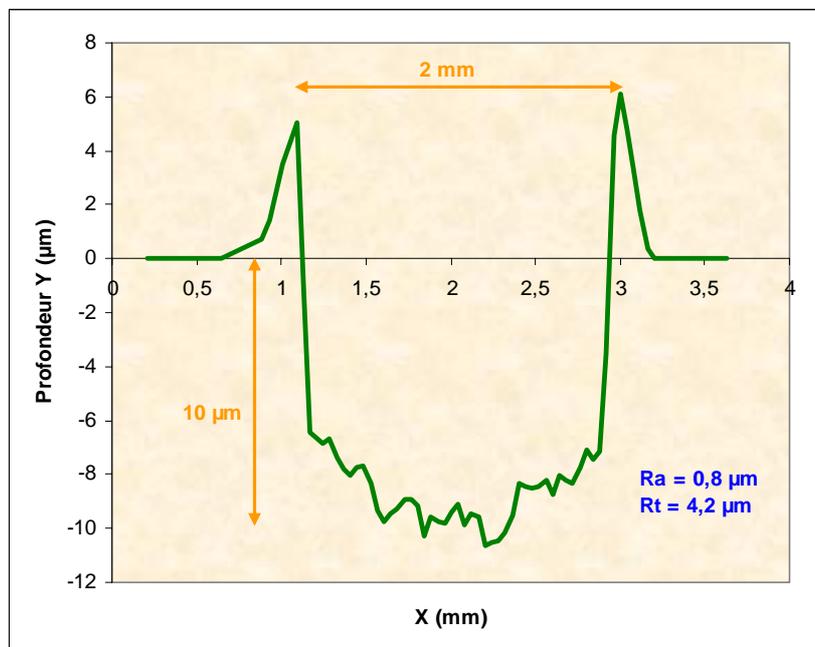


Figure 3-4 : Cratère d'érosion obtenu par SDL (à gauche, profil du cratère tracé par le dektak 2A)

L'appareillage enregistre l'évolution de l'intensité du rayonnement émis par chacun des éléments en fonction de la durée d'érosion. Grâce au logiciel de quantification QUANTUM, il est possible de récolter directement le profil de concentration (% at.) des différents éléments de l'AU4G en fonction de la durée d'érosion (Figure 3-5). Pour que cette analyse quantitative soit fiable, il est nécessaire de procéder avant toute série de mesures, à la calibration des éléments du substrat analysé.

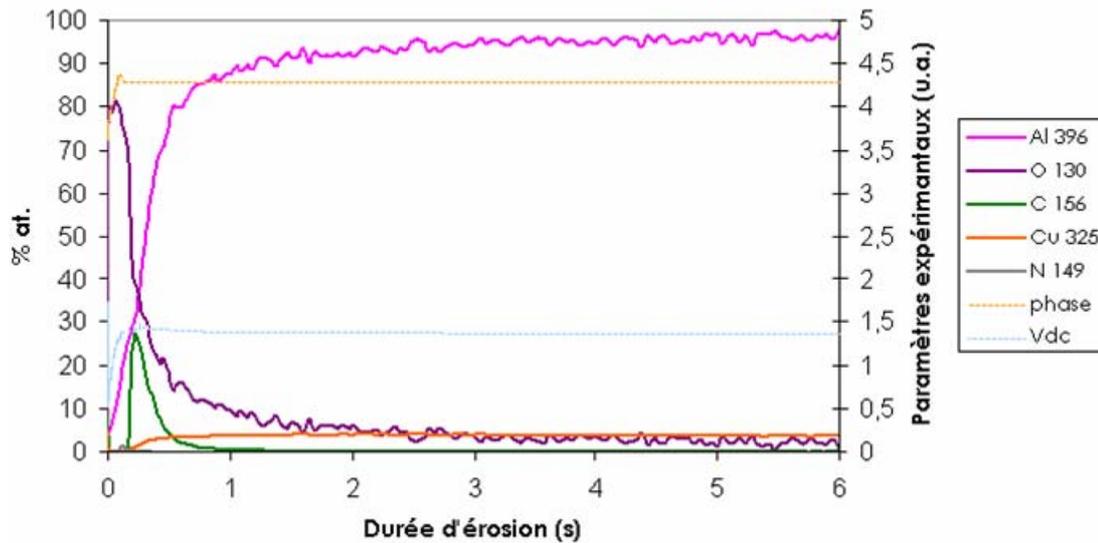


Figure 3-5 : Exemple de profils de concentration des éléments de l'alliage AU4G en fonction de la durée d'érosion

Le suivi de la valeur de la phase et de la tension d'autopolarisation V_{dc} du substrat est important : il permet de rendre compte du bon déroulement de l'analyse et de déterminer le domaine de validité de la mesure. En effet, au tout début de l'érosion, il s'écoule un temps très court ($< 0,2$ s) nécessaire à l'accord de la polarisation RF : les valeurs du signal récoltées pendant cette durée ne sont pas valables. Par la suite, les valeurs de V_{dc} et de la phase se stabilisent et attestent d'une bonne qualité de l'enregistrement (Figure 3-6).

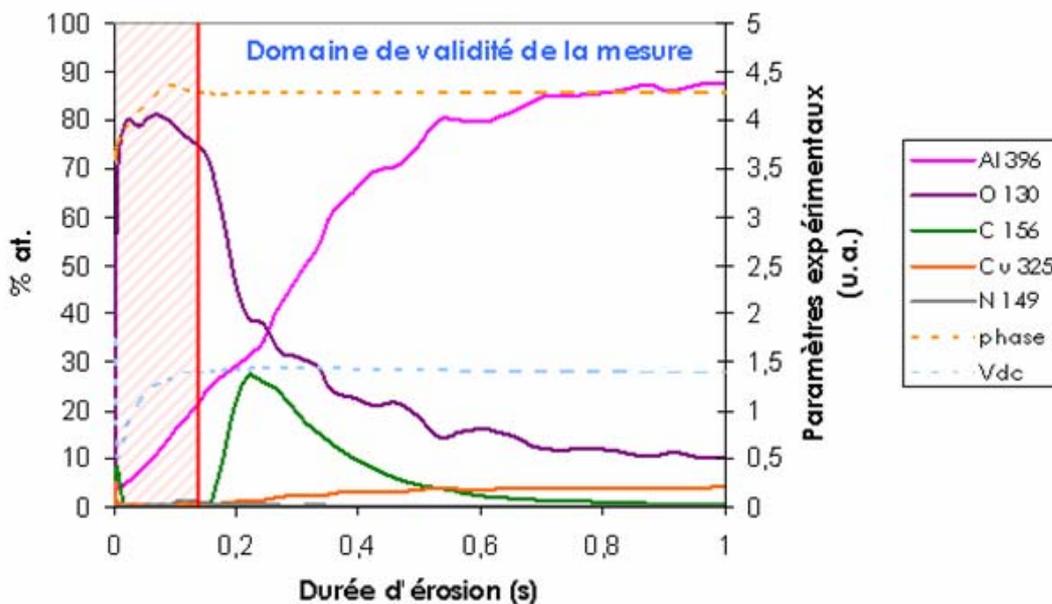


Figure 3-6 : Définition du domaine de validité de l'analyse

Cette tension V_{dc} est également utile pour visualiser les changements de matrice¹⁷⁴, c'est-à-dire la modification d'environnement pour un élément donné : par exemple l'aluminium dans une couche d'oxyde et dans l'alliage AU4G. Le changement de matrice induit un changement de l'impédance ou du rendement d'émission et se traduit par de très légères variations de la tension d'autopolarisation V_{dc} .

Cet effet est visible sur la Figure 3-7 : la variation de V_{dc} est étroitement liée à celle de la composition en pourcentage atomique des différents éléments dans la couche étudiée. Tant que la composition varie, l'environnement de chaque élément change également et entraîne par conséquent une variation de V_{dc} . En revanche, dès que la proportion de chaque élément est stabilisée, V_{dc} atteint un palier.

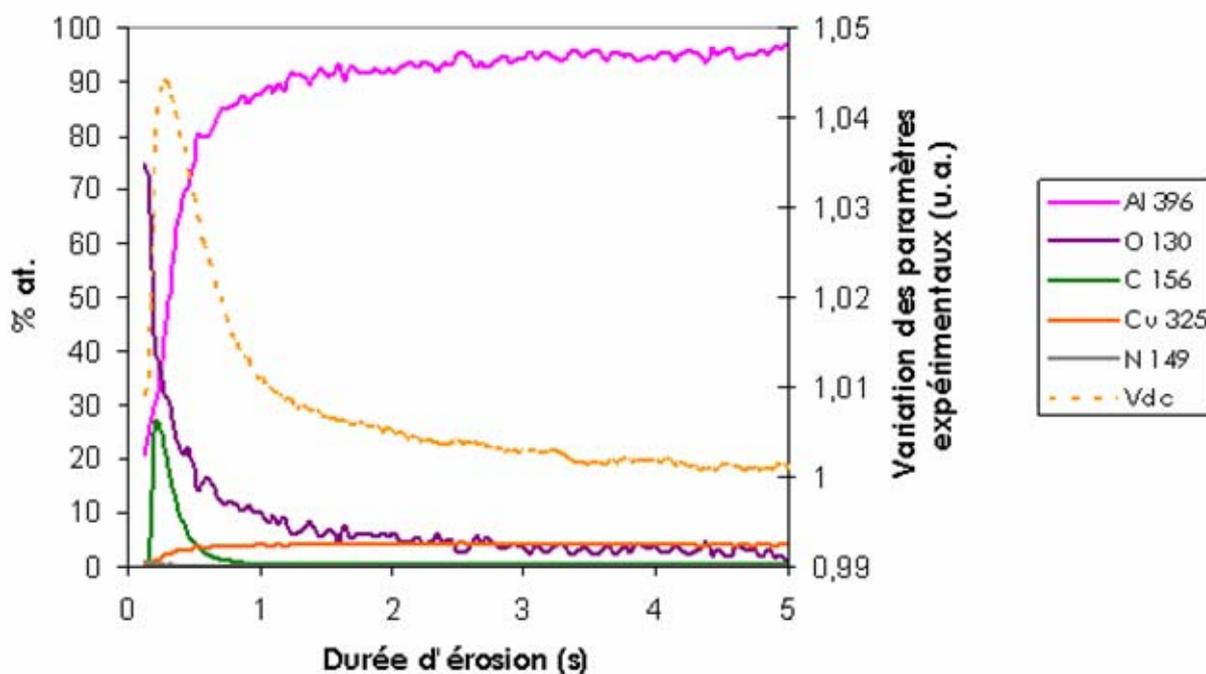


Figure 3-7: Relation entre V_{dc} et la composition en %at. des divers éléments

1.3. Dégraissage

1.3.1. Protocole expérimental

Pour cette étude visant à évaluer l'aptitude de la torche plasma au dégraissage, les échantillons subissent tous la même préparation de surface. Ils sont ensuite soumis à divers traitements plasma et caractérisés en terme d'énergie de surface immédiatement après traitement. Cette étude paramétrique est réalisée en une demi-journée afin d'assurer des conditions expérimentales similaires (taux d'humidité, température...) et par conséquent une comparaison fiable entre les différents échantillons.

1.3.1.1. Préparation des échantillons

Selon le type de caractérisation effectuée après le traitement plasma, les échantillons subissent une préparation de surface différente au niveau du polissage, comme l'indique le Tableau 3-3. En effet, la SDL étant utilisée pour tenter d'analyser la couche superficielle (épaisseur inférieure à 100 nm), il est préférable de diminuer au maximum la rugosité de surface de manière à faciliter la caractérisation : les échantillons destinés à la SDL subissent donc une gamme de polissage conduisant à un état de surface « poli-miroir ».

Tableau 3-3 : Etapes de préparation de surface avant dégraissage plasma

<i>Analyse après traitement</i>	<i>Type d'échantillon</i>	<i>Préparation de surface</i>
<i>Mesure d'énergie de surface</i>	AU4G (20×40×3 mm ³)	<p>Polissage Papier SiC 800 (1 min)</p> <p>Nettoyage 15 min dans l'eau sous ultra-sons</p> <p>Graissage Application d'un film de graisse commerciale verte pour roulements (technologie du savon au lithium)</p>
<i>SDL</i>	AU4G (20×20×3 mm ³)	<p>Polissage Papier SiC 800 (1 min) Papier SiC 1200 (1min) Drap OPCHEM (Struers) imbibé d'une solution contenant une suspension diamant 6 µm (1min) Drap OPCHEM (Struers) imbibé d'une solution contenant une suspension diamant 3 µm (1min) Drap OPCHEM (Struers) imbibé d'une solution contenant une suspension diamant 1 µm (1min)</p> <p>Nettoyage 15 min dans l'éthanol sous ultra-sons 15 min dans l'acétone sous ultra-sons</p> <p>Graissage Application d'un film de graisse commerciale verte pour roulements (technologie du savon au lithium)</p>

1.3.1.2. Paramètres de traitement plasma

Les échantillons sont soumis aux différents traitements plasma référencés dans le Tableau 3-4 afin d'évaluer l'influence des divers paramètres opératoires (vitesse de défilement, position du substrat par

rapport à la base de la flamme, puissance, débit central de gaz plamagène, périphérie...) sur le dégraissage.

Tableau 3-4 : Paramètres des traitements plasma pour l'étude du dégraissage

<i>Désignation du traitement</i>	<i>Paramètre étudié</i>	<i>Hauteur du substrat (mm)</i>	<i>Nombre de passages</i>	<i>Vitesse de passage (m/s)</i>	<i>Puissance (W)</i>	<i>Débit Ar central (slm)</i>	<i>Débit de gaz en périphérie (slm)</i>
D1	Point central	33	10	0.015	600	7.4	-
D2	Nombre de passages	33	5	0.015	600	7.4	-
D3		33	20	0.015	600	7.4	-
D4		33	40	0.015	600	7.4	-
D5	Puissance micro-onde	33	10	0.015	500	7.4	-
D6		33	10	0.015	700	7.4	-
D7		33	10	0.015	900	7.4	-
D8	Débit d'Ar central	33	10	0.015	600	5	-
D9		33	10	0.015	600	9.7	-
D10	Hauteur du substrat	39	10	0.015	600	7.4	-
D11		24	10	0.015	600	7.4	-
D12	Nature du gaz en périphérie	33	10	0.015	600	7.4	N ₂ / 4 slm
D13		33	10	0.015	600	7.4	O ₂ / 4 slm
D14		33	10	0.015	600	7.4	Ar / 4 slm
D15	Débit périp	33	10	0.015	600	7.4	O ₂ / 6 slm
D16	Vitesse passage	33	10	0.005	600	7.4	-
D17	Reproductibilité D1	33	10	0.015	600	7.4	-
D18		33	10	0.015	600	7.4	-
D19		33	10	0.015	600	7.4	-
D20		33	10	0.015	600	7.4	-
D21		33	10	0.015	600	7.4	-

Le choix de la gamme de variation des paramètres est guidé par l'étude préliminaire du plasma dans le but d'établir un compromis entre efficacité de traitement et échauffement limité du substrat.

1.3.2. Résultats

Les échantillons ayant subi les traitements D1 à D21 sont caractérisés en terme de mouillabilité (méthode des encres) : l'évolution de l'énergie de surface (Es) au cours du temps est évaluée par la méthode d'Owens-Wendt (goniomètre). Afin de compléter cette étude, une analyse SDL est menée sur un échantillon avant et après traitement plasma (traitement D4).

1.3.2.1. Energie de surface

Reproductibilité des résultats

Quatre échantillons subissent en même temps le traitement D1. Leur énergie de surface est mesurée par les encres Plasmatrete pour évaluer la reproductibilité de la mesure. Pour les quatre échantillons, la valeur est la même : 54 ± 2 mN/m. La mesure est donc clairement reproductible.

La reproductibilité du traitement plasma est étudiée grâce aux essais D17 à D21, identiques à D1. Le Tableau 3-5 donne une dispersion des valeurs de l'énergie de surface de l'ordre 1.7 mN/m, inférieure au domaine d'incertitude de mesure de l'encre. Par la suite, une variation de l'énergie de surface supérieure à 2 mN/m sera donc considérée comme significative.

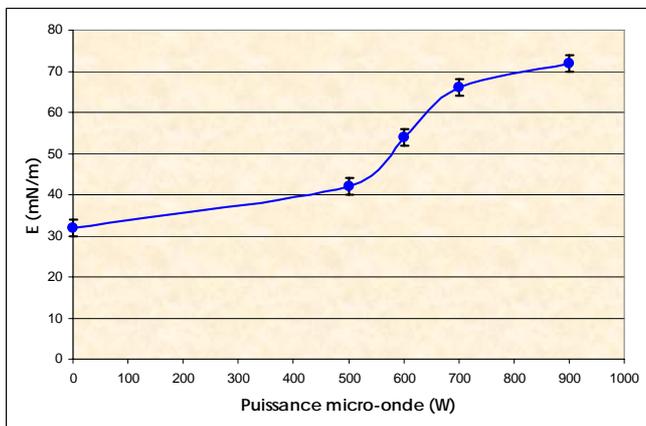
Tableau 3-5 : Etude de la reproductibilité du traitement plasma - Dispersion des valeurs de l'énergie de surface

Désignation du traitement	E (mN/m)	E moyenne (mN/m)	Ecart type	$E \pm \Delta E$ (mN/m)
D1	54 ± 2	55	1.7	55 ± 2
D17	58 ± 2			
D18	54 ± 2			
D19	56 ± 2			
D20	54 ± 2			
D21	54 ± 2			

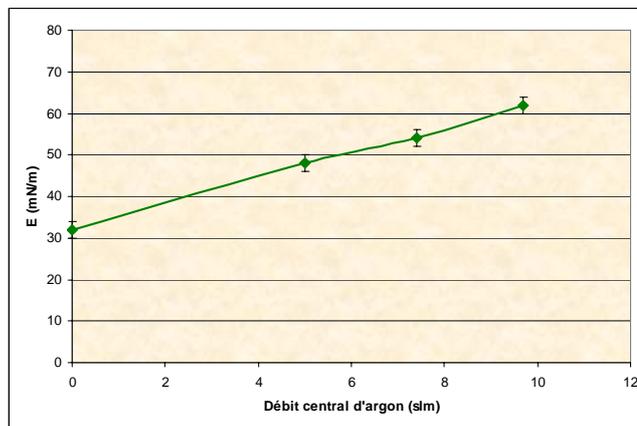
Résultats de l'étude paramétrique

Les échantillons polis et graissés sont traités par plasma selon les conditions D1 à D16 (Tableau 3-4) afin d'étudier l'influence des paramètres expérimentaux sur le dégraissage plasma. L'efficacité du traitement est déduite de la mesure de l'énergie de surface.

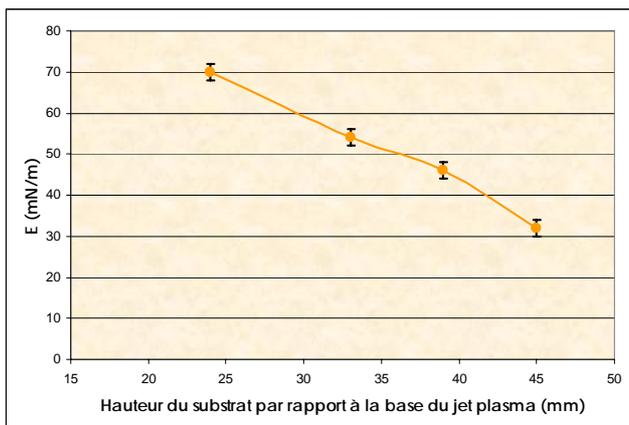
Les graphes ci-après (Graphe 3-1 à Graphe 3-6) présentent les résultats de l'étude paramétrique.



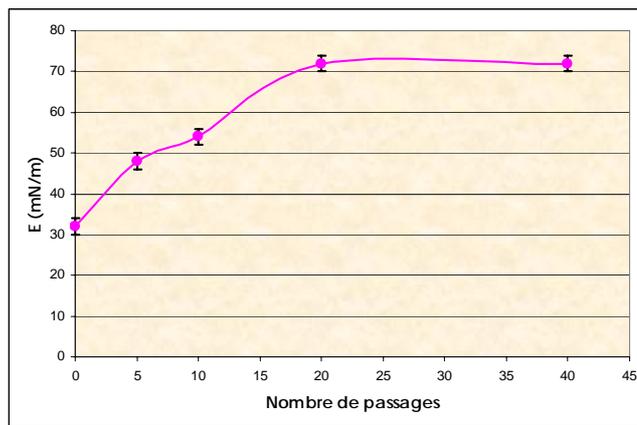
Graph 3-1 : Influence de la puissance micro-onde sur E (traitements D1, D5, D6, D7)



Graph 3-2 : Influence du débit central d'argon sur E (traitements D1, D8, D9)



Graph 3-3 : Influence de la hauteur du substrat sur E (traitements D1, D10, D11)



Graph 3-4: Influence du nombre de passages sur E (traitements D1, D2, D3, D4)

▫ **Puissance (Graph 3-1)**

L'énergie de surface est d'autant plus améliorée que la puissance micro-onde est élevée. L'énergie fournie aux électrons du plasma pour donner lieu à des collisions électrons-neutres augmente avec la puissance et par conséquent la densité d'espèces actives est d'autant plus élevée. A noter qu'à 900 W, des impuretés apparaissent ponctuellement sur la surface (Figure 3-8). Ce sont probablement des amas de résidus de graisse « cuite » à cause d'un chauffage trop important du substrat (ces impuretés n'apparaissent pas sur un substrat non graissé ayant subi le même traitement plasma). Des analyses supplémentaires de la composition chimique de surface sont nécessaires pour valider cette hypothèse.

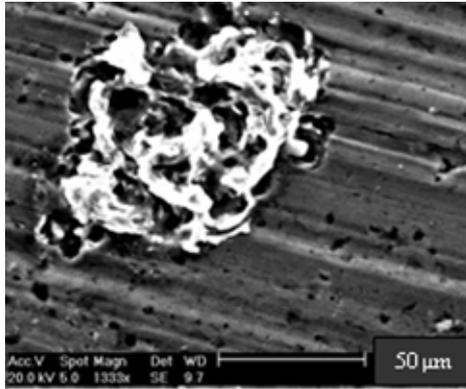


Figure 3-8 : Observation au microscope électronique à balayage d'un probable amas de graisse cuite à la surface de l'échantillon après traitement

▫ **Débit central d'argon** (Graphe 3-2)

L'augmentation du débit central d'argon a une influence positive sur la valeur de l'énergie de surface. Elle induit une augmentation de la densité d'espèces actives au sein du plasma (cf : l'étude du plasma par OES) ce qui entraîne une amélioration de l'efficacité du dégraissage.

▫ **Hauteur du substrat par rapport à la base du jet** (Graphe 3-3)

L'énergie de surface est d'autant plus élevée que l'échantillon est traité près de la base du jet plasma, là où la densité d'espèces chimiquement actives est plus importante. Il faut également remarquer l'absence d'amas de graisse cuite sur la surface de l'échantillon : la gamme de variation de la hauteur est convenable pour une puissance de 600 W, un débit d'argon de 7.4 slm, 10 passages à 0.015 m/s.

▫ **Durée de traitement** (Graphe 3-4)

Le nombre de passages est déterminant pour l'efficacité du dégraissage : plus l'échantillon est mis en contact avec les espèces actives du plasma, meilleure est son énergie de surface. A partir de 20 passages devant la flamme, la valeur maximale mesurable de l'énergie de surface est atteinte. Etant donné que l'échauffement du substrat augmente avec le nombre de passages, il est préférable de se limiter à 20 passages, d'autant plus qu'à 40 la surface est tachetée d'amas de résidus de graisse cuite.

L'influence de la vitesse de passage est également importante : quand la vitesse diminue de 0.015 m/s à 0.05 m/s, l'énergie de surface s'améliore de 54 à 60 mN/m.

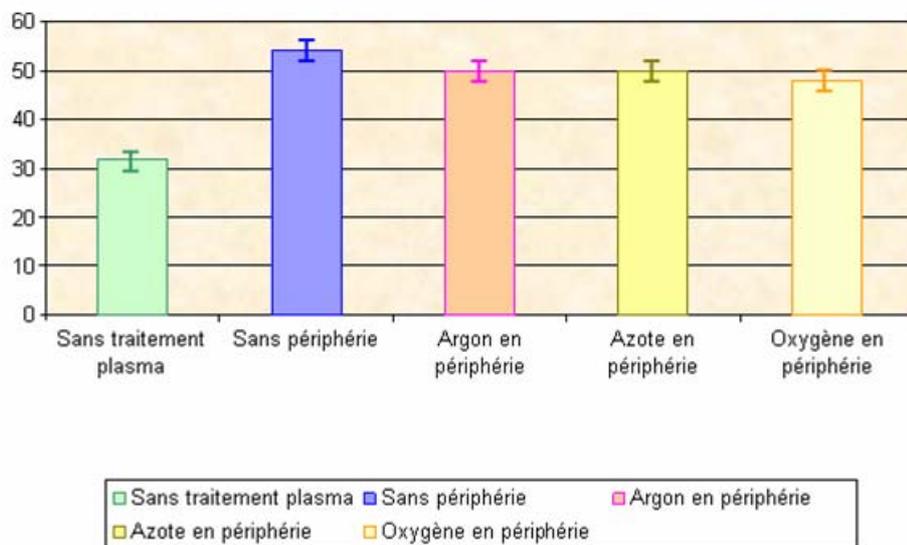
Le dégraissage est donc d'autant plus efficace que la durée d'exposition de la surface à l'action des espèces énergétiques du plasma est grande. Il est toutefois nécessaire d'éviter un échauffement excessif du substrat.

▫ **Périphérie de gaz** (Graphe 3-5 & Graphe 3-6)

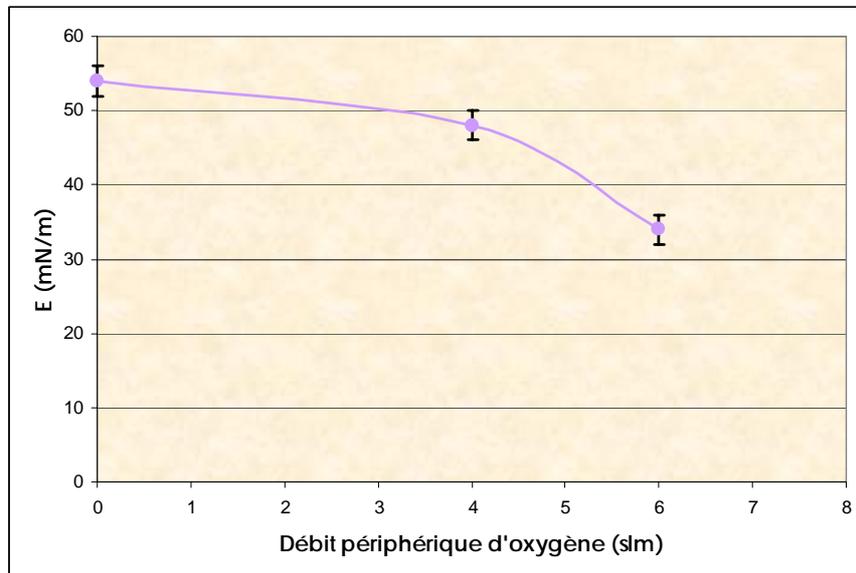
L'introduction d'une périphérie visant à diminuer les interactions avec l'atmosphère environnant semble légèrement nuire à l'énergie de surface : elle passe de 54 mN/m à 48mN/m dans le cas d'une périphérie d'oxygène.

L'étude du plasma par OES a montré qu'en raison des phénomènes de turbulence, l'engouffrement de l'oxygène au sein du plasma ne peut pas être évité : il est limité dans le cas d'une injection périphérique d'azote et d'autant plus accentué avec l'oxygène. De plus, un débit trop important du gaz périphérique (notamment l'oxygène) entraîne un appauvrissement du plasma en espèces excitées d'argon, toujours en raison de la turbulence induite par le gaz de gainage et le jet plasma.

Le Graphe 3-6 confirme la tendance observée sur le Graphe 3-5 : plus le débit d'oxygène est élevé, moins le traitement est efficace. A 6 slm, l'énergie de surface est quasiment la même que celle du substrat graissé. Ceci peut provenir de la diminution d'espèces actives dans le jet plasma, ou d'un effet néfaste de l'oxygène sur le dégraissage. Il se produit peut-être une polymérisation qui renforce les liaisons chimiques au sein de la graisse et empêche leur destruction par plasma. Des caractérisations supplémentaires notamment par XPS seraient utiles pour identifier les modifications éventuelles de la structure chimique de la graisse.



Graphe 3-5 : Influence de la périphérie de gaz (4 slm) sur E (traitements D1, D12, D13, D14)



Graph 3-6 : Influence du débit d'oxygène en périphérie sur E (traitements D1, D13, D15)

Le Tableau 3-6 regroupe les résultats de cette étude paramétrique. Le dégraissage plasma repose sur un principe simple : la destruction des liaisons de la graisse due au bombardement de la surface par les espèces énergétiques du plasma. Tout paramètre favorisant la densité d'espèces actives intensifie le dégraissage. Il faut établir un compromis entre efficacité du traitement et échauffement limité du substrat pour éviter la formation d'amas de graisse cuite en surface.

D'autres mécanismes peuvent se combiner à cet effet chimique du plasma : il faudrait procéder à une étude plus approfondie afin de déterminer la nature des espèces permettant la destruction de la graisse (O^* , O_2^* ...), le rôle de l'effet thermique ou de celui des UV...

Tableau 3-6 : Bilan de l'étude paramétrique pour le dégraissage plasma

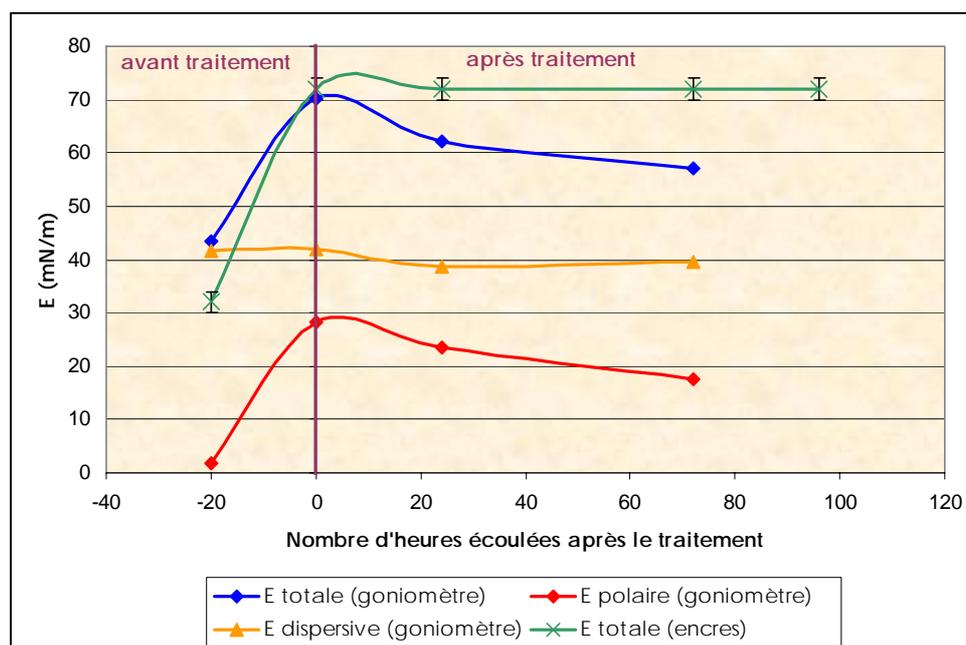
Variation du paramètre	Influence sur l'énergie de surface
↗ puissance	↗
↗ hauteur par rapport à la base du jet	↘
↗ débit de gaz plasmagène	↗
↗ débit périphérie O_2	↘
↗ durée de traitement	↗

▫ Stabilité du traitement au cours du temps

L'évolution au cours du temps de l'énergie de surface est étudiée par la méthode d'Owens-Wendt et celle des encres. Les résultats relatifs au traitement D3 sont référencés sur le Graph 3-7, les autres échantillons présentant le même comportement. Même 72 heures après traitement, l'énergie de surface du substrat traité reste nettement supérieure à celle de l'échantillon non traité. Ce comportement permet d'envisager

un possible stockage des pièces entre deux étapes de traitement (dégraissage plasma et application d'un revêtement organique par exemple) même si l'intégration directe du dégraissage plasma au sein de la ligne de traitement reste préférable.

La méthode Owens-Wendt plus rigoureuse et complète que celle des encres montre que le traitement plasma a pour effet d'augmenter la composante polaire de l'énergie de surface, la composante dispersive restant stable. Même si elle diminue d'un tiers 72 heures après le traitement, la composante polaire reste nettement supérieure à celle d'un substrat non traité : elle passe de 4 mN/m avant traitement à 18 mN/m trois jours après traitement plasma. C'est cette composante qui est intéressante pour l'étude de l'adhérence : la littérature¹⁷⁵ montre qu'une valeur de la composante polaire aux alentours de 30 mN/m est très favorable au collage et revêtement peinture.



Graph 3-7 : Evolution de l'énergie de surface d'un échantillon traité par plasma (D3) au cours du temps

1.3.2.2. SDL

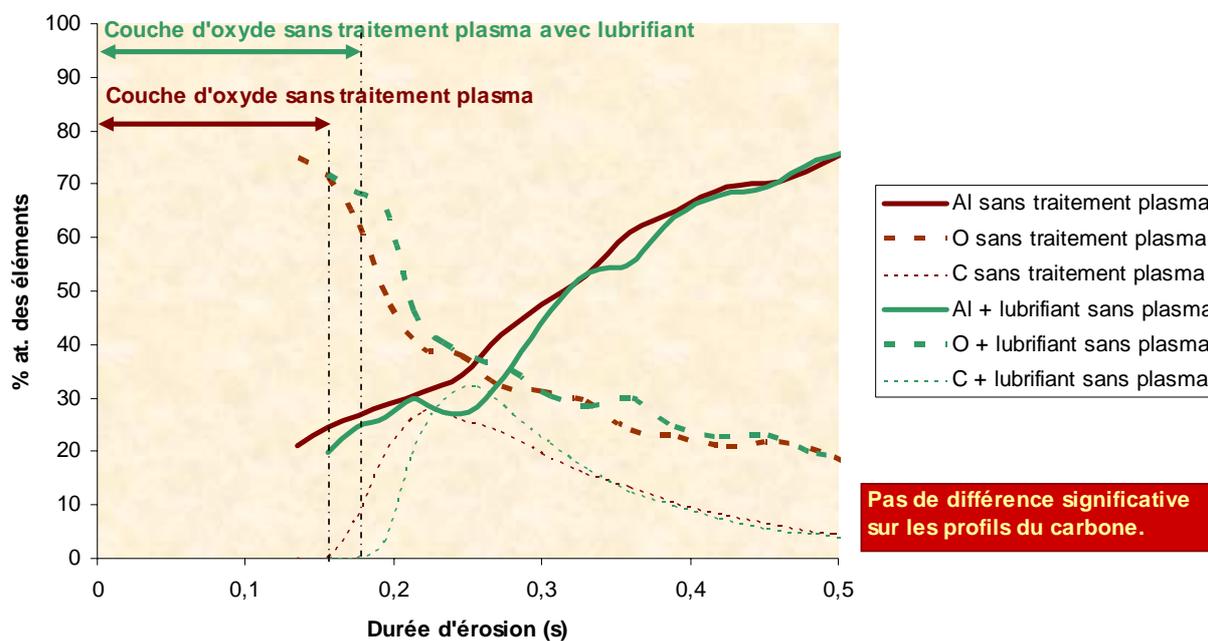
L'augmentation de l'énergie de surface ne permet pas de conclure catégoriquement quant à l'élimination de la graisse : le plasma peut soit détruire complètement les liaisons de la graisse, soit les modifier de manière à améliorer l'énergie de surface. De plus l'évolution de la masse de la pièce avant, après application de la graisse et après traitement n'est pas significative (de l'ordre du domaine d'incertitude de la balance). Une étude SDL est donc menée sur un échantillon avant et après traitement plasma (D4).

Malheureusement, la SDL ne permet pas de conclure quant à l'effet du traitement sur la graisse : le profil des éléments présentés sur le Graph 3-8 ne montre pas de différence significative entre les substrats graissés et non graissés sans traitement plasma et l'appareillage SDL n'est pas équipé pour doser le lithium

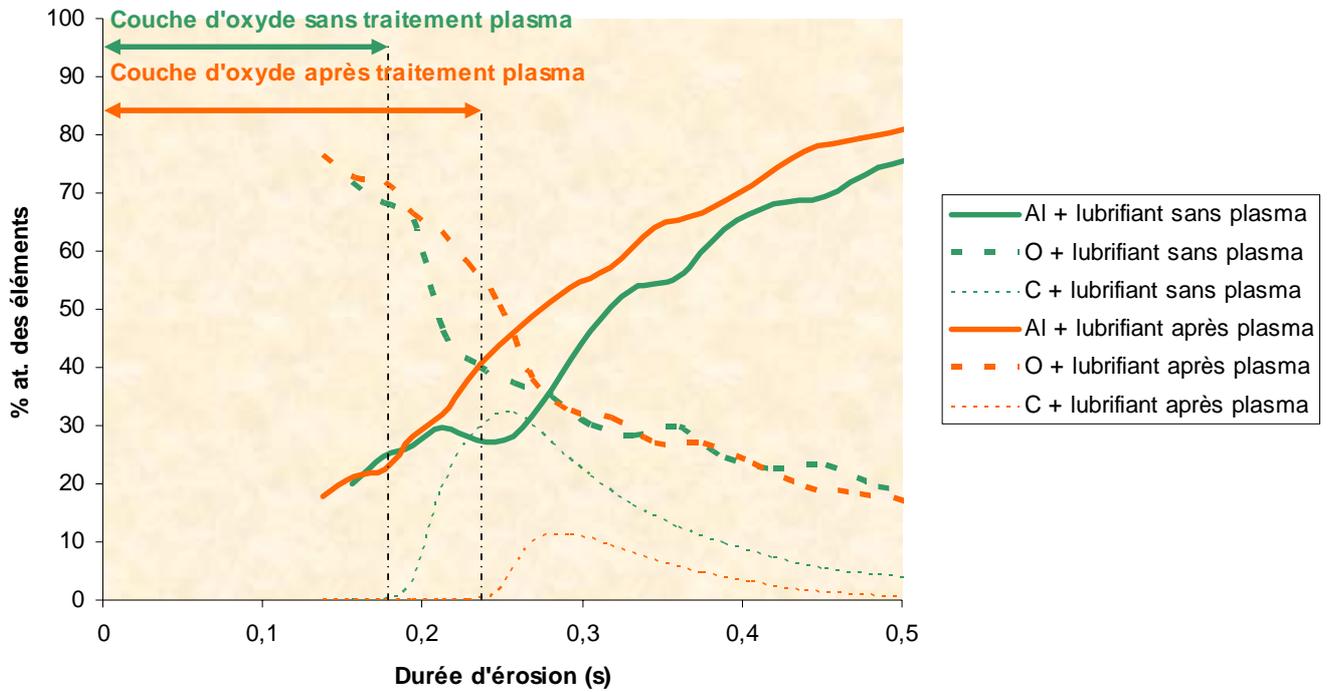
et le sodium qui composent la graisse. De plus, si la pulvérisation de la graisse se fait très rapidement et intervient pendant l'accord de la polarisation, le changement possible du pic de carbone n'est pas observable.

Néanmoins le Graphe 3-9 donne des indications sur l'efficacité du dégraissage : une croissance de la couche d'oxyde superficielle est observable après traitement plasma. Avant traitement plasma l'érosion de la couche d'oxyde natif (formée entre les étapes de polissage et de graissage) dure 0.19 s, valeur légèrement supérieure à celle de l'échantillon non graissé. Cette différence n'est pas significative : elle entre dans le domaine d'incertitude induit par la dispersion de mesures réalisées sur un même échantillon. Après traitement plasma, la durée d'érosion de la couche d'oxyde natif augmente de 30 % (Graphe 3-10). Cette évolution va dans le sens de l'élimination de la graisse par le plasma puis de l'adsorption de l'oxygène actif à la surface du substrat qui se combine avec les cations métalliques et induit une croissance de la couche d'oxyde superficielle.

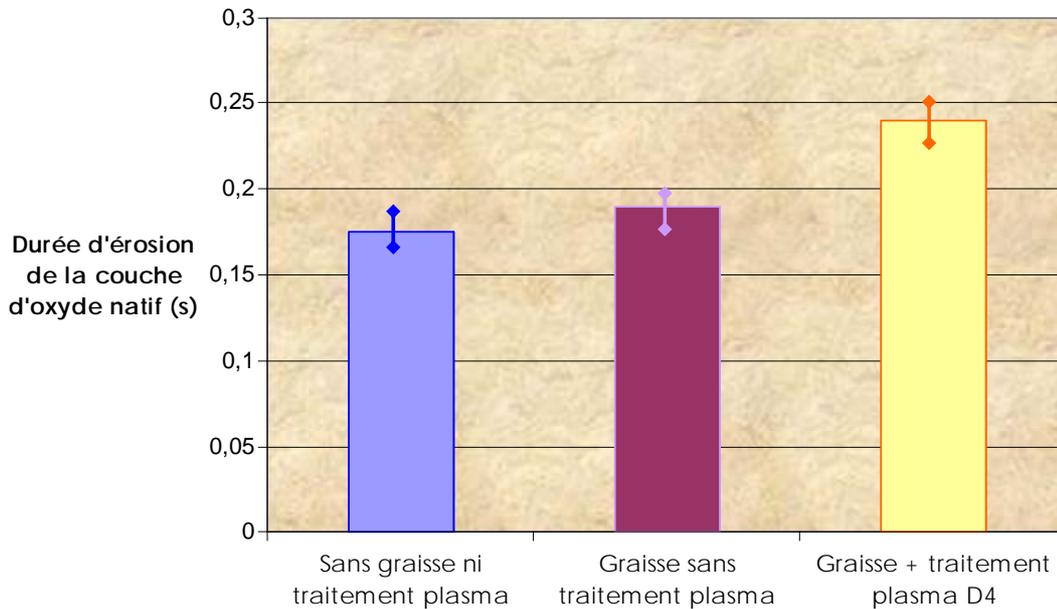
A noter que dans ce cas, le traitement se fait sans périphérie d'oxygène (néfaste à l'élimination de la graisse). L'oxygène de l'atmosphère environnant qui s'engouffre dans le plasma par phénomènes de turbulence permet une oxydation de surface, même si elle est moins rapide qu'en injectant directement de l'oxygène.



Graphe 3-8 : Comparaison des profils SDL entre un substrat non traité et un substrat graissé non traité



Graphe 3-9 : Profils SDL d'un échantillon graissé avant et après traitement plasma



Graphe 3-10 : Evaluation de la durée d'érosion de la couche d'oxyde superficielle sur les substrats

1.3.3. Bilan sur le dégraissage

Cette étude paramétrique montre que la torche plasma micro-onde permet d'augmenter de façon considérable l'énergie de surface d'un substrat graissé : elle peut passer de 32 mN/m à 72 mN/m après traitement plasma. Cette valeur, très favorable à l'adhérence d'une couche de peinture est identique à celle obtenue après dégraissage à l'acétone. De plus cette modification de surface est relativement stable au cours du temps.

Les paramètres favorisant une densité élevée d'espèces actives au sein du plasma (\nearrow puissance micro-onde, \nearrow débit de gaz plasmagène, \searrow hauteur par rapport à la base du jet plasma) augmentent l'efficacité du dégraissage. Ces résultats sont en accord avec les conclusions de l'étude du plasma par spectroscopie d'émission optique.

L'analyse par SDL montre également une croissance de 30 % de l'épaisseur de la couche d'oxyde natif. Ce résultat confirme l'efficacité du plasma pour éliminer la graisse puis oxyder la surface du substrat : les objectifs de départ sont donc à priori atteints.

Deux points sont à souligner :

- La présence d'oxygène en trop grande quantité empêche la destruction de la graisse : il peut s'incorporer au sein de la graisse et induire des modifications au niveau des liaisons chimiques.
- Il est important d'établir un compromis entre efficacité du traitement et échauffement de la pièce afin d'éviter toute dégradation du substrat.

Enfin, des essais et analyses complémentaires méritent d'être menés pour confirmer la destruction de la graisse par plasma. Il serait également intéressant d'étudier la résistance à la corrosion des échantillons traités en vue d'établir une comparaison entre le comportement des pièces AU4G traitées par voie classique (dégraissage solvant, décapage chimique, anodisation chromique, application de revêtement organique) et ceux pour lesquels les étapes de dégraissage et anodisation sont remplacées par le plasma.

1.4. Effet de la torche sur l'oxydation de surface

1.4.1. Protocole expérimental

Les substrats utilisés, en alliage AU4G de dimensions 20×20×3 mm³, sont tous préparés de la même manière, traités et caractérisés ensemble afin de permettre une comparaison fiable. Les analyses de surface (évaluation de l'énergie superficielle, profils de concentration des éléments en profondeur) sont

réalisées au plus tard dans les vingt-quatre heures qui suivent le traitement, assurant ainsi une caractérisation correcte de l'éventuelle modification induite sur la surface de l'échantillon.

1.4.1.1. Préparation des substrats

Les échantillons sont polis manuellement à l'aide de disques abrasifs en carbure de silicium : la finition est effectuée à l'aide de feutres imprégnés pour atteindre une rugosité « poli-miroir » correspondant à un $R_a = 0,01 \mu\text{m}$. Ils sont ensuite nettoyés à l'éthanol puis à l'acétone par ultra-sons (pas de graissage de la surface). La gamme de préparation est résumée dans le Tableau 3-7.

Tableau 3-7 : Gamme de préparation des échantillons AU4G pour l'étude de l'oxydation par plasma

Polissage	Papier SiC 800 (1 min)
	Papier SiC 1200 (1min)
	Drap OPCHEM (Struers) imbibé d'une solution contenant une suspension diamant $6 \mu\text{m}$ (1min)
	Drap OPCHEM (Struers) imbibé d'une solution contenant une suspension diamant $3 \mu\text{m}$ (1min)
	Drap OPCHEM (Struers) imbibé d'une solution contenant une suspension diamant $1 \mu\text{m}$ (1min)
Nettoyage	15 min dans l'éthanol sous ultra-sons
	15 min dans l'acétone sous ultra-sons

1.4.1.2. Paramètres du traitement plasma

L'objectif de ce travail est d'étudier l'aptitude de la torche plasma micro-onde à accroître l'épaisseur de l'oxyde natif sur des substrats en AU4G. L'étude préliminaire du plasma guide le choix des paramètres opératoires.

Les échantillons sont donc soumis à divers traitements par plasma d'argon en présence d'une périphérie d'oxygène pour une puissance fixe de 600 W, un débit de 7,4 slm, une vitesse de défilement de l'échantillon rapide et un nombre de passages élevé afin de combiner :

- stabilité du plasma,
- présence maximale d'oxygène et autres espèces actives au voisinage du substrat pour favoriser un traitement efficace,
- échauffement limité de l'échantillon pour éviter toute dégradation thermique.

Ces paramètres de traitement sont rassemblés dans le Tableau 3-8.

Tableau 3-8 : Paramètres du traitement plasma pour l'étude de l'oxydation des substrats AU4G

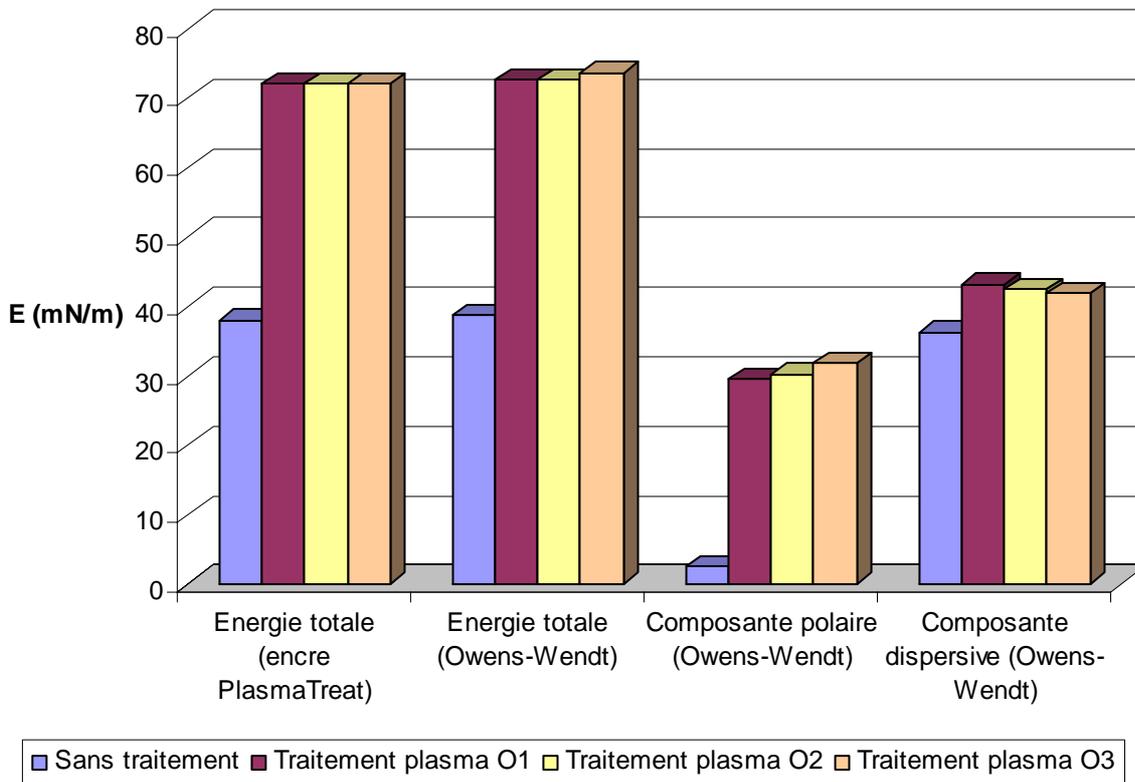
Désignation du traitement	Paramètre étudié	Hauteur du substrat (mm)	Nombre de passages	Vitesse de passage (m/s)	Puissance (W)	Débit Ar (slm)	Débit O ₂ en périphérie (slm)
O1	Point central	24	40	0.015	600	7.4	6
O2	Nombre pass.	24	20	0.015	600	7.4	6
O3	Hauteur subs.	39	40	0.015	600	7.4	6

1.4.2. Résultats

Les échantillons ayant subi les traitements plasma O1, O2 et O3 sont caractérisés de deux façons :

- par l'évaluation de leur énergie de surface avant et après traitement,
- par l'établissement du profil de concentration en profondeur des différents éléments.

1.4.2.1. Energie de surface



Graphe 3-11 : Evolution des composantes de l'énergie de surface de l'alliage AU4G en fonction du traitement plasma

D'après le Graphe 3-11, le traitement plasma permet d'améliorer l'énergie de surface du substrat traité : elle passe de 30 mN/m à 72 mN/m. C'est la composante polaire qui évolue (de 2 mN/m à 30 mN/m) alors que la composante dispersive reste stable. La position du substrat par rapport à la base du jet plasma (24

ou 39 mm) ainsi que le nombre de passages (20 ou 40) ne semblent pas jouer un rôle important vis-à-vis de l'énergie de surface : dans ces deux cas, les paramètres plasma sont satisfaisants pour un traitement efficace.

L'évolution de la composante polaire laisse supposer le greffage de groupements oxygénés (polaires) en surface de l'échantillon : adsorption d'oxygène, liaisons pendantes¹⁷⁶ ...

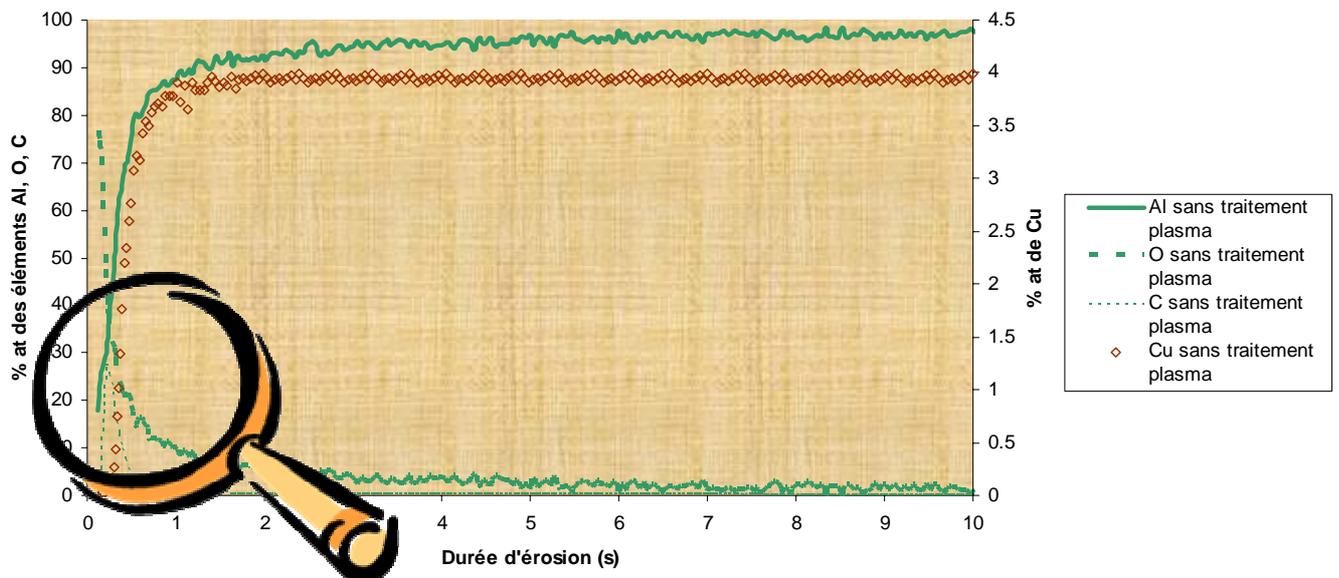
1.4.2.2. SDL

L'analyse SDL fournit pour chaque échantillon le profil de concentration des éléments présents (Al, O, C, Cu) en fonction de la durée d'érosion.

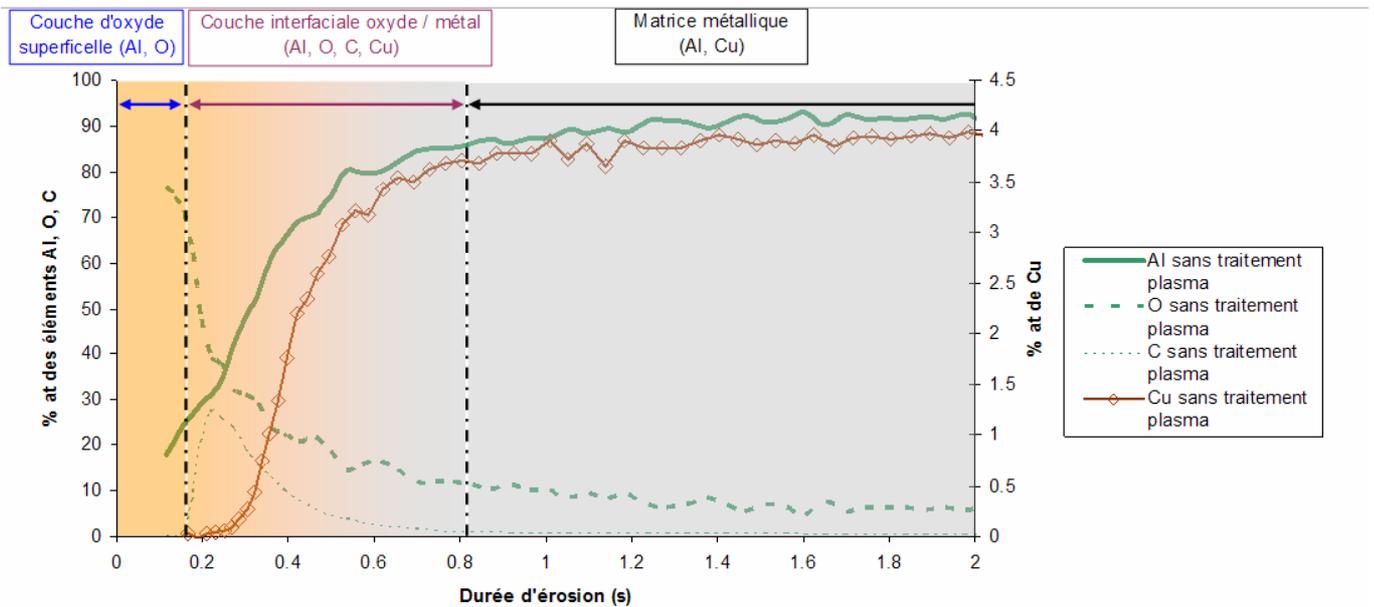
Principe de l'exploitation des données

Sur le Graphe 3-12 correspondant aux dix premières secondes d'érosion de l'échantillon AU4G non traité (durée totale de l'analyse 100 s), il est possible de distinguer trois zones :

- durant les 0,16 premières secondes, seuls les éléments Al et O sont pulvérisés,
- ensuite, de 0,16 s à 0,82 s, le profil de concentration montre la présence de Al, O, C et Cu dont les teneurs respectives évoluent,
- enfin, à partir de 0.82 s, les profils de concentration de Al, Cu, O et C se stabilisent : paliers au dessus de 95 % et 4 % respectivement pour Al et Cu. Les éléments C et O sont à l'état de trace.



a



b

Graph 3-12 : Profils SDL de l'échantillon non traité après 10 s d'érosion (a). Etude plus particulière des deux premières secondes (b).

Ce profil de concentration permet de diviser l'échantillon de la manière suivante (Figure 3-9) :

- une première couche composée de Al et O qui correspond à la couche d'oxyde superficielle. Des analyses complémentaires en XPS sont nécessaires pour identifier la nature de l'oxyde d'aluminium,
- une deuxième couche qui constitue une transition entre l'oxyde superficiel et la matrice métallique. Elle présente un gradient de composition des différents éléments. La concentration en aluminium augmente progressivement jusqu'à se stabiliser aux environs de 95 %. A l'inverse l'oxygène diminue régulièrement jusqu'à disparaître. La présence du carbone à l'interface entre l'oxyde et le métal, provient de la pollution de surface du métal fraîchement poli (SiC du polissage, atmosphère environnant, solvants), juste avant la croissance de la couche d'oxyde natif. Le cuivre, absent au départ, atteint 4% en fin de zone et témoigne du début du matériau massif. La forme assez étendue de l'interface est essentiellement due au profil d'érosion qui n'est pas homogène (Figure 3-4),
- le substrat métallique dont la composition en Al, Cu correspond aux valeurs données pour l'alliage AU4G¹⁶⁵.

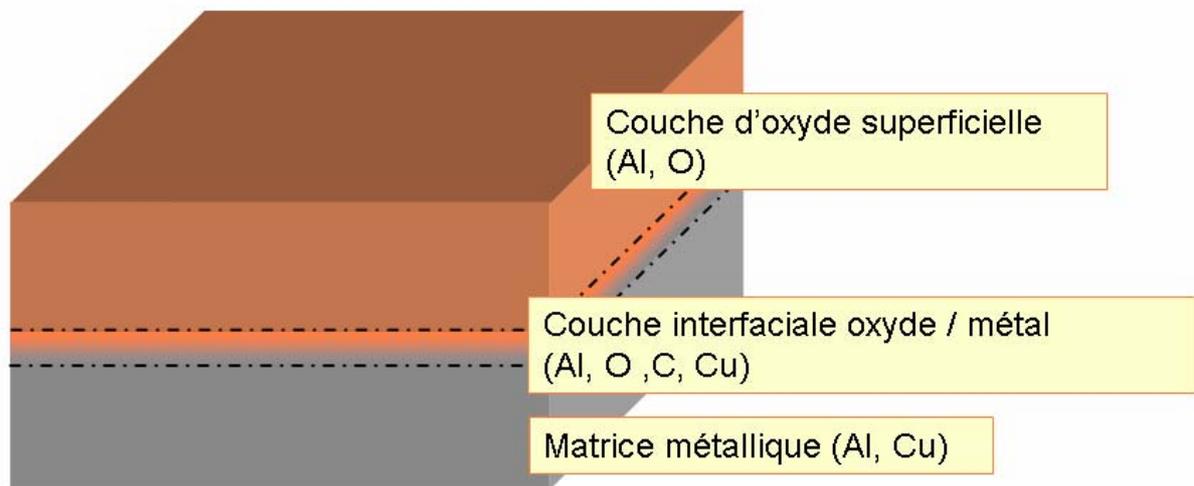


Figure 3-9 : Représentation schématique des couches du substrats AU4G d'après les profils SDL

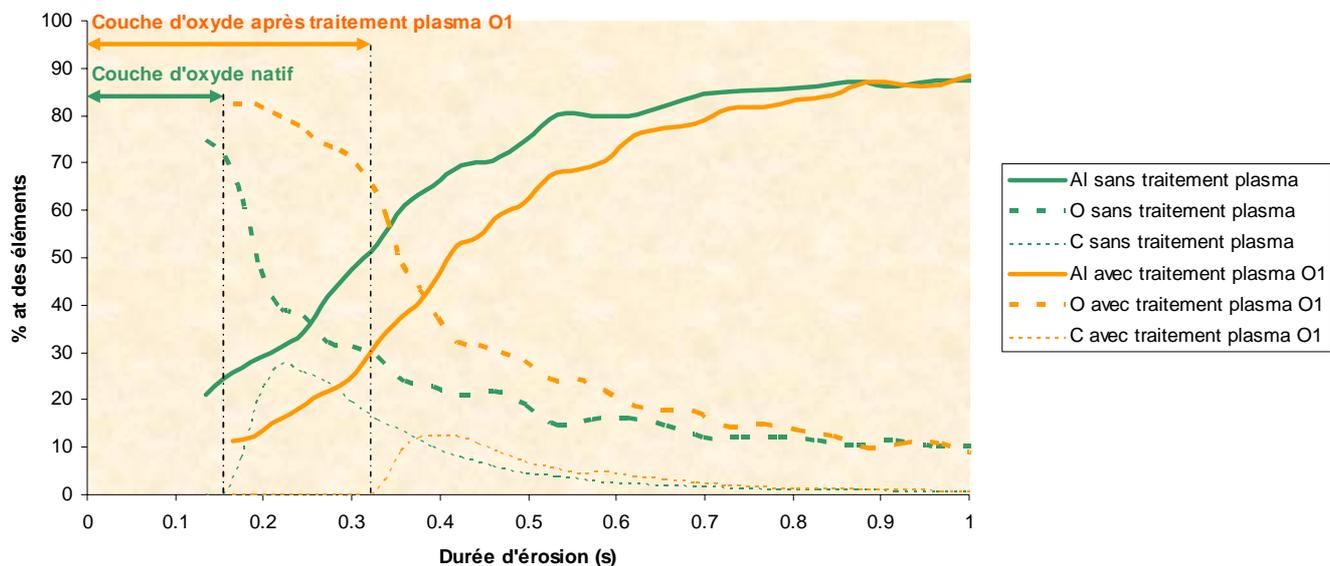
L'apparition du carbone marque la fin de la couche d'oxyde superficielle et sert de repère pour l'analyse des différents substrats soumis aux traitements plasma O1, O2 et O3.

Analyse des résultats obtenus sur les échantillons traités par plasma

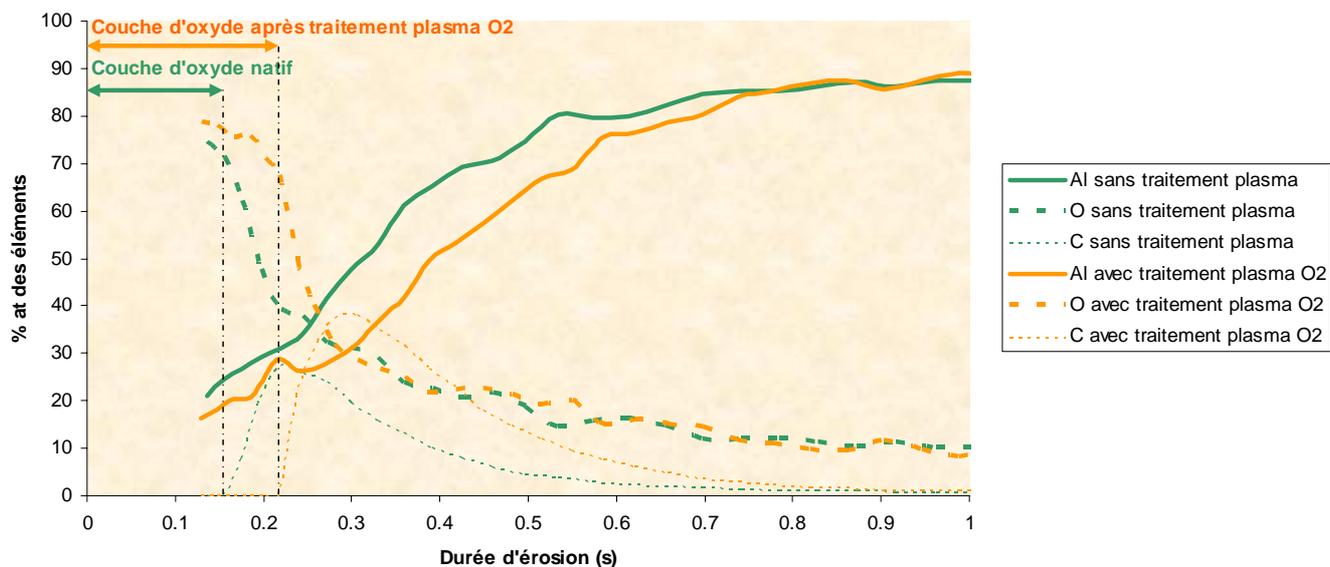
La durée d'érosion de la couche d'oxyde superficielle est plus grande après traitement plasma que sur un substrat non traité (Graphe 3-13, Graphe 3-14, Graphe 3-15) : elle passe par exemple de 0,17 s avant traitement à 0,34 s après traitement plasma O1. Le traitement plasma augmente donc l'épaisseur de la couche d'oxyde natif.

Même si ces durées d'érosion paraissent faibles, une telle évolution est significative : pour chaque échantillon, quatre profils sont enregistrés (répartis au hasard sur la surface) et les résultats présentent une dispersion de l'ordre de 5 %.

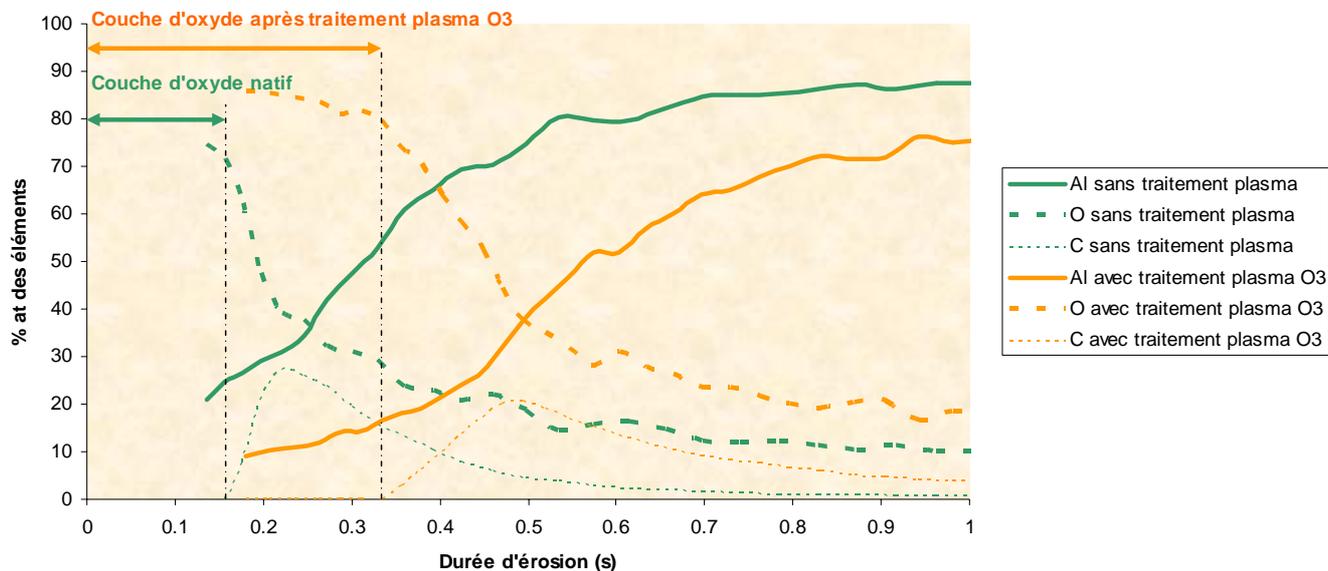
La littérature indique une épaisseur d'oxyde natif sur l'aluminium et ses alliages de 2 à 5 nm^{177,178,179} et la SDL montre que la pulvérisation de la couche d'oxyde natif sur un échantillon non traité dure 0,18 s. La vitesse d'érosion de l'oxyde d'aluminium en surface est donc comprise entre 11 nm/s et 28 nm/s. Il est donc possible d'évaluer l'épaisseur de la couche d'oxyde d'aluminium. Le Graphe 3-16 représente l'évolution de cette épaisseur en fonction des différents traitements plasma O1, O2, O3.



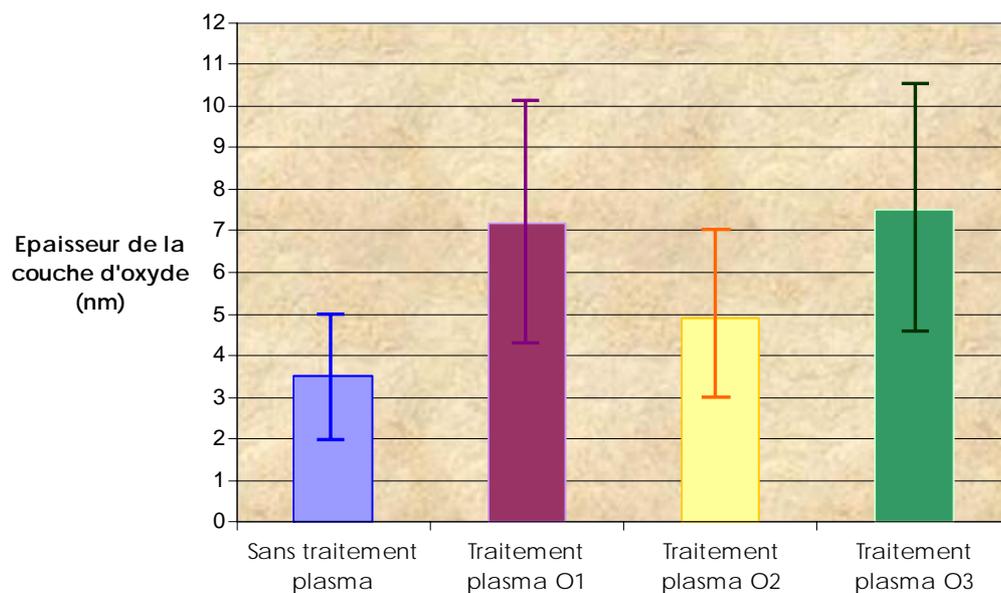
Graph 3-13 : Profil SDL avant et après traitement plasma O1 : (40 passages, 24 mm par rapport à la base du jet plasma)



Graph 3-14 : Profil SDL avant et après traitement plasma O2 : (20 passages, 24 mm par rapport à la base du jet plasma)



Graph 3-15 : Profil SDL avant et après traitement plasma O3 : (40 passages, 39 mm par rapport à la base du jet plasma)



Graph 3-16 : Epaisseur estimée de la couche d'oxyde superficielle en fonction des divers traitements plasma (O1, O2, O3)

L'analyse SDL montre qu'il est possible de doubler l'épaisseur de la couche d'oxyde natif d'un substrat AU4G grâce au traitement par plasma Ar/O₂. La position du substrat par rapport à la base du jet plasma (traitements O1 et O3) ne semble pas avoir d'incidence sur l'épaisseur de la couche d'oxyde formée :

dans la gamme de variation de hauteur considérée, la densité d'oxygène présent est suffisante pour faire croître une couche d'oxyde. En revanche, la durée du traitement est un paramètre important. L'augmentation de l'épaisseur d'oxyde est d'autant plus visible que le nombre de passage devant le plasma est grand : 20 passages entraînent une croissance de 50% de l'épaisseur de l'oxyde natif alors que 40 passages provoquent une augmentation de 100%. Plus la surface du substrat est en présence d'espèces oxygénées excitées, plus la quantité d'oxyde d'aluminium formée est importante.

Hypothèses sur la formation et la composition de la couche superficielle d'oxyde d'aluminium

▫ *Mécanisme de formation de la couche*

D'après la littérature, la diffusion des cations aluminium¹⁸⁰ vers la surface et leur combinaison avec les espèces oxygénées¹⁸¹ adsorbées sont responsables de la formation de la couche d'oxyde superficielle. Les travaux de Jeurgens et al.¹⁸² montrent que la teneur en aluminium de cette couche d'oxyde formée par oxydation thermique est d'autant plus grande que la température de traitement est élevée alors que la teneur en oxygène reste constante (Figure 3-10) : la diffusion des cations métalliques est donc activée par la température. Dans le cas de l'oxydation par la torche plasma micro-onde

Cette diffusion est rendue possible par les effets de charge d'espace, les gradients de concentration, la présence de défauts (lacunes métalliques) au sein de la couche. La théorie de Cabrera-Mott^{183,184,185} montre que, au cours de la croissance de la couche d'oxyde, il se crée un dipole [métal (δ^+) / oxyde en croissance / oxygène adsorbé (δ^-)] qui génère un champ électrique assurant la diffusion des ions métalliques Al^{3+} à travers la couche d'oxyde.

Ce phénomène est accentué dans un plasma d'oxygène. Dans ce cas là, les ions O^{2-} adsorbés à la surface créent un champ négatif qui intensifie la diffusion des cations aluminium. Les travaux de Baier-Saip et al.¹⁸⁶ sur l'oxydation de l'aluminium par un plasma DC d'oxygène à la pression atmosphérique (Corona) ont évalué ce champ à 10^9 V/m.

Concernant l'oxydation de surface par la torche plasma micro-onde à la pression atmosphérique présentée ici, le substrat est trop loin de la base de la flamme pour qu'il existe encore des ions O^{2-} . Ce sont probablement les espèces oxygénées excitées, les groupements hydroxyles adsorbés¹⁸⁷ qui sont responsables de l'oxydation de surface.

Afin d'améliorer l'épaisseur de la couche d'oxyde, il serait donc intéressant d'étudier le rôle des ions oxygène en positionnant le substrat à la base du jet (au niveau du dard où quelques ions sont susceptibles d'exister) ou bien en créant un plasma secondaire à la surface de l'échantillon. Cette dernière méthode, impliquant une polarisation¹⁸⁸ du substrat, nécessitera des études préliminaires car elle risque de perturber le comportement de la torche (formation possible d'arcs, interaction avec les micro-ondes...).

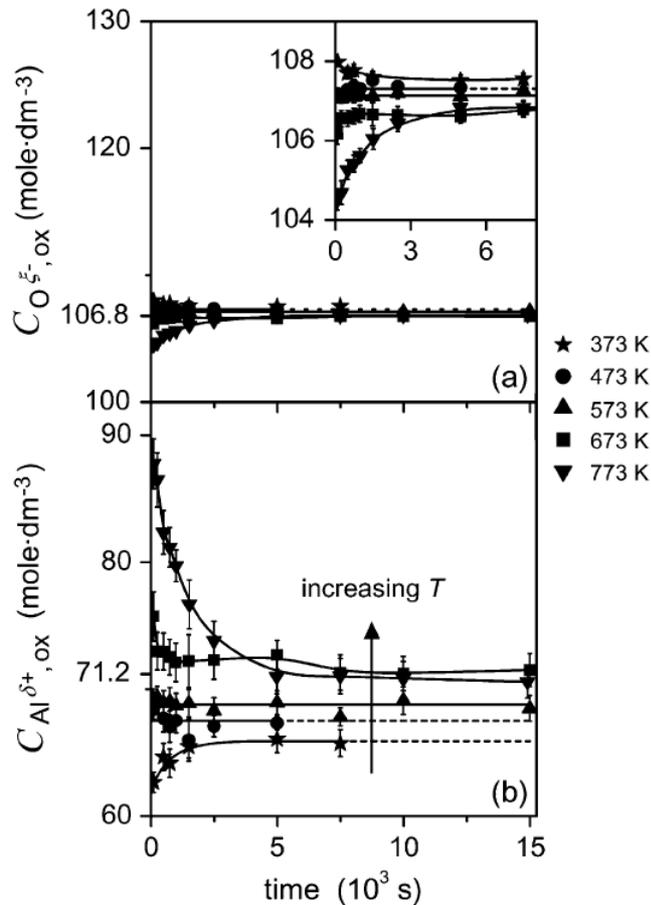


Figure 3-10 : Teneur en oxygène et en aluminium d'une couche d'oxyde réalisée par oxydation thermique d'un barreau d'aluminium¹⁸².

□ Composition de la couche superficielle

A l'heure actuelle, il est seulement possible de dire que la couche superficielle est formée d'oxyde d'aluminium Al_xO_y . La nature de l'oxyde pourra être étudiée précisément par spectroscopie photoélectronique à rayon X (XPS) et sa structure cristalline par microscopie d'émission à transmission (TEM) ou diffraction des rayons X sous incidence rasante (GIXRD).

1.4.3. Bilan sur les essais d'oxydation

Au terme de cette étude préliminaire, il semblerait que la torche plasma micro-onde fonctionnant à la pression atmosphérique soit adaptée à l'oxydation de surface de l'alliage AU4G. En effet, une augmentation de 100 % de l'épaisseur de la couche d'oxyde natif est observée. La formation de cette couche s'accompagne d'une augmentation de l'énergie superficielle (en particulier de la composante

polaire), ce qui confirme la présence d'oxygène en surface et laisse présager d'une bonne adhérence d'éventuels revêtements.

Les profils de concentration des éléments (Al, O, C) en fonction de la durée d'érosion sont obtenus par SDL sur différents échantillons ayant subi ou non un traitement plasma. L'étude comparative de la durée d'érosion de la couche d'oxyde superficielle pour chaque échantillon (validée par une étude statistique) met en évidence l'efficacité du plasma pour accroître l'épaisseur de la couche d'oxyde natif.

Cette dernière peut seulement être estimée en calculant la vitesse d'érosion de l'oxyde d'aluminium à partir de la durée d'érosion mesurée sur un échantillon non traité et de l'épaisseur de la couche d'oxyde natif donnée par la littérature. Pour obtenir directement une résolution en profondeur, des améliorations au niveau du traitement des données^{189,190} sont nécessaires : correction de Vdc pour une réponse fiable en épaisseur, correction de l'hydrogène pour des interfaces plus marquées, comme le montre la Figure 3-11.

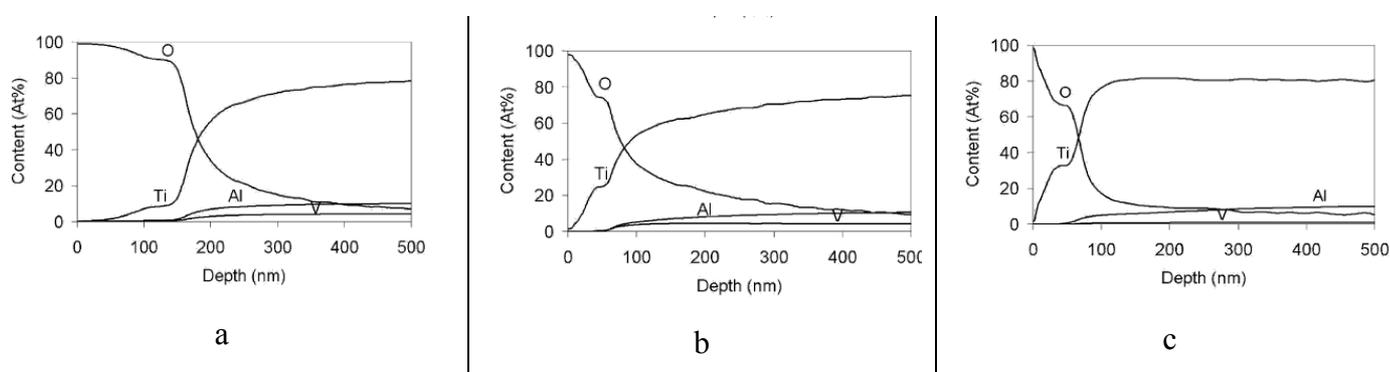


Figure 3-11 : Influence sur les profils de concentrations des corrections appliquées au traitement de données (travaux de Michler et al.¹⁹⁰). Cas d'une couche d'oxyde de titane déposée par sol-gel sur du TA6V.

a : sans corrections de Vdc ni de l'hydrogène

b avec correction de Vdc et sans correction de l'hydrogène

c : avec corrections de Vdc et de l'hydrogène

Cette étude d'oxydation plasma mérite d'être approfondie par des essais supplémentaires pour vérifier la reproductibilité du traitement, et compléter l'étude paramétrique (influence de la puissance, des débits d'argon et d'oxygène, de la vitesse de passage...). Il serait également intéressant de procéder à d'autres types de caractérisation : des analyses par XPS pour déterminer la nature des oxydes, par réflectométrie des rayons X pour la densité, la rugosité et la morphologie des couches.

Il faut enfin souligner que l'épaisseur d'oxyde générée par la torche plasma est nettement inférieure à celle obtenue par anodisation : pour rivaliser avec l'anodisation, il faudrait atteindre quelques microns¹⁷⁰. Les ions oxygène^{186, 191} pourraient jouer un rôle important pour une telle augmentation : il faudrait donc envisager des modifications au niveau de la configuration du système de traitement plasma.

2. Préparation de surface d'un alliage TA6V avant soudage

Ce projet, mené en collaboration avec SNECMA Moteurs (site Evry-Corbeil), étudie les potentialités de la torche plasma pour préparer la surface avant soudure TIG et laser YAG. Il s'agit d'une étude préliminaire de faisabilité. A terme, la torche serait directement intégrée à la ligne de traitement, montée en parallèle de la buse de soudage (sur le même robot) afin de fixer les ailettes de redresseur sur le corps mobile situé dans la partie froide du moteur (compresseur : Figure 3-12). Etant données l'atmosphère corrosive et les contraintes auxquelles sont soumises les pièces en fonctionnement, elles sont en TA6V.

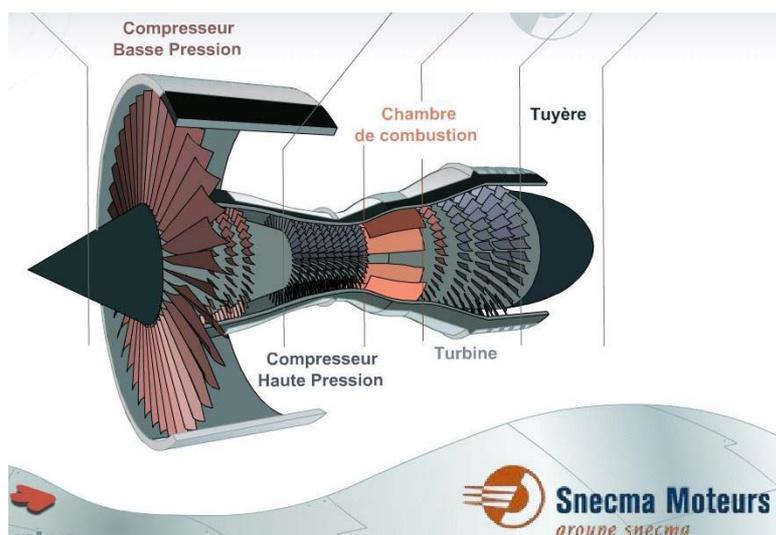


Figure 3-12 : Schéma d'un moteur SNECMA¹⁹². La pièce concernée par cette étude se situe au niveau du compresseur

2.1. Contexte de l'étude – Cahier des charges

L'état de surface détermine la qualité de la soudure : il faut éliminer au mieux toute impureté (graisses, oxydes...) afin d'assurer un bon assemblage des pièces.

A l'heure actuelle, le décapage des pièces en TA6V est réalisé par voie chimique (acides nitrique, sulfurique, fluorhydrique). L'agressivité de ces acides et leur possible impact sur la santé des opérateurs imposent des mesures très strictes de sécurité lors de leur manipulation. Il en résulte que les bains de décapage se situent dans une zone spécialement équipée, loin des postes de soudage, engendrant ainsi une rupture dans la chaîne de traitement qui augmente le risque de contamination de surface (manipulations, stockage...). De plus, ces bains génèrent des rejets qu'il faut traiter.

Pour éviter cela, le traitement de surface par plasma est envisagé comme alternative au décapage chimique, à condition que la vitesse de passage de la torche sur le substrat soit compatible avec celle de la buse de soudage YAG ou TIG (0,167 m/s pour le laser et 0,0033 m/s pour le plasma). La problématique

de l'étude est illustrée par la Figure 3-13 et les contraintes imposées par ce type d'application sont résumées dans le cahier des charges (Tableau 3-9).

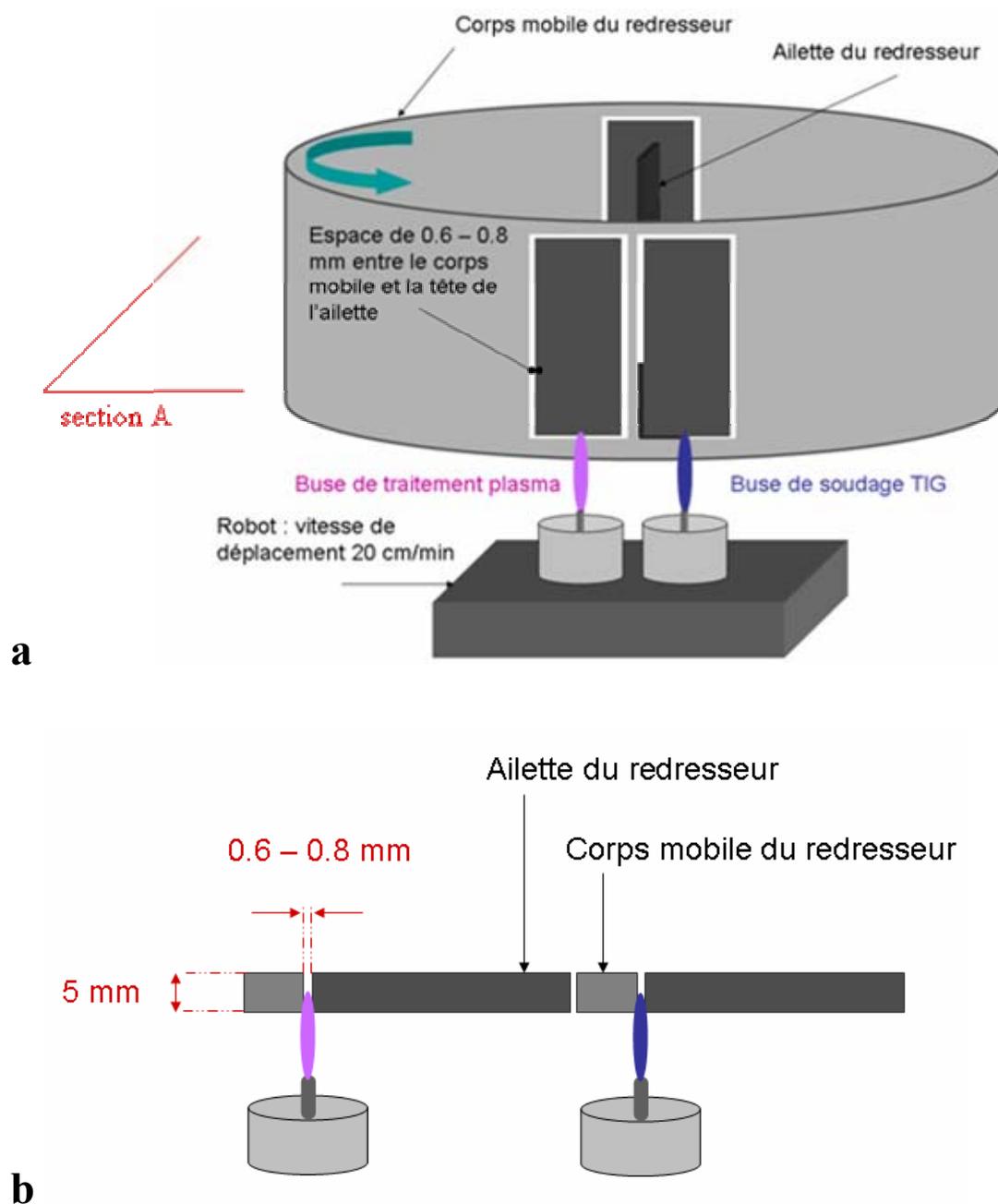


Figure 3-13 : Problématique de la préparation de surface de TA6V avant soudage TIG. (a) vue globale, (b) schéma en coupe selon la section A, vue de dessous.

Tableau 3-9 : Cahier des charges de la préparation de surface avant soudure

<i>Nature du soudage</i>	<i>Etat de surface</i>	<i>Vitesse de défilement (m/s)</i>	<i>Nombre de passages</i>	<i>Distances entre le corps mobile et la tête d'ailette (mm)</i>
Laser YAG	polissage (grit 800) + graissage	0.167	1	0 – 0.2
TIG		0.0033		0.6 – 0.8

Le point clé du travail consiste à vérifier la capacité du plasma à pénétrer dans l'espace libre entre les pièces et à traiter efficacement la surface en un passage, à la vitesse imposée par la technique de soudage.

2.2. Protocole expérimental

Afin de mener cette étude à bien, le montage illustré par la Figure 3-14 a été réalisé. L'espace entre les substrats en TA6V peut varier grâce à la superposition de rondelles métalliques d'épaisseur 0.1 mm.

Afin de se rapprocher de l'état de surface des pièces réelles avant traitement, les substrats sont polis manuellement à l'aide de disques abrasifs en carbure de silicium (grit 800) puis rincés dans l'eau par ultra-sons durant 15 min. Ils sont ensuite recouverts d'une pellicule de graisse commerciale verte pour roulement afin de pouvoir visualiser l'efficacité du traitement (sans graisse, l'énergie de surface du substrat non traité étant déjà de 72 mN/m).

Les échantillons ainsi préparés sont ensuite traités par plasma selon les paramètres rassemblés dans le Tableau 3-10 et caractérisés par la méthode des encres calibrées afin d'évaluer l'évolution de l'énergie de surface et d'en déduire l'efficacité du traitement.

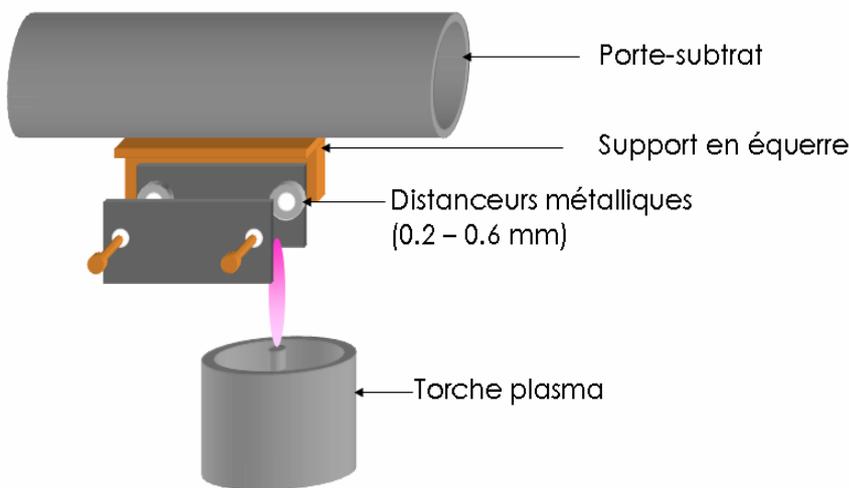


Figure 3-14 : Montage expérimental pour la préparation de surface avant soudure

Tableau 3-10 : Paramètres des traitements plasma pour la préparation de surface avant soudage

Désignation du traitement	Paramètre étudié	Distance entre lamelles TA6V (mm)	Hauteur du substrat (mm)	Nombre de passages	Vitesse de passage (m/s)	Puissance (W)	Débit Ar (slm)
S1	Compatibilité avec soudage laser	0	8	1	0.015	600	7.4
S2		0.2	8	1	0.015	600	7.4
S3	Compatibilité avec soudage TIG	0.6	8	1	0.0034	600	7.4
S4	Vitesse de passage	0.2	8	1	0.0034	600	7.4
S5		0.2	8	1	0.0026	600	7.4
S6	Puissance	0.2	8	1	0.015	900	7.4

2.3. Résultats

Quels que soient les paramètres (S1 à S6), le traitement plasma conduit à une amélioration de l'énergie de surface : elle passe de 38 mN/m à une valeur supérieure ou égale à 72 mN/m (Figure 3-15) qui correspond à l'énergie de surface d'un échantillon non graissé. Seule la taille de la zone traitée diffère, comme l'illustre la Figure 3-16 (le plasma traitant de la même manière les deux échantillons en vis-à-vis, un seul substrat est représenté dans chaque cas).

Le jet plasma traite la partie inférieure du substrat. La présence des distanceurs métalliques empêche le traitement des extrémités droite et gauche de l'échantillon, induisant une forme parabolique de la zone traitée (délimitée par le trait jaune pâle). La hauteur de la zone traitée est donc mesurée au centre, au niveau du maximum de la parabole.

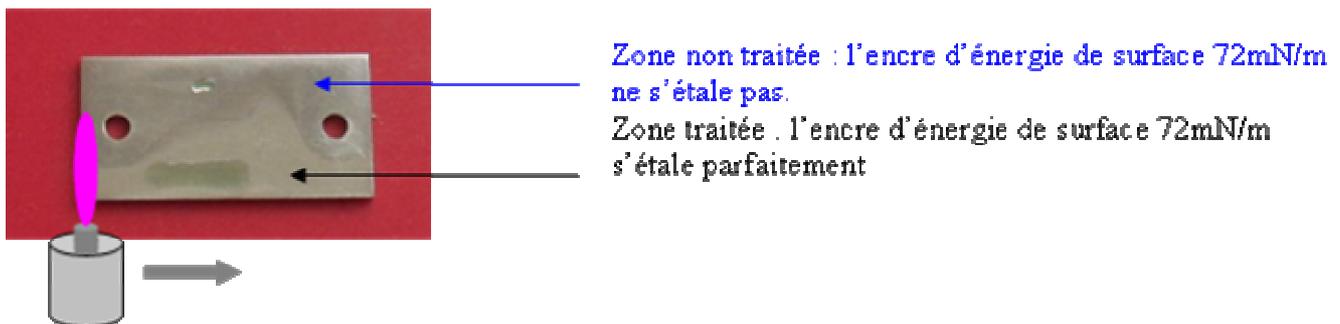


Figure 3-15 : Mise en évidence de la zone traitée par la torche plasma

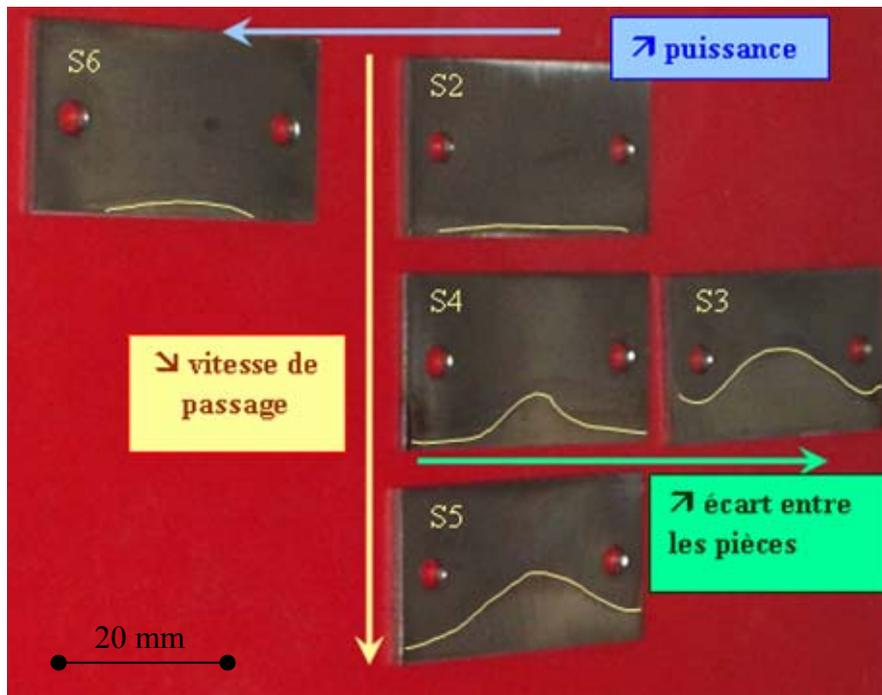


Figure 3-16 : Influence des paramètres de traitements sur le profil de la zone traitée

Exception faite du substrat ayant subi le traitement S1 (cas où les échantillons sont en contact), tous les échantillons présentent une zone traitée plus ou moins grande, dépendant des paramètres expérimentaux.

Plus la vitesse de passage de l'échantillon du substrat devant la flamme est lente, plus la zone de traitement est étendue : sa hauteur passe de 0.5 mm à 7 mm quand la vitesse varie de 0.015 m/s à 0.0034 m/s. Le substrat étant soumis à l'action des espèces énergétiques du plasma pendant plus longtemps, le dégraissage est plus efficace.

De même, l'élévation de la puissance (600 W à 900W) augmente légèrement la hauteur de la zone de traitement qui passe de 0,5 mm à 1 mm, pour une vitesse de passage de 0.015 m/s. Cette hauteur semble néanmoins trop faible par rapport à la profondeur de pénétration du soudage.

Enfin, l'écart entre les pièces influe également sur la superficie traitée : quand cet écart varie de 0.2 mm à 0.6 mm, la hauteur de zone traitée augmente de 5 mm à 12 mm. Tant que l'écart entre les pièces ne dépasse pas le diamètre de la zone plasma (environ 2 mm), plus cet espacement est grand plus la pénétration du jet plasma est grande, générant ainsi un traitement sur une plus large zone.

L'ensemble de ces résultats est en accord avec ceux de l'étude précédente. Cette étude préliminaire de faisabilité conduit à des résultats satisfaisants. Les contraintes au niveau des paramètres expérimentaux imposées par le cahier des charges permettent un traitement efficace des substrats de TA6V sur une zone allant de 0,5 mm à 12 mm de hauteur : le traitement par torche plasma en parallèle du soudage TIG

semble particulièrement prometteur (Tableau 3-11). Il reste maintenant à traiter des éprouvettes plus proches de la géométrie des pièces réelles et à les tester en soudage.

Tableau 3-11 : Bilan des résultats sur le traitement de surface TA6V par plasma avant soudage

<i>Technique de soudage</i>	<i>Désignation du traitement plasma</i>	<i>Hauteur de la zone traitée (mm)</i>	<i>Accord avec le cahier des charges</i>
<i>Laser YAG</i>	S1	0	non
	S6	1	oui
<i>TIG</i>	S3	12	oui

Enfin, il serait également intéressant d'étudier les capacités de la torche pour retirer la couche d'oxyde superficielle du TA6V. Des essais ont été menés sur des substrats laminés dont l'état de surface présentait une importante couche de calamine : ils n'ont pas abouti, essentiellement en raison de la nature des gaz plasmagènes disponibles sur la torche. Pour un traitement plus agressif, il faudrait par exemple utiliser un mélange argon / hydrogène ou hélium / hydrogène¹⁹³.

3. Conclusion

Les études développées dans ce chapitre montrent la capacité de la torche plasma micro-onde à préparer la surface de substrats métalliques à la pression atmosphérique.

L'efficacité du traitement est caractérisée en termes :

- d'énergie de surface par encres calibrées ou mesure d'angle de contact,
- de profils de concentration par spectroscopie à décharge lumineuse.

Ces techniques établissent un compromis entre facilité de mise en œuvre, rapidité d'analyse et qualité des résultats.

Dans tous les cas, l'efficacité du traitement est étroitement liée aux paramètres expérimentaux. Une augmentation de la puissance, du débit, de la durée du traitement et un rapprochement du substrat vers la base du jet plasma induisent une densité élevée d'espèces actives et intensifient donc le traitement. Il faut cependant établir un compromis entre efficacité du traitement et échauffement du substrat afin d'éviter toute dégradation thermique (qui pourrait entraîner une diminution des propriétés mécaniques) ainsi que le dépôt éventuel de polluants.

Concernant l'application menée avec Turbomeca sur la préparation de surface de l'AU4G avant revêtement peinture comme relais à l'anodisation chromique et au dégraissage solvant, le traitement plasma permet de doubler l'épaisseur de la couche d'oxyde natif (même si elle reste bien inférieure à celle obtenue par anodisation). L'énergie de surface d'un substrat graissé passe de 32 à 72 mN/m après un traitement plasma durant moins de 5 minutes.

Il en est de même pour le traitement de TA6V : les paramètres opératoires de la torche plasma nécessaires au nettoyage de surface semblent à priori compatibles avec les contraintes imposées par les procédés de soudage (le TIG en particulier). Après traitement plasma, l'énergie de surface d'un échantillon graissé est la même que celle d'un échantillon propre. De plus, la taille de la zone traitée est en accord avec les exigences géométriques de l'application visée.

Tous ces résultats préliminaires sont encourageants et méritent une étude plus approfondie dans les directions suivantes :

- des essais supplémentaires pour confirmer les résultats et la reproductibilité du procédé,
- une analyse plus complète de l'influence des paramètres expérimentaux : mise en évidence d'éventuels couplages par plan d'expérience (par exemple, le rôle de la puissance micro-onde sur l'efficacité en fonction du débit de gaz),
- des caractérisations par d'autres techniques pour améliorer la compréhension du procédé et des phénomènes mis en jeu : l'XPS pour déterminer la composition de la couche d'oxyde et le TEM pour identifier sa structure cristalline, du diagnostic plasma en ligne pour mettre en évidence les produits de décomposition de la graisse...,
- l'amélioration de la conception de l'installation plasma : ligne d'hydrogène,
- le traitement d'éprouvettes préindustrielles et de pièces réelles.

Cette dernière étape pourra être menée sur le prototype de nettoyage plasma qui sera installé au CITRA (Centre d'Ingénierie des Traitements et Revêtements de Surfaces Avancées) dans un proche avenir et qui constitue le passage à l'échelle préindustrielle de la torche laboratoire étudiée dans cette thèse.

Conclusion générale

Une torche plasma micro-onde fonctionnant à la pression atmosphérique est appliquée à la préparation de surfaces métalliques et plus particulièrement aux deux cas suivants :

- le nettoyage et l'oxydation de surface d'alliage base aluminium avant revêtement peinture afin d'éliminer les étapes de dégraissage par solvant et d'anodisation mettant en jeu le chrome hexavalent,
- le dégraissage de pièces de TA6V avant soudage laser ou TIG en relais au décapage chimique.

Cette torche, conçue par le LPGP, a tout d'abord été installée au sein du laboratoire SPCTS. Cette implantation a impliqué la mise en place de ligne de gaz, la conception et réalisation du porte-substrat permettant le traitement des échantillons.

Afin d'adapter les conditions de fonctionnement de la torche au type d'applications visé, il a été nécessaire de mieux comprendre le comportement du plasma par spectroscopie d'émission optique d'une part et modélisation électromagnétique d'autre part.

La torche génère un plasma stable, fin (dard de diamètre 2 mm), lumineux, surmonté d'un panache qui semble moins dense : la densité d'espèces actives observée par spectroscopie est d'autant plus grande que la distance par rapport à la base du jet plasma est faible. Etant donné que les espèces sont principalement excitées par collision électrons – neutres, ce comportement suggère l'existence d'un gradient de densité électronique. D'autre part, il est mis en évidence que le plasma dont la température d'excitation est égale à 7500 K, est de type ionisant (donc particulièrement actif) et vérifie partiellement l'équilibre de Boltzmann : pour les états 4p, 5p et supérieurs, les processus d'excitation sont compensés par la désexcitation provenant de collisions électrons – neutres.

En se basant sur ces données expérimentales ainsi que sur celles exposées dans la littérature, les calculs électromagnétiques ont permis de déterminer la densité de puissance absorbée par le plasma. Elle est d'autant plus grande que la fréquence de collisions électrons – neutres est élevée.

Il a également été possible d'ajuster la géométrie de la structure de manière à optimiser la transition entre le mode TE₁₀ (guide d'onde) et TEM (ligne coaxiale) : elle doit être excitée à une fréquence appartenant à la gamme délivrée par le générateur micro-onde. La structure est bien accordée quand aucune onde stationnaire est créée et que le maximum de puissance est transféré au plasma. Le réglage des paramètres

géométriques permettant un tel accord n'est pas unique mais se retrouve périodiquement : tous les $\lambda/2$ quand la dimension de la ligne coaxiale ou de l'amorceur varie, tous les $\lambda g/2$ quand il s'agit du guide.

A partir de cette structure optimisée, il est possible de déterminer des conditions de fonctionnement capables de favoriser la création d'une densité maximale d'espèces actives, assurant ainsi un traitement plasma efficace :

- une puissance aux alentours de 600 W,
- un débit élevé de gaz plasmagène (entre 7 et 10 slm),
- un positionnement le plus près possible de la base du jet plasma.

Cependant, il faut également limiter l'échauffement du substrat, notamment grâce à :

- un temps de séjour limité de l'échantillon dans le plasma obtenu en privilégiant un nombre élevé de passages rapides dans le jet plasma de manière à ne pas nuire à l'efficacité et l'homogénéité du traitement,
- un gainage du plasma par un gaz moléculaire tel que l'oxygène à un débit aux alentours de 4 slm afin de refroidir le plasma (phénomène de turbulence) tout en ne perturbant pas trop la densité d'espèces actives.

Ces conditions opératoires ont constitué le point de départ à l'étude des potentialités de la torche pour la préparation de surfaces métalliques, il s'est agi ensuite de les ajuster au cas par cas.

Le dégraissage plasma de substrats métalliques (Al2024, TA6V) est efficace puisqu'il permet d'améliorer l'énergie de surface du substrat traité : elle passe de 32 à 72 mN/m. Il est favorisé par une densité d'espèces actives importante. Cependant, même si le mécanisme de décomposition n'est pas élucidé, il existe des paramètres nuisant à la qualité du traitement :

- plus la quantité d'oxygène est grande, moins la graisse est éliminée : peut-être la graisse est-elle polymérisée ou le plasma trop refroidi,
- une température trop élevée entraîne la présence d'amas de graisse cuite à la surface du substrat, indésirable en vue d'étapes ultérieures d'assemblage ou de revêtement des pièces traitées.

Les résultats relatifs à l'oxydation de surface de l'alliage base aluminium sont également encourageants dans la mesure où la couche d'oxyde natif est doublée. Il reste maintenant à savoir si l'épaisseur d'oxyde générée est suffisante pour induire un comportement en corrosion capable de rivaliser avec celui d'une couche d'anodisation.

L'ensemble de ces résultats est donc prometteur et laisse entrevoir de nombreuses perspectives quant au développement de la torche plasma micro-onde.

Il semble dans un premier temps intéressant d'approfondir la connaissance du plasma par la mise en œuvre de techniques de diagnostic complémentaires ainsi que d'une étude centrée sur la modélisation des écoulements.

Ensuite, il serait nécessaire d'apporter des améliorations à la structure :

- un amorçage autonome grâce à une cavité cylindrique sera un atout majeur pour l'industrialisation du procédé,
- un gainage du jet plasma en vortex pourrait améliorer l'oxydation de surface en augmentant le temps de séjour de l'oxygène dans le plasma.

De plus, une meilleure compréhension des processus intervenant au cours du dégraissage et de l'oxydation pourrait permettre d'améliorer l'efficacité des traitements plasma. Ceci implique :

- la réalisation d'essais complémentaires (notamment l'utilisation d'un plan d'expérience pouvant mettre en évidence d'éventuels couplages ainsi que d'autres points de fonctionnement),
- la mise en place de techniques de diagnostic en ligne pour analyser la composition du plasma en cours de traitement,
- l'utilisation de techniques de caractérisation de surfaces supplémentaires pour mieux comprendre les modifications induites par le plasma.

D'autre part, il faudrait extrapoler les essais présentés ici au traitement de pièces réelles : ceci pourra être réalisé sur le prototype CITRA dédié au nettoyage plasma à pression atmosphérique dont la conception devrait débuter prochainement et qui constitue le passage à l'échelle préindustrielle de la torche plasma micro-onde de laboratoire.

Enfin, il sera intéressant d'élargir le domaine d'applications de la torche plasma micro-onde au traitement de pièces plastiques, de verre ainsi qu'à la réalisation de dépôt : ce dernier point fait l'objet d'une thèse qui démarre en octobre au laboratoire.

Annexe I. Liste des sigles

<i>Sigle</i>	<i>Signification</i>	<i>Page</i>
APPJ	Atmospheric pressure plasma jet <i>Jet plasma à la pression atmosphérique</i>	19
APS	Air plasma spray <i>Projection plasma</i>	39
DBD	Dielectric barrier discharge <i>Décharge à barrière diélectrique</i>	14
DC	Direct current <i>Courant continu</i>	10
HEIOS	Hollow electrode with integrated open structure <i>Système de structure ouverte à cathode creuse</i>	23
HELIOS	Hollow electrode with linear integrated open structure <i>Système linéaire de structure ouverte à cathode creuse</i>	23
ICP	Inductively coupled plasma <i>Plasma couplé inductivement</i>	17
LTE	Local thermodynamic equilibrium <i>Equilibre thermodynamique local</i>	6
MPJ	Microwave plasma jet <i>Jet plasma micro-onde</i>	25
MPT	Microwave plasma torch <i>Torche plasma micro-onde</i>	27
MTD	Microwave torch discharge <i>Torche à décharge micro-onde</i>	25
PECVD	Plasma enhanced chemical vapor deposition <i>Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma</i>	41
pLTE	Partial local thermodynamic equilibrium <i>Equilibre thermodynamique local partiel</i>	6
PTA	Plasma transferred arc <i>Plasma d'arc transféré</i>	10
RF	Radio frequency (13.56 GHz) <i>Radio fréquence (13.56 GHz)</i>	17
TIA	Torche à injection axiale	25
TIAGO	Torche à injection axiale sur guide d'onde	25

Annexe II. La turbulence

Le caractère turbulent d'un écoulement est déterminé par la valeur du nombre de Reynolds R_e défini par l'Equation 1 :

$$Re = \frac{\rho v d}{\mu} = \frac{\rho}{\mu} \frac{4\phi}{\pi d} \quad \text{Equation 1}$$

Pour une température des neutres $T_n = 3000$ K (évaluée par les travaux de Timmermanns et al.¹⁹⁴), la littérature donne la valeur de la densité d'argon $\rho = 1.62 \times 10^{-1} \text{ kg.m}^{-3}$ et celle de la viscosité $\mu = 1.2 \times 10^{-4} \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Avec un débit de gaz plasma $\phi = 7.5 \text{ slm}$ et un diamètre de buse $d = 2 \text{ mm}$, le nombre de Reynolds en sortie de buse est égal à 6.4×10^3 . Cette valeur est supérieure à la valeur critique du nombre de Reynolds¹⁹⁵ au dessus de laquelle un écoulement devient turbulent $Re_{crit} = 1.2 \times 10^3$.

La turbulence de l'écoulement plasma induit un engouffrement de l'atmosphère environnant au sein du jet plasma, comme l'indique la Figure 1.

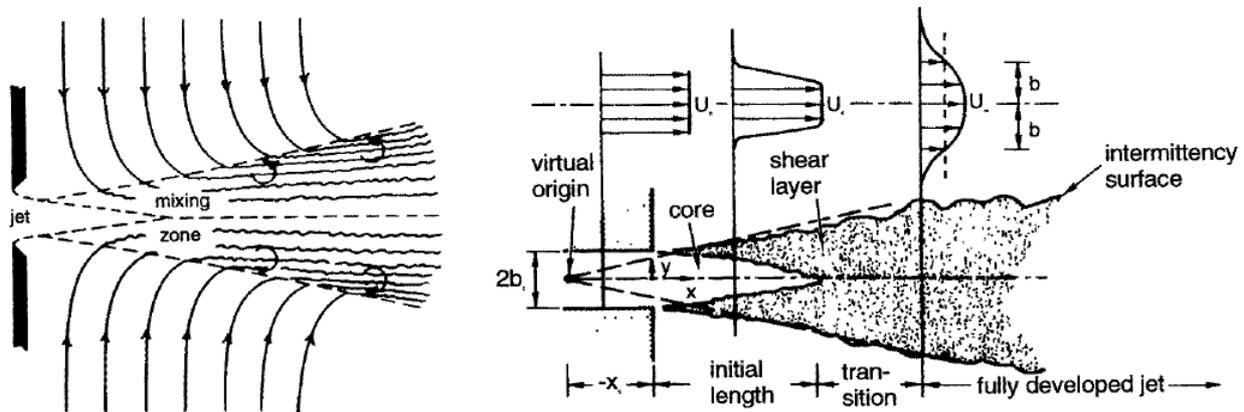


Figure 1 : Phénomènes de turbulence pour un jet plasma¹⁹⁶

Annexe III. Guidage des ondes électromagnétiques

1. Généralités

1.1. Les équations de Maxwell^{144, 197}

Une onde électromagnétique qui se propage sans atténuation parallèlement à un axe Oz est une onde progressive. Les champs électrique et magnétique varient selon les Equation 2 et Equation 3 :

$$\vec{E} = \vec{E}_0(x, y) \times e^{-\frac{2\pi jz}{\lambda_g}} \quad \text{Equation 2}$$

$$\vec{H} = \vec{H}_0(x, y) \times e^{-\frac{2\pi jz}{\lambda_g}} \quad \text{Equation 3}$$

Si l'onde étudiée se propage sans atténuation dans le sens positif, λ_g est une constante réelle positive : elle désigne la longueur de l'onde qui se propage dans le guide.

Il est commode de définir \vec{E}_0 par sa projection \vec{E}_T sur le plan xOy et par sa composante \vec{E}_Z sur l'axe Oz de vecteur unitaire \vec{u} , comme le montrent les Equation 4 et Equation 5 :

$$\vec{E}_0 = \vec{E}_T + E_Z \vec{u} \quad \text{Equation 4}$$

$$\vec{H}_0 = \vec{H}_T + H_Z \vec{u} \quad \text{Equation 5}$$

Cette onde électromagnétique obéit aux lois de Maxwell définies par les Equation 6 à Equation 9 comme suit :

$$\vec{\text{rot}} \vec{H} = j\omega \varepsilon \vec{E} \quad \text{Théorème d'Ampère} \quad \text{Equation 6}$$

$$\text{div} \vec{H} = 0 \quad \text{Théorème de Gauss (conservation du flux magnétique)} \quad \text{Equation 7}$$

$$\vec{\text{rot}} \vec{E} = -j\omega \mu \vec{H} \quad \text{Loi d'induction} \quad \text{Equation 8}$$

$$\text{div} \vec{E} = 0 \quad \text{Théorème de Gauss quand il n'y a pas de charges libres} \\ \text{(conservation du flux électrique)} \quad \text{Equation 9}$$

où ε, μ désignent respectivement la constante diélectrique et la perméabilité magnétique du milieu traversé par l'onde et $\omega = 2\pi \frac{c}{\lambda}$ représente la pulsation de l'onde (λ étant la longueur de propagation de l'onde dans le vide).

A partir des équations de Maxwell, il est possible d'exprimer les composantes transversales des champs électriques et magnétiques en fonction des composantes axiales E_Z et H_Z puis de déterminer séparément ces dernières. En tenant compte de la relation qui donne la vitesse de propagation v de l'onde dans le milieu traversé définie par l'expression Equation 10, ce calcul aboutit aux Equation 11 à Equation 14 .

$$v = \frac{\omega}{2\pi} \lambda = \frac{1}{\sqrt{\epsilon\mu}} \quad \text{Equation 10}$$

$$\vec{E}_T = \frac{\sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}} \frac{2\pi j}{\lambda} \vec{u} \times \vec{\text{grad}} H_Z + \frac{2\pi j}{\lambda_g} \vec{\text{grad}} E_Z}{4\pi^2 \left(\frac{1}{\lambda^2} - \frac{1}{\lambda_g^2} \right)} \quad \text{Equation 11}$$

$$\vec{H}_T = \frac{\sqrt{\frac{\epsilon}{\mu}} \frac{2\pi j}{\lambda} \vec{u} \times \vec{\text{grad}} E_Z + \frac{2\pi j}{\lambda_g} \vec{\text{grad}} H_Z}{4\pi^2 \left(\frac{1}{\lambda^2} - \frac{1}{\lambda_g^2} \right)} \quad \text{Equation 12}$$

$$\Delta E_Z + 4\pi^2 \left(\frac{1}{\lambda^2} - \frac{1}{\lambda_g^2} \right) E_Z = 0 \quad \text{Equation 13}$$

$$\Delta H_Z + 4\pi^2 \left(\frac{1}{\lambda^2} - \frac{1}{\lambda_g^2} \right) H_Z = 0 \quad \text{Equation 14}$$

Pour l'instant, le cas où $\lambda = \lambda_g$ est exclu.

Les Equation 11 à Equation 14 montrent qu'une onde guidée qui se propage dans le diélectrique considéré (ϵ, μ) peut toujours être considérée comme la superposition de deux ondes :

- une onde pour laquelle $E_Z = 0$. Elle est appelée onde TE (transverse électrique) ou onde H,
- une onde pour laquelle $H_Z = 0$. Elle est appelée onde TM (transverse magnétique) ou onde E.

1.2. Ondes TE (ou H) Erreur ! Signet non défini.

Dans ce cas, E_Z est nul. La combinaison des Equation 11 et Equation 12 aboutit à l'Equation 15 :

$$\vec{E}_T = -\sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}} \frac{\lambda_g}{\lambda} (\vec{u} \times \vec{H}_T) \quad \text{Equation 15}$$

Les vecteurs E_T et H_T sont donc orthogonaux. Si λ_g est un réel positif, la disposition des vecteurs est telle que le trièdre $(\vec{E}_T, \vec{H}_T, \vec{u})$ soit direct. L'expression du vecteur H_T montre qu'il dérive d'un potentiel qui

est proportionnel à H_z . Les lignes de champ magnétique \vec{H}_T sont donc les trajectoires orthogonales aux courbes $H_z = cte$. Il en résulte que les lignes de champ électrique sont les courbes $H_z = cste$.

1.3. Ondes TM (ou E) Erreur ! Signet non défini.

Ce sont les ondes pour lesquelles H_z est nul. De même que pour les ondes H, il est possible de montrer que les vecteurs E_T et H_T sont perpendiculaires. De plus \vec{E}_T dérive d'un potentiel E_z . Les courbes $E_z = cste$ sont donc les lignes de champ magnétique.

1.4. Longueur d'onde de coupure¹⁹⁸

La longueur d'onde de coupure λ_c est définie par l'Equation 16

$$\frac{1}{\lambda_c^2} = \frac{1}{\lambda^2} - \frac{1}{\lambda_g^2} \quad \text{Equation 16}$$

Il ne peut y avoir propagation dans le guide que si λ_g est réelle et positive, donc si $\lambda < \lambda_c$.

λ_c définit un seuil, correspondant à une fréquence f_c dite "fréquence de coupure". Lorsque l'on excite un guide avec un signal de fréquence décroissante, la propagation s'arrête pour $f < f_c$. Pour chaque type d'onde, la valeur de la longueur d'onde de coupure est liée aux dimensions géométriques du guide.

Pour guider des micro-ondes, il faut dimensionner le guide de manière à ce que la longueur d'onde de coupure soit supérieure à 122.4 mm qui d'après l'Equation 17 correspond à la longueur de propagation de l'onde dans le vide λ à la fréquence $f = 2.45$ GHz

$$f = \frac{c}{\lambda} \quad \text{Equation 17}$$

La longueur de propagation de l'onde dans le guide λ_g est ensuite déduite de l'Equation 16.

1.5. Ondes TEM Erreur ! Signet non défini.

Ces ondes correspondent au cas où $\lambda = \lambda_g$. La vitesse de propagation est alors égale à la vitesse de propagation v des ondes planes dans le milieu considéré.

La résolution des équations de Maxwell aboutit à la conclusion que E_z et H_z sont nuls.

Une onde TEM est donc une onde purement transverse, qui reste plane : elle ne possède aucune composante selon la direction de propagation.

Comme pour une onde plane, les vecteurs E et H sont perpendiculaires. Le champ électrique dérive d'un potentiel qui a des valeurs constantes sur les contours des conducteurs. Les lignes de champ magnétique, trajectoires orthogonales des lignes de champ électrique, s'identifient avec les lignes équipotentiels.

En résumé, il est possible de distinguer deux grands types d'onde qui se propagent dans le diélectrique considéré :

- les ondes purement transverses qui ne possèdent aucune composante selon la direction de propagation,
- les ondes ayant une composante selon la direction de propagation. Il a été montré que, dans ce cas, l'onde guidée peut toujours s'écrire comme une combinaison linéaire d'ondes TE (E_z nul) et TM (H_z nul).

2. Conditions aux limites imposées par des conducteurs parfaits

Il s'agit ici de déterminer de façon explicite les composantes des ondes qui se propagent dans le guide, en tenant compte des conditions aux parois imposées par le type de guide utilisé.

Etant donné que le montage de la torche plasma micro-onde fonctionnant à pression atmosphérique ne comporte que deux types de guide d'onde (rectangulaire et coaxial), seuls ces cas seront détaillés.

2.1. Guide rectangulaire¹⁹⁸

Les caractéristiques géométriques du guide rectangulaire sont représentées sur la Figure 2.

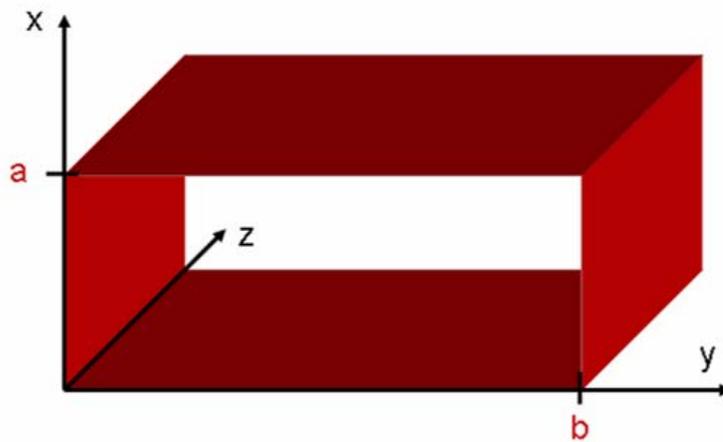


Figure 2 : Représentation schématique du guide rectangulaire

Pour les deux types d'onde (TE ou TM), il faut résoudre une équation différentielle du type de l'Equation 18.

$$\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda_c^2} U = 0 \quad \text{Equation 18}$$

où U désigne soit H_z soit E_z .

Pour résoudre cette équation différentielle, il suffit de séparer les variables et de chercher des solutions de la forme $U = f(x) \times g(y)$.

L'Equation 18 devient alors :

$$\frac{1}{f} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{1}{g} \frac{\partial^2 g}{\partial y^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda_c^2} = 0 \quad \text{Equation 19}$$

Les fonctions f et g ont alors déterminées par les Equation 20 et Equation 21 :

$$\frac{1}{f} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = -K_1^2 \quad \text{Equation 20}$$

$$\frac{1}{g} \frac{\partial^2 g}{\partial x^2} = -K_2^2 \quad \text{Equation 21}$$

$$\text{Avec } K_1^2 + K_2^2 = \left(\frac{2\pi}{\lambda_c} \right)^2.$$

Il vient alors les Equation 22 et Equation 23 :

$$f = A_1 \cos K_1 x + A_2 \sin K_2 x \quad \text{Equation 22}$$

$$g = B_1 \cos K_2 y + B_2 \sin K_2 y \quad \text{Equation 23}$$

Les coefficients $A_1, A_2, B_1, B_2, K_1, K_2$, (et par suite λ_c) ne peuvent être déterminées que par les conditions aux parois. Ces condition aux limites diffèrent selon que le mode considéré est de type TE ou TM.

2.1.1. Ondes TE ou M

La condition aux limites imposée à une onde TE par un conducteur parfait est que le vecteur E_T soit, en tout point du rectangle qui limite une section droite du guide, perpendiculaire à celle-ci. Ceci équivaut à exprimer que $\overrightarrow{\text{grad}} H_z$ est tangent aux parois. La fonction U décrite précédemment désigne H_z .

La condition aux limites se traduit alors au niveau des parois horizontales ($x = 0$ et $x = a$) par l'Equation 24 :

$$\frac{\partial U}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial x} = 0 \quad \text{Equation 24}$$

Ce qui implique les relations suivantes au niveau des coefficients :

$$A_1 = 0 \quad \text{Equation 25}$$

$$K_1 = \frac{n\pi}{a} \quad \text{Equation 26}$$

De même pour les parois verticales ($y = 0$ et $y = b$), les constantes sont données par les Equation 27 et Equation 28 :

$$B_1 = 0 \quad \text{Equation 27}$$

$$K_2 = \frac{p\pi}{b} \quad \text{Equation 28}$$

n et p sont des entiers quelconques.

A partir de l'expression des constantes A_1 , B_1 , K_1 , K_2 , le champ H_z est donné par l'Equation 29 :

$$H_z = H_0 \cos n\pi \frac{x}{a} \times \cos p\pi \frac{y}{b} \quad \text{Equation 29}$$

Les conditions aux limites imposent à λ_c , une suite discontinue de valeurs réelles et positives définie par l'Equation 30 :

$$\frac{1}{\lambda_c^2} = \left(\frac{n}{2a}\right)^2 + \left(\frac{p}{2b}\right)^2 \quad \text{Equation 30}$$

Les autres composantes du champ électromagnétique sont déduites de l'Equation 12, comme le montrent les Equation 31 à Equation 34 :

$$H_x = \frac{jn\lambda_c^2}{2a\lambda_g} H_0 \times \sin n\pi \frac{x}{a} \times \cos p\pi \frac{y}{b} \quad \text{Equation 31}$$

$$H_y = \frac{jp\lambda_c^2}{2b\lambda_g} H_0 \times \cos n\pi \frac{x}{a} \times \sin p\pi \frac{y}{b} \quad \text{Equation 32}$$

$$E_x = \frac{j}{2} \sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}} \frac{p\lambda_c^2}{b\lambda} H_0 \times \cos n\pi \frac{x}{a} \times \sin p\pi \frac{y}{b} \quad \text{Equation 33}$$

$$E_y = -\frac{j}{2} \sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}} \frac{n\lambda_c^2}{a\lambda} H_0 \times \sin n\pi \frac{x}{a} \times \cos p\pi \frac{y}{b} \quad \text{Equation 34}$$

Les modes des ondes sont désignés par les deux indices n et p : H_{np} . Dans cette notation, n désigne la périodicité (nombre de nœuds ou de ventres) suivant Ox et p , la périodicité selon Oy , comme le montre la Figure 3.

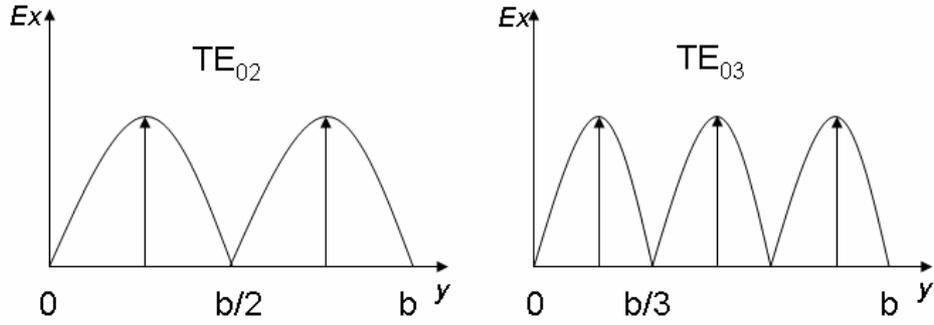


Figure 3 : Coupes transversales des modes TE_{02} et TE_{03}

2.1.2. Ondes TM ou E

La condition aux limites imposée à une onde TM par un conducteur parfait est que le champ électrique soit, en tout point du rectangle qui limite une section droite, perpendiculaire à celle-ci.

La fonction U désigne E_z . Il faut donc avoir $E_z = 0$ sur les parois, ce qui donne de nouvelles valeurs des constantes A_1, A_2, B_1, B_2 par rapport aux ondes TE. En revanche, le calcul conduit aux mêmes valeurs de K_1 et K_2 , ce qui entraîne la même expression pour λ_c (Equation 30).

D'où les Equation 35 à Equation 39 définissant les diverses composantes du champ électromagnétique :

$$E_z = E_0 \sin n\pi \frac{x}{a} \times \sin p\pi \frac{y}{b} \quad \text{Equation 35}$$

$$E_x = \frac{jn\lambda_c^2}{2a\lambda_g} E_0 \times \cos n\pi \frac{x}{a} \times \sin p\pi \frac{y}{b} \quad \text{Equation 36}$$

$$E_y = \frac{jp\lambda_c^2}{2b\lambda_g} E_0 \times \sin n\pi \frac{x}{a} \times \cos p\pi \frac{y}{b} \quad \text{Equation 37}$$

$$H_x = \frac{j}{2} \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}} \frac{p\lambda_c^2}{b\lambda} E_0 \times \sin n\pi \frac{x}{a} \times \cos p\pi \frac{y}{b} \quad \text{Equation 38}$$

$$H_y = -\frac{j}{2} \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}} \frac{n\lambda_c^2}{a\lambda} E_0 \times \cos n\pi \frac{x}{a} \times \sin p\pi \frac{y}{b} \quad \text{Equation 39}$$

Etant donnée l'expression de E_z , **les entiers n et p sont non nuls.**

2.1.3. Mode dominant

Pour les deux types d'onde, l'expression de la longueur d'onde de coupure dépend uniquement des dimensions géométriques du guide (Equation 30).

Pour les modes H_{0p} , λ_c est indépendante de a . La plus grande valeur de λ_c , pour un guide donné est celle qui correspond au mode H_{01} : $\lambda_c = 2b$. Le mode E_{01} n'existe pas puisque n et p doivent être non nuls pour les ondes E . Le mode E ayant la plus grande longueur de coupure est le mode E_{11} : dans ce cas λ_c a la même valeur que pour le mode H_{11} (il y a dégénérescence).

Il existe donc, pour un guide de dimensions a et b données, un spectre discret des valeurs λ_c .

Les dimensions a et b du guide sont choisies pour que le premier terme de la suite soit le plus possible espacé du second et que la longueur d'onde de coupure soit la plus grande possible. La relation $b \sim 2a$ permet de satisfaire à l'ensemble de ces exigences. **Les dimensions du guide standard utilisé sont donc de 43 × 86 mm.**

Pour des dimensions données, l'onde qui, seule, peut circuler dans le guide est dénommée onde dominante. **Dans le cas du guide standard, cette onde dominante est l'onde H_{01} ($\lambda_c = 2b = 172$ mm).** En effet, le mode E_{01} n'existant pas pour les guides rectangulaires, les modes suivants à se propager seraient le H_{02} ($\lambda_c = b = 86$ mm), le E_{11} ou H_{11} ($\lambda_c = 77$ mm). Compte tenu de la condition de propagation d'une onde (Equation 16), seule l'onde H_{01} peut se propager dans le guide puisque $\lambda_c > 122.4$ mm.

Dans le cas du guide standard 43 × 86, la longueur de propagation de l'onde est déduite de l'Equation 16 : $\lambda_g = 174.4$ mm

Il est préférable d'éviter la présence simultanée de plusieurs modes. Travailler seulement avec le mode dominant permet d'éviter toute excitation des modes proches par les imperfections mécaniques du guide, ce qui engendrerait des pertes énergétiques dissipées par ces modes parasites.

Il faut enfin noter que la relation $\lambda_c = 2b$ réduit l'utilisation de la technique des guides d'onde essentiellement au domaine des micro-ondes. L'appliquer en radiofréquences impliquerait des largeurs de guide de plus de vingt mètres!

2.2. Ligne coaxiale¹⁹⁸

Le guide coaxial, représenté par la Figure 4, se compose de deux conducteurs cylindriques concentriques, de rayons a et b . Le conducteur central est maintenu par des rondelles isolantes, ou bien noyé dans un diélectrique solide sans discontinuité.

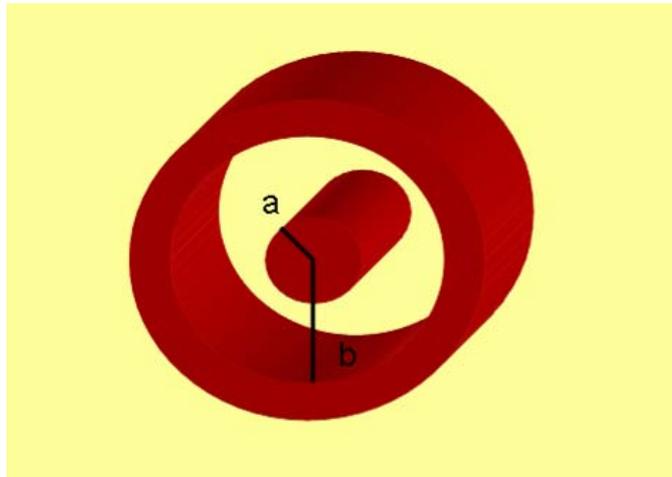


Figure 4 : Représentation schématique d'un guide coaxial

Le champ électrique d'une onde TEM est identique à un champ électrostatique. Il dérive donc d'un potentiel $V_0(x,y)$ satisfaisant l'équation de Laplace : $\Delta V_0 = 0$.

La condition aux limites imposée par la présence de conducteurs parfaits est : $V_0 = cste$ sur leurs surfaces. Il en résulte qu'il ne peut pas exister d'onde TEM à l'intérieur d'un simple tuyau conducteur. En effet, la seule solution admissible de l'équation de Laplace serait alors : $V_0 = 0$. Il suffit de deux conducteurs pour échapper à cette limitation.

La ligne coaxiale permet donc de guider les ondes TEM, d'autant mieux qu'elle constitue une enceinte fermée, sans rayonnement vers l'extérieur.

2.3. Transition guide rectangulaire – ligne coaxiale Erreur ! Signet non défini.

Le problème de transition entre deux lignes de transmission, dont l'une au moins est un guide d'onde, présente deux aspects :

- exciter le mode cherché à l'exclusion de tout autre,
- ne pas introduire de pertes d'énergie dans la transition .

Ce dernier point est lié aux problèmes d'adaptation d'impédances, le premier fait uniquement appel à la connaissance de la structure des modes présents dans les guides. Il suffit dans tous les cas d'assurer la continuité des directions de champs entre le mode de départ et le mode à obtenir.

Le montage de la torche plasma étudiée au cours de ce projet met en oeuvre des transitions ligne coaxiale - guide rectangulaire (en sortie de magnétron) et guide rectangulaire - ligne coaxiale (au niveau de la torche). Les ondes mises en jeu sont les ondes TEM et H_{01} .

Dans la région du guide dans laquelle pénètre le coaxe, les champs sont répartis de façon compliquée. Puis, l'onde s'organise, et à des distances supérieures à $\lambda_g/2$, la distribution de champ électromagnétique s'identifie pratiquement à celle prévue par la théorie.

Annexe IV. La spectroscopie d'émission optique

1. Principe¹⁹⁹

1.1. Spectres atomiques

Un atome isolé à l'état d'énergie E_m peut, à la suite de collisions avec un autre atome, un électron ou tout autre particule, être porté à un état excité d'énergie quantifiée E_n supérieure à E_m , à condition que l'énergie cinétique de la collision soit suffisante.

Si l'atome ne subit aucune collision avant, il se désexcite spontanément. Il perd l'énergie acquise sous la forme d'un rayonnement avec émission d'un photon dont l'énergie est donnée par la relation de Bohr (Equation 40) :

$$h\nu = E_n - E_m \quad \text{Equation 40}$$

Où h est la constante de Planck et ν la fréquence du photon émis.

La spectroscopie d'émission consiste à détecter les photons émis lors de la désexcitation radiative.

Toutes les transitions entre les niveaux d'énergie d'un atome ne sont pas observables. Les règles de sélections permettent de prédire les transitions dites permises. Les transitions dites interdites sont en fait des transitions dont les probabilités sont extrêmement faibles.

1.2. Spectres moléculaires

Comme un atome, une molécule peut être excitée électroniquement. Compte tenu de sa structure, elle peut acquérir trois types d'excitation : électronique, vibrationnel, rotationnel, comme le montre la Figure 5. L'énergie d'excitation électronique est de l'ordre de quelques électrons-volts (eV), l'énergie de vibration est de l'ordre du dixième d'eV, et celle de rotation, du centième d'eV.

Les spectres moléculaires résultent de transitions radiatives entre les niveaux de la molécule. Les transitions entre niveaux rotationnels correspondent à l'infrarouge lointain, les transitions entre niveaux vibrationnels à l'infrarouge. Seuls les transitions entre niveaux électroniques donnent lieu à des spectres observables dans le domaine visible ou l'ultraviolet. Lorsque des spectres de bandes de rotation sont observés dans le domaine visible, il s'agit de spectres électroniques vibrationnellement et rotationnellement excités.

De même que dans le cas des spectres atomiques, des règles de sélections indiquent les transitions observables.

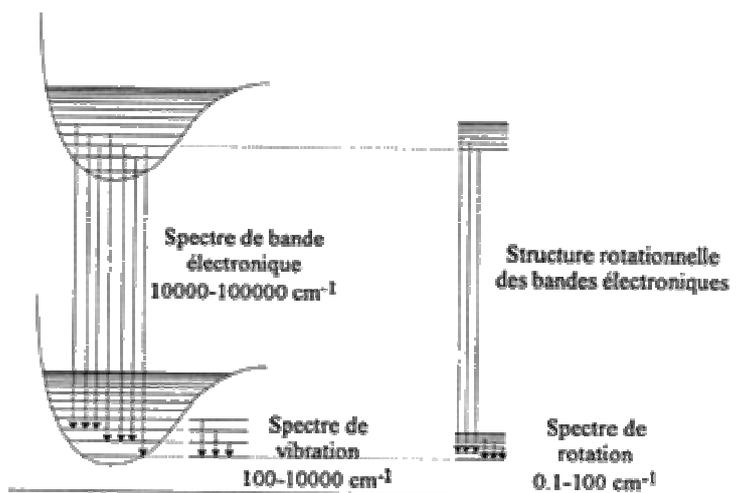


Figure 5 : Différentes transitions existant dans les molécules diatomiques

2. Appareillage

Le spectromètre utilisé pour cette étude (Figure 6) comprend une fente d'entrée, un miroir de collimation, un système dispersif (ici un réseau), un miroir de focalisation et un détecteur. Le miroir de collimation permet d'illuminer le système dispersif par un faisceau parallèle qui est ensuite diffracté.

La qualité de résolution repose principalement sur la finesse du réseau et la taille de la fente d'entrée.

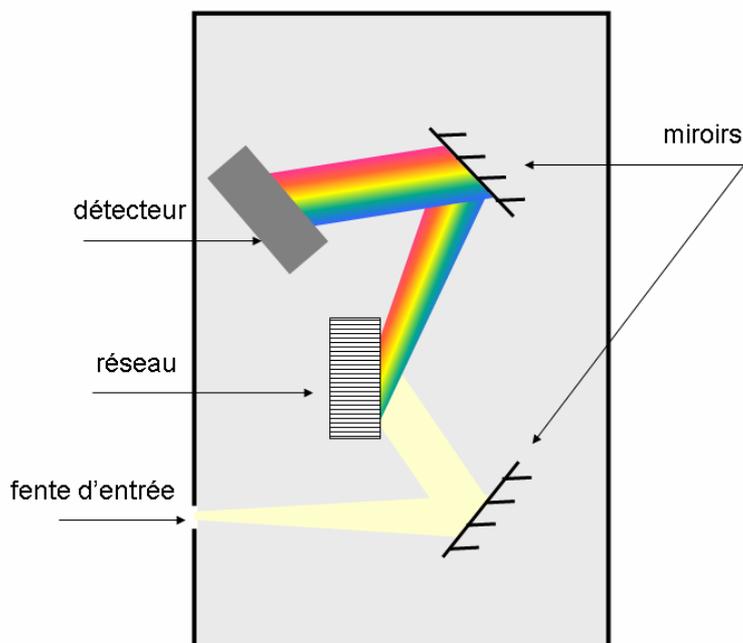


Figure 6 : Représentation schématique du spectromètre d'émission optique Avantes USB2E954

Annexe V. La spectroscopie de décharge lumineuse (SDL)²⁰⁰

La spectroscopie de décharge lumineuse est une méthode d'analyse élémentaire basée sur la spectroscopie d'émission optique. Un plasma d'argon pulvérise la surface de l'échantillon à analyser, polarisé en radio-fréquence (qui permet l'étude d'échantillons isolants). Les atomes ainsi éjectés sont excités dans le plasma par collisions. Ce type d'excitation déclenche l'émission de photons comme le décrit l'Annexe IV.

L'appareillage, dont le schéma de principe est illustré Figure 7, comprend outre la source d'excitation un spectromètre d'émission optique, capable d'analyser le rayonnement émis lors de la désexcitation des atomes pulvérisés de l'échantillon.

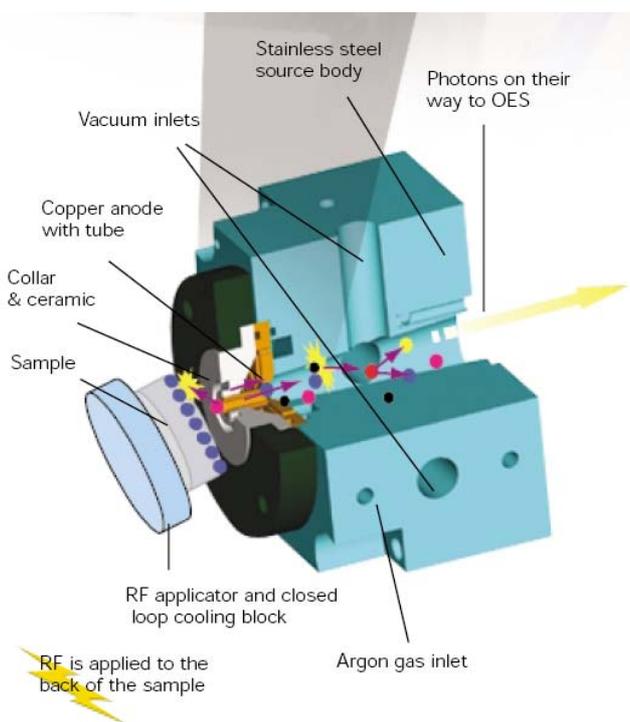


Figure 7 : Représentation schématique du principe de l'appareillage utilisé en SDL (GD-ProfilierTM, Jobin-Yvon²⁰¹)

La réalisation d'une analyse de surface par SDL relève de deux phénomènes qu'il convient d'intégrer si l'on veut réaliser une analyse quantitative. Il s'agit de :

- la pulvérisation de la cible : pour obtenir un profil de concentration selon la profondeur, il est nécessaire de calibrer la vitesse d'érosion de l'élément à analyser en tenant compte des effets de matrice,
- l'émission de photons caractéristiques dont l'intensité est mesurée en fonction du temps d'érosion : les effets de matrice sont ici négligeables puisque l'excitation des particules constituant l'échantillon à analyser ainsi que l'émission de photons se font principalement dans le plasma et non dans la matrice.

Bibliographie

- ¹ Les dossiers aéronautiques : Airbus A380 [en ligne]. Disponible sur www.techno-science.net (consulté le 01.09.05)
- ² CONRADS H., SCHMIDT M. *Plasma generation and plasma sources*. Plasma Sources Sci Technol, 2000, vol 9, pp. 441-454.
- ³ BRAITHWAITE N.S.J. *Introduction to gas discharges*. Plasma Sources Sci Technol, 2000, vol 9, pp. 517-527.
- ⁴ RICARD A. *Réactivité dans les plasmas*. Paris : EDP Sciences, 1984, 612p.
- ⁵ GRIEM H.R. *High-density corrections in plasma spectroscopy*. Physical review, 1962, vol 128, n°3, pp 997-1003.
- ⁶ MOISAN M., CALZADA M.D., GAMERO A., SOLA A. *Experimental investigation and characterization of the departure from local thermodynamic equilibrium along a surface-wave-sustained discharge at atmospheric pressure*. Journal of Applied Physics, 1996, vol 80, n°1, pp. 46-55.
- ⁷ BOULOS M.I., FAUCHAIS P., PFENDER E. *Thermal plasmas: fundamental and applications*. Volume I. New York: Plenum Press, 1994, 452p. ISBN 0-306-44607-3
- ⁸ GRIEM H.R. *Validity of local thermal equilibrium in plasma spectroscopy*. Physica review, 1963, vol 131, n°3, pp 1170-1176.
- ⁹ CALZADA M.D., RODERO A., SOLA A., GAMERO A. *Excitation Kinetic in an Argon Plasma Column Produced by a Surface Wave at Atmospheric Pressure*. Journal of the Physical Society of Japan, 1996, vol 65, n°4, pp. 948-954.
- ¹⁰ HUDDLESTONE R.H., LEONARD S.L. *Plasma Diagnostic Techniques*. New York: Academic Press, 1965.
- ¹¹ GRIEM H.R. *Plasma Spectroscopy*. New York: McGraw-Hill, 1964.
- ¹² LOCHTE-HOLTGREVEN W. *Plasma Diagnostics*. Amsterdam : North-Holland, 1968.
- ¹³ MITCHNER M., KRUGER C.H. Jr. *Partially Ionized Gases*. New York: Wiley, 1973.
- ¹⁴ RICARD A. *Plasmas réactifs*. Paris : Editions SFV, 1995, 117p.
- ¹⁵ AREFI-KHONSARI F. *Dépôt et traitement des polymères par procédés plasma*. **Dans :** Formation Continue INPG – 17^{ème} session – Traitements de Surface par Plasmas, 24-28 Mars 2003, Grenoble, France. 2003
- ¹⁶ KARANASSIOS V. *Microplasmas for chemical analysis : analytical tools or research toys ?* Spectrochimica Acta Part B, 2005, vol 59, pp 909-928.
- ¹⁷ FAUCHAIS P. *Plasmas thermiques: production et applications*. **Dans :** Techniques de l'Ingénieur, Traité Génie électrique. D2 820, pp. 1-25.
- ¹⁸ FAUCHAIS P., VARDELLE A., DUSSOUBS B. *Quo vadis thermal spraying?* Journal of Thermal Spray Technology, 2001, vol 10, n°1, pp. 44-66.
- ¹⁹ GIROLD C. *Des torches pour éliminer les déchets*. CEA Technologies [en ligne]. Disponible sur : www.cea-technologies.com/ceahtml/brevet/59-1103.html (consulté le 26.03.03)
- ²⁰ Praxair thermal spray. [en ligne]. Disponible sur : <http://www.praxairthermalspray.com/> (consulté le 05.06.04).
- ²¹ Sulzermetco. [en ligne]. Disponible sur : <http://www.sulzermetco.com/eprise/SulzerMetco/Sites/News/OTS/ots07e.htm> (consulté le 06.05.04).
- ²² PVA-TEPLA [en ligne]. Disponible sur : www.pvatepla.com (consulté le 04.09.03)

-
- ²³ COROTEC [en ligne]. Disponible sur : <www.corotec.com/products/plasmajet.html> (consulté le 18.05.04)
- ²⁴ PlasmaTreat® [en ligne]. Disponible sur : www.plasmamatreat.fr (consulté le 09.09.03).
- ²⁵ SCHÜTZE A., JEONG J.Y., BABAYAN S.E., PARK J., SELWYN G.S., HICKS R.F. *The Atmospheric-Pressure Plasma Jet: A Review and Comparison to Other Plasma Sources*. IEEE Transactions on Plasma Science, 1998, vol 26, n°6, pp.1685-1693.
- ²⁶ MASSINES F., GOUDA G. *A comparison of polypropylene-surface treatment by filamentary, homogeneous and glow discharges in helium at atmospheric pressure*. J. Phys. D : Appl. Phys., 1998, vol 31, pp. 3411-3420.
- ²⁷ FRIDMAN A., CHIROKOV A., GUTSOL A. *Non-thermal atmospheric pressure discharges*. J. Phys. D : Appl. Phys., 2005, vol 38, pp R21-R24.
- ²⁸ FEE CTU Plasma groups: a picture gallery. [en ligne]. Disponible sur : http://www.aldebaran.cz/plasma_g/images/3_Pek/gallery/index.htm (consulté le 06.05.04).
- ²⁹ JIMENEZ C., MARTIN S., GHERARDI N., DURAND J., COT D., MASSINES F. *Etude de la formation de nano et micro particules dans une décharge à la pression atmosphérique*. Dans : Matériaux 2002 : de la conception à la mise en oeuvre, 21-25 Octobre 2002, Tours, France [CD-ROM]. Tours : Tours VINCI, 2002.
- ³⁰ SALGE J. *Plasma-assisted deposition at atmospheric pressure*. Surface & Coatings Technology, 1996, vol 80, pp. 1-7.
- ³¹ Applied Plasma Technology Laboratory: Old Dominion Center for Bioelectronics. [en ligne]. Disponible sur : <http://www.ece.odu.edu/~mlarouss/> (consulté le 06.05.04).
- ³² MASSINES F., GOUDA G. *A comparison of polypropylene-surface treatment by filamentary, homogeneous and glow discharges in helium at atmospheric pressure*. J. Phys. D : Appl. Phys., 1998, vol 31, pp. 3411-3420.
- ³³ YOKOYAMA T., KOGOMA M., MORIWAKI T., OKAZAKI S. *The mechanism of the stabilisation of glow plasma at atmospheric pressure*. J. Phys. D: Appl. Phys., 1990, vol 23, pp. 1125-1128.
- ³⁴ DELACROIX J.L., BERS A. *Physique des plasmas*. Paris: Inter Editions / CNRS Editions
- ³⁵ GOOSSENS O., DEKEMPENEER E., VANGENEUGDEN D., VAN DE LEEST R., LEYS C. *Application of atmospheric pressure dielectric barrier discharge in deposition, cleaning and activation*. Surface & Coatings Technology, 2001, vol 142-144, pp. 474-481.
- ³⁶ KANAZAWA S., KOGOMA M., MORIWAKI T., OKAZAKI S. *Stable glow plasma at atmospheric pressure*. J. Phys. D: Appl. Phys., 1988, vol 21, pp. 838-840.
- ³⁷ YOKOYAMA T., KOGOMA M., KANAZAWA S., MORIWAKI T., OKAZAKI S. *The improvement of the atmospheric-pressure glow plasma method and the deposition of organic films*. J. Phys. D: Appl. Phys., 1990, vol 23, pp. 374-377.
- ³⁸ PRAT R., KOH Y.J., BABUKUTTY Y., KOGOMA M., OKAZAKI S., KODAMA M. *Polymer deposition using atmospheric pressure plasma glow (APG) discharge*. Polymer, 2000, vol 41, pp. 7355-7360.
- ³⁹ LEE Y-H., YI C-H., CHUNG M-J., YEOM G-Y. *Characteristics of He/O₂ atmospheric pressure glow discharge and its dry etching properties of organic materials*. Surface & Coatings Technology, 2001, vol 146-147, pp. 474-479.
- ⁴⁰ OHSAWA A., MORROW R., MURPHY A.B. *An investigation of a dc dielectric barrier discharge using a disc of glass beads*. J. Phys. D : Appl. Phys., 2000, vol 33, pp. 1487-1492.
- ⁴¹ SOFTAL [en ligne]. Disponible sur : <http://www.softal.de/home/en/products/aldyne_system/description/> (consulté le 06.05.04)
- ⁴² TECH-SALES Co [en ligne]. Disponible sur : <http://www.tech-sales.com/corona_treatment_systems.htm> (consulté le 06.05.04)

-
- ⁴³ Université de savoie [en ligne]. Disponible sur : <http://www.univ-Savoie.fr/Portail/Groupes/LAIMAN/actualite/atelier_solgel/communications/acxys.pdf> (consulté le 06.05.04)
- ⁴⁴ AcXys Technologies [en ligne]. Disponible sur : <www.acxys.com> (consulté le 02.19.04)
- ⁴⁵ EVJU J.K., HOWELL P.B., LOCASCIO L.E., TARLOV M.J., HICKMAN J.J. *Atmospheric pressure microplasmas for modifying sealed microfluidic sealed devices*. Applied Physics Letters, 2004, vol 4, n°10, pp 1668-1670.
- ⁴⁶ F.G. BESSOTH, O.P. NAJI, J.C.T. FIJKEL, A. MANZ. *Towards an on-chip gas chromatograph : the development of a gas injector and a dc plasma emission detector*. J. Anal At Spectrom, 2002, vol 17, pp794-799.
- ⁴⁷ FAUCHAIS P., VARDELLE A. *Les applications innovantes des plasmas thermiques dans l'industrie*. **Dans** : Les guides de l'innovation NOVELECT / EDF R&D. NOV001E2003, 2003, 54pp.
- ⁴⁸ PAYA B., FACHE Ph. *Le plasma inductif de forte puissance*. Cahiers de l'Ingénierie, Mars 1997. [en ligne]. Disponible sur : www.trs-online.com/novelect/cahier/15/plasma.htm (consulté le 02.28.2003).
- ⁴⁹ EFD-induction [en ligne]. Disponible sur : <www.efd-induction.com> (consulté le 06.07.04)
- ⁵⁰ TEKNA [en ligne]. Disponible sur : <www.tekna.qc.ca> (consulté le 06.07.04)
- ⁵¹ KOULIK P., BEGOUNOV S., GOLOVIATINSKII S. *Atmospheric Plasma Sterilization and Deodorization of Dielectric Surfaces*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, vol 19, n°2, pp. 311-326.
- ⁵² Los Alamos National Laboratory [en ligne]. Disponible sur : <http://www.lanl.gov/p/rh03_rosocha.shtml> (consulté le 03.04.04).
- ⁵³ PARK J., HENINS I., HERRMANN H.W., SELWYN G.S., JEONG J.Y., HICKS R.F., SHIM D., CHANG C.S. *An atmospheric plasma source*. Applied Physics Letters, 2000, vol 76, n°3, pp. 288-290.
- ⁵⁴ MORAVEJ M., BABAYAN S.E., NOWLING G.R., YANG X., HICKS R.F. *Plasma enhanced chemical vapor deposition of hydrogenated amorphous silicon at atmospheric pressure*. Plasma Sources Sci. Technol., 2004, vol 13, pp. 8-14.
- ⁵⁵ SURFX Technologies [en ligne]. Disponible sur : <www.surfxtechnologies.com> (consulté le 07.08.04)
- ⁵⁶ KOINUMA H., OHKUBO H., HASHIMOTO T., INOMATA K., SHIRAIISHI T., MIYAGANA A., HAYASHI S. *Development and application of a micro beam plasma generator*. Applied Physics Letters, 1992, vol 60, n°7, pp. 816-817.
- ⁵⁷ JANCA J., KLIMA M., SLAVICEK P., ZAJICKOVA L. *HF plasma pencil – new source for plasma processing*. Surface & Coatings Technology, 1999, vol 116-119, pp. 547-551.
- ⁵⁸ HUBICKA Z., CADA M., SICHA M., CHURPITA A., POKORNY P., SOUKUP L., JASTRABIK L. *Barrier-torch discharge plasma source for surface treatment technology at atmospheric pressure*. Plasma Sources Sci. Technol., 2002; vol 11, pp. 195-202.
- ⁵⁹ BARANKOVA H., BARDOS L. *Hollow cathode cold atmospheric plasma source with monoatomic and molecular gases*. Surface & Coatings Technology, 2003, vol 163-164? pp. 649-653.
- ⁶⁰ BARANKOVA H., BARDOS L. *Hollow cathode plasma sources for large area surface treatment*. Surface & Coatings Technology, 2001, vol 146-147, pp. 486-490.
- ⁶¹ SICHLER P., BÜTTGENBACH S., BAARS-HIBBE L., SCHRADER C., GERICKE K.-H. *A microplasma reactor for fluorinated waste gas treatment*. Chemical engineering journal, 2004, vol 101, pp. 465-468.
- ⁶² BAARS-HIBBE L., SICHLER P., SCHRADER C., GEBNER C., GERICKE K.-H., BÜTTGENBACH S. *Micro-structured electrode arrays: atmospheric plasma processes and applications*. Surface and Coatings technology, 2003, vol 174-175, pp. 519-523.

-
- ⁶³ BASS A., CHEVALIER C., BLADES M.W. *A Capacitively coupled microplasma (CC μ P) formed in a channel in a quartz wafer*. J. Anal. At. Spectrom., 2001, vol 16, pp 919-921.
- ⁶⁴ ICHIKI T., KOIDESAWA T., HORIIKE Y. *An atmospheric pressure microplasma jet source for the optical emission spectroscopic analysis of liquid sample*. Plasma Sources Sci. Technol., 2003, vol 12, pp. S16-S20.
- ⁶⁵ KABOUZI Y., CALZADA M.D., MOISAN M., TRAN K.C., TRASSY C. *Radial contraction of microwave-sustained columns at atmospheric pressure*. Journal of Applied Physics, 2002, vol 91, n°3, pp 1008-1019.
- ⁶⁶ GREEN K.M., BORRAS M.C., WOSKOV P.P., FLORES G.J., HADIDI K., THOMAS P. *Electronic Excitation Temperature Profiles in an Air Microwave Plasma Torch*. IEEE Transactions on Plasma Science, 2001, vol 29, n°2, pp. 399-406.
- ⁶⁷ MATUSIEWICZ H. *A novel microwave plasma cavity assembly for atomic emission spectrometry*. Spectrochimica Acta, 1992, vol 47B, n°10, pp. 1221-1227.
- ⁶⁸ OKAMOTO Y., YASUDA M., MURAYAMA S. *High-Power Microwave -Induced Plasma Source for Trace Element Analysis*. Japanese Journal of Applied Physics, 1990, vol 29, n°4, pp. 670-672.
- ⁶⁹ KIYOKAWA K., SUGIYAMA K., TOMIMATSU M., KUROKAWA H., MIURA H. *Microwave induced non-equilibrium plasmas by insertion of substrate at low and atmospheric pressure*. Applied Surface Science, 2001, vol 169-170, pp. 599-602.
- ⁷⁰ BEENAKKER C.I.M. *A cavity for microwave induced plasmas operated in Helium and argon at atmospheric pressure*. Spectrochimica Acta Part B, 1976, vol 31, pp 483-486.
- ⁷¹ COMBES P.F. *Micro-ondes : Lignes, guides et cavités*. Volume I, Paris : DUNOD, 1996, 374p ISBN 2-10-002840-5
- ⁷² MOISAN M., SAUVE G., ZAKRZEWSKI Z., HUBERT J. *An atmospheric pressure waveguide-fed microwave plasma torch: the TIA design*. Plasma Sources Sci. Technol., 1994, vol 3, pp. 584-592.
- ⁷³ TIMMERMANS E. *Atomic molecular excitation processes in microwave induced plasmas: a spectroscopic study*. Thesis, Eindhoven University of Technology, 1999, 112p. ISBN 90-386-0887-X
- ⁷⁴ JASINSKI M., SZUZUCKI P., DORS M., MIZERACZYK J., LUBANSKI M., ZAKRZEWSKI Z. *Decomposition of fluorohydrocarbons in atmospheric-pressure flowing air using coaxial-line-based microwave torch plasma*. Czechoslovak Journal of Physics, 2000, vol 50, n°3 suppl, pp 285-288.
- ⁷⁵ SUZUKI M., KOMATSUBARA M., UMEBAYASHI M., AKATSUKA H. *Conversion of chloride waste into oxide by microwave heated oxygen plasma*. Journal of Nuclear Science and Technology, 1997, vol 34, n°12, pp. 1159-1170.
- ⁷⁶ MOISAN M., ZAKRZEWSKI Z., ROSTAING J.C. *Waveguide-based single and multiple nozzle plasma torches : the TIAGO concept*. Plasma Sources Sci. Technol, 2001, vol 10, pp. 387-394.
- ⁷⁷ JASINSKI M., MIZERACZYK J., ZAKRZEWSKI Z., OHKUBO T., CHANG J-S. *CFC-11 destruction by microwave torch generated atmospheric-pressure nitrogen discharge*. J. PHYS. D : Appl. Phys., 2002, vol 35, pp 2274-2280.
- ⁷⁸ PAU C.F., YAN J.D., WYLIE S.R. *The influence of the Gas Flow Rate and Microwave Source Power on the Behaviour of a Microwave Generated Argon Plasma Jet*. **Dans** : XIII International Conference on Gas Discharges & their Applications, September 3-8 2000, Glasgow, UK. 2000, pp. 585-588.
- ⁷⁹ WYLIE S.R., AL-SHAMMA'A A.I., LUCAS J. *Design and construction of a waveguide-based microwave plasma jet*. **Dans** : XIII International Conference on Gas Discharges & their Applications, September 3-8 2000, Glasgow, UK. 2000, pp. 593-596.
- ⁸⁰ WOSKOV P.P., HADIDI K. *Large Electrodeless Plasmas at Atmospheric Pressure Sustained by a Microwave Waveguide*. IEEE Transactions on Plasma Science, 2002, vol 30, n°1, pp. 156-157.

-
- ⁸¹ TIMMERMANS E.A.H., JONKERS J., THOMAS I.A.J., RODERO A., QUINTERO M.C., SOLA A., GAMERO A., VAN DER MULLEN J.A.M. *The behavior of molecules in microwave-induced plasmas studied by optical emission spectroscopy: I. Plasmas at atmospheric pressure*. Spectrochimica Acta Part B, 1998, vol 53, n°11, pp. 1553-1566.
- ⁸² LEPRINCE P. *Le plasma : milieu chimiquement actif pour le traitement de surface*. **Dans :** Les plasmas froids dans l'industrie, Réseau Plasma froid Rhône Alpes, 16 Octobre 2003, Lyon.
- ⁸³ JIN Q., ZHU C., BORER M.W., HIEFTJE G.M. *A microwave plasma torch assembly torch for atomic emission spectroscopy*. Spectrochimica Acta Part B, 1991, vol 46, pp417-430.
- ⁸⁴ LIANG F., ZHANG D., LEI Y., ZHANG H., JIN Q. *Determination of selected noble metals by MPT-AES using a pneumatic nebulizer*. Microchemical Journal, 1995, vol 52, pp 181-187.
- ⁸⁵ YONG C. HONG, JEONG H. KIM, HAN S. UHM. *Simulated experiment for elimination of chemical and biological warfare agents by making use of microwave plasma torch*. Physics of Plasmas, 2004, vol 11, n°3, pp. 830-835.
- ⁸⁶ POTT A., DOERK T., UHLENBUSCH J., EHLBECK J., HÖSCHELE J., STEINWANDEL J. *Polarization-sensitive coherent anti-Stokes Raman scattering applied to the detection of NO in a microwave discharge for reduction of NO*. J. Phys. D: Appl. Phys., 1998, vol 31, pp. 2485-2498.
- ⁸⁷ SUGIYAMA K., TSUTSUMI K., ITOH A., MATSUDA T. *Generation of microwave cold plasma at atmospheric pressure*. **Dans :** Proceedings ISPC 12, 1995, Minnesota, USA, vol 2, pp. 765-770.
- ⁸⁸ IPLAS. *Plasma sources : CYRANNUS® I*. [en ligne]. Disponible sur: <http://www.cyrannus.com/pages/welcome.html> (consulté le 09.09.03).
- ⁸⁹ BILGIC A.M., ENGEL U., VOGES E., KÜCKELHEIM M., BROEKAERT J.A.C. *A new low-power microwave plasma source using microstrip technology for atomic emission spectrometry*. Plasma Sources Sci. Technol., 2000, vol 9, pp. 1-4.
- ⁹⁰ SCHERMER S., BINGS N.H., BILGIC A.M., STONIES R., VOGES E., BROEKAERT J. *An improved microstrip plasma for optical emission spectrometry of gaseous species*. Spectrochimica Acta Part B, 2003, vol 58, pp. 1585-1596
- ⁹¹ FAUCHAIS P., COUDERT J.F. *Mesure de température dans les plasmas thermiques*. Rev Gén Therm, 1996, vol 35, pp 324-337.
- ⁹² BIANCHI L. *Projection par plasma d'arc et plasma inductif de dépôts céramiques : mécanismes de formation de la première couche et relation avec les propriétés mécaniques des dépôts*. Thèse "Sciences des Matériaux Céramiques". Limoges: Université de Limoges, 1995, 202p.
- ⁹³ NOESKE M., DEGENHARDT J., STRUDTHOFF S., LOMMATZSCH U. *Plasma jet treatment of five polymers at atmospheric pressure: surface modifications and the relevance for adhesion*. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2004, vol 24, pp. 171-177.
- ⁹⁴ RODERO A., QUINTERO M.C., SOLA A., GAMERO A. *Preliminary spectroscopic experiments with helium microwave induced plasma produced in air by use of a new structure : the axial injection torch*. Spectrochimica Acta part B, 1996, vol 51, pp. 467-479.
- ⁹⁵ PROKISCH C., BILGIC A.M., VOGES E., BROEKAERT J.A.C., JONKERS J., VAN SANDE M., VAN DER MULLEN J.A.M. *Photographic plasma images and electron number density as well as electron temperature mappings of a plasma sustained with a modified argon microwave plasma torch (MPT) measured by spatially resolved Thomson scattering*. Spectrochimica Acta part B, 1999, vol 54, n° 9, pp. 1253-1266.
- ⁹⁶ CHEN C-K., PHILLIPS J. *Impact of aerosol particles on the structure of an atmospheric pressure microwave plasma afterglow*. J. Phys. D : Appl. Phys., 2002, vol 35, pp. 998-1009.
- ⁹⁷ KIYOKAWA K., ITOU A., MATSUOKA H., TOMIMATSU M., SUGIYAMA K. *Surface treatment of steel using non-equilibrium plasma at atmospheric pressure*. Thin Solid Films, 1999, vol 345, pp. 119-123.

- ⁹⁸ Loughborough University – Plasma and Pulsed Power Research Group : cold atmospheric plasmas [en ligne]. Disponible sur : <http://www.lboro.ac.uk/departments/el/research/power/pulsedpower/cold-plasmas.html> (consulté le 05.06.04)
- ⁹⁹ La voie verte MC, site Web d'environnement du Canada. [en ligne]. Disponible sur : www.ec.gc.ca/nopp/degrease/fr/alternatives.cfm (consulté le 06.12.04).
- ¹⁰⁰ RUI MI M. *Solvants chlorés et environnement*. Galvano-Organo : Traitements de surface, Septembre 1996, n°668, pp589-594.
- ¹⁰¹ BEHNKE J.F., LANGE H., MICHEL P., OPALINSKA T., STEFFEN H., WAGNER H-E. *The cleaning process of metal surfaces in barrier discharge plasmas*. **Dans** : International Symposium of High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry, September 2-4 1996, Milovy, Czech Republic. 1998, pp. 138-142.
- ¹⁰² BEHNKE J.F., STEFFEN H., LANGE H. *Ellipsometric investigations during plasma cleaning : Comparison between low-pressure RF-plasma and barrier discharge at atmospheric pressure*. **Dans** : International Symposium of High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry, September 2-4 1996, Milovy, Czech Republic. 1998, pp. 133-137.
- ¹⁰³ THIEBAUT J.M., BELMONTE T., CHALEIX D., CHOQUET P., BARAVIAN G., PUECH V., MICHEL H. *Comparison of surface cleaning by two atmospheric pressure discharges*. Surface & Coatings Technology, 2003, vol 169-170, pp. 181-185.
- ¹⁰⁴ BARAVIAN B., CHALEIX D., CHOQUET P., NAUCHE P.L., PUECH V., ROZOY M. *Oil removal from iron surfaces by atmospheric-pressure barrier discharges*. Surface & Coatings Technology, 1999, vol 115, pp. 66-69.
- ¹⁰⁵ H.W., HENINS I., PARK J., SELWYN G.S. *Decontamination of chemical and biological warfare (CBW) agents using an atmospheric pressure plasma jet (APPJ)*. Physics of Plasmas, 1999, vol 6, n°5, pp. 2284-2291.
- ¹⁰⁶ BELMONTE T., THIEBAUT J.M., MEZERETTE D., MICHEL H. *Cleaning by atmospheric late post-discharge of rare gases*. **In** : Matériaux 2002 : de la conception à la mise en oeuvre, 21-25 Octobre 2002, Tours, France [CD-ROM]. Tours : Tours VINCI, 2002.
- ¹⁰⁷ UCLA: Chemical Engineering Department: Semiconductor manufacturing. [en ligne]. Disponible sur : <http://www.chemeng.ucla.edu/research-focus/Semiconductor.html> (consulté le 06.05.04).
- ¹⁰⁸ JEONG J.Y., BABAYAN S.E., TU V.J., PARK J., HENINS I., HICKS R.F., SELWYN G.S. *Etching Materials with an atmospheric-pressure plasma jet*. Plasma Sources Sci. Technol., 1998, vol 7, pp. 282-285.
- ¹⁰⁹ Société CPI [en ligne]. Disponible sur : <www.cpi-plasma.com> (consulté le 25.07.03)
- ¹¹⁰ VILLERMET A., COCOLIOS P., RAMES-LANGLADE G., COEURET F., GELOT J.L., PRINZ E., FÖRSTER F. *ALDYNETM: surface treatment by atmospheric plasma for plastic films converting industry*. Surface and Coatings Technology, 2003, vol 174-175, pp. 899-901.
- ¹¹¹ SINDZINGRE ., ANDRIES B., MERLUZZI A. *Traitement de surface par plasma à la pression atmosphérique: application au traitement du polypropylène*. **Dans** : Matériaux 2002 : de la conception à la mise en oeuvre, 21-25 Octobre 2002, Tours, France [CD-ROM]. Tours : Tours VINCI, 2002.
- ¹¹² BARDOS L., BARANKOVA H. *Radio frequency hollow cathode source for large area cold atmospheric plasma applications*. Surface & Coatings Technology, 2000, vol 133-134, pp. 522-527.
- ¹¹³ SUGIYAMA K., KIYOKAWA K., MATSUOKA H., ITOU A., HASEGAWA K., TSUTSUMI K. *Generation of non-equilibrium plasma at atmospheric pressure and application for chemical process*. Thin Solid Films, 1998, vol 316, pp. 117-122.
- ¹¹⁴ Advanced Coating. [en ligne]. Disponible sur : <<http://www.advanced-coating.com/en/techniques/techniques.html>> (consulté le 06.05.04).
- ¹¹⁵ FAUCHAIS P., VARDELLE A., DENOIRJEAN A. *Reactive thermal plasmas : ultrafine particle synthesis and coating deposition*. Surface & Coatings Technology, 1997, vol 97, pp. 66-78.

-
- ¹¹⁶ HAURE T. *Couches multifonctionnelles par procédé multitechnique*. Thèse “Sciences des Matériaux Céramiques”. Limoges: Université de Limoges, 2003, 232p.
- ¹¹⁷ Plasma and thermal coatings. [en ligne]. Disponible sur : <<http://www.plasmacoat.co.uk/contractservices.htm>> (consulté le 06.05.04).
- ¹¹⁸ Plasma Giken Co. [en ligne]. Disponible sur: http://www.plasma.co.jp/tech03_e.html (consulté le 06.05.04).
- ¹¹⁹ LEE D.H., MOSS R.W., VUONG K.D., DIETRICH M., CONDRATE R.A., WANG X.W. *Transparent-conductive indium tin oxide films fabricated by atmospheric RF plasma deposition technique*. Thin Solid Films, 1996, vol 290-291, pp. 6-9.
- ¹²⁰ FAUCHAIS P. *Les dépôts par projection thermique*. **Dans :** VARDELLE A., BREARD C. Journée Technique sur les Traitements de Surfaces et leurs applications à la mécanique, 15 Février 1996, Limoges, France. 1996, pp. 125-149
- ¹²¹ MALIE A., BRAILLARD F. *Revêtements céramiques : Procédés, Applications, Développements*. **Dans :** Journée Technique du CITRA – Revêtements céramiques : Procédés, Applications, Développements, 17 Octobre 2002, Limoges, France, 2002.
- ¹²² DUBLANCHE D. *Amélioration de la tenue mécanique des pièces revêtues de céramique par projection thermique*. **Dans :** Journée Technique du CITRA – Revêtements céramiques : Procédés, Applications, Développements, 17 Octobre 2002, Limoges, France, 2002.
- ¹²³ REBY J. *Applications des dépôts céramiques en mécanique*. **Dans :** Premier forum CERAMI Plasma – Applications des traitements par plasma d’arc de petite et moyenne puissance, 1^{er} Octobre 1992, Limoges, France, 1992.
- ¹²⁴ MONTAVON G., HANSZ B., CODDET C., TOURENNE F., KASSABJI F. *Les applications industrielles de la projection thermique : marchés et domaines sectoriels*. Cahiers de l'Ingénierie, 1998, n°67. [en ligne]. Disponible sur : <www.trso-online.com/trs-online/techniqu/cadtech.htm> (consulté le 28.02.2003).
- ¹²⁵ HANABUSA T., UEMIYA S., KOJIMA T. *Surface modification of particles in a plasma jet fluidized bed reactor*. Surface & Coatings technology, 1996, vol 88, pp. 226-231.
- ¹²⁶ OGAWA S., TAKEDA A., OGUCHI M., TANAKA K., INOMATA T., KOGOMA M. *Zirconia coating on amorphous magnetic powder by atmospheric pressure glow plasma*. Thin Solid Films, 2001, vol 386, pp. 213-216.
- ¹²⁷ SAWADA Y., KOGOMA M. *Plasma-polymerized tetrafluoroethylene coatings on silica particles by atmospheric pressure glow discharge*. Powder Technology, 1997, vol 90, pp. 245-250.
- ¹²⁸ NOZAKI T., KIMURA Y., OKAZAKI K. *Carbon nanotubes deposition in glow barrier discharge enhanced catalytic CVD*. J. Phys. D : Appl. Phys, 2002, vol 35, pp. 2779-2784.
- ¹²⁹ SMILJANIC O., STANSFIELD B.L., DODELET J-P., SERVENTI A., DESILETS S. *Gas-phase synthesis of SWNT by an atmospheric pressure plasma jet*. Chemical Physics Letters, 2002, 356, pp. 189-193.
- ¹³⁰ PARK D-W., YUN J-S. *Structural characterization of diamond thin films prepared by plasma jet*. Thin Solid films, 1999, vol 345, pp. 60-66.
- ¹³¹ ASMANN M., KOLMAN D., HEBERLEIN J., PFENDER E. *Experimental confirmation of thermal plasma CVD of diamond with liquid feedstock injection model*. Diamond and Related Materials, 2000, vol 9, pp. 13-21.
- ¹³² MARTIN S., ROCA I CABARROCAS P., JIMENEZ C., GHERARDI N., DURAND J., COT D., MASSINES F. *Dépôt de couche mince par décharge luminescente à la pression atmosphérique*. **Dans :** Matériaux 2002 : de la conception à la mise en oeuvre, 21-25 Octobre 2002, Tours, France [CD-ROM]. Tours : Tours VINCI, 2002.
- ¹³³ FOEST R., ADLER F., SIGENEGER F., SCHMIDT M. *Study of an atmospheric pressure glow discharge (APG) for thin film deposition*. Surface & Coatings Technology, 2003, vol 163-164, pp. 323-330.
- ¹³⁴ CADA M., CHURPITA O., HUBICKA Z., SICHOVA H., JASTRABIK L. *Investigation of the low temperature atmospheric deposition of TCO thin films on polymer substrates*. Surface and Coatings Technology, 2004, vol 177-178, pp.

- ¹³⁵ SOUKUP L., HUBICKA Z., CHURPITA A., CADA M., POKORNY P., ZEMEK J., JUREK P., JASTRABIK L. *Investigation of the atmospheric RF torch-barrier plasma jet for deposition of CeO_x thin films*. Surface & Coatings Technology, 2003, vol 169-170, pp. 571-574.
- ¹³⁶ BABAYAN S.E., JEONG J.Y., SCHÜTZE A., TU V.J., MORAVEJ M., SELWYN G.S., HICKS R.F. *Deposition of silicon dioxide films with a non-equilibrium atmospheric-pressure plasma jet*. Plasma Sources Sci. Technol., 2001, vol 10, pp. 573-578.
- ¹³⁷ INOMATA K., HA H., CHAUDHARY K.A., KOINUMA H. *Open air deposition of SiO₂ film from a cold plasma torch of tetramethoxysilane-H₂-Ar system*. Applied Physics Letters, 1994, vol 64, n°1, pp. 46-48.
- ¹³⁸ HA H., MOON B.K., HORIUCHI T., INUSHIMA T., ISHIWARA H., KOINUMA H. *Structure and electric properties of TiO₂ films prepared by cold plasma torch under atmospheric pressure*. Materials Science and Engineering, 1996, vol B41, pp. 143-147.
- ¹³⁹ ZHU H., LAU Y.C., PFENDER E. *Radio frequency thermal plasma chemical vapor deposition of superconducting YBa₂Cu₃O_{7-x} films*. Journal of Applied Physics, 1991, vol 69, n°5, pp. 3404-3406.
- ¹⁴⁰ BROWN M., HAYES P., PRANGNELL P. *Characterisation of thin silica films deposited on carbon fibre by an atmospheric pressure non-equilibrium plasma (APNEP)*. Composites : Part A, 2002, vol 33, pp. 1403-1408.
- ¹⁴¹ PFUCH A., CIHAR R. *Deposition of SiO_x thin films by microwave induced plasma CVD at atmospheric pressure*. Surface and Coatings Technology, 2004, vol 2-3, pp. 134-140.
- ¹⁴² LEPRINCE P., BLOYET E., MAREC J. *Plasma torches*. FR 82 156 82. 09/16/1982. (Ajout au brevet Plasma generator. FR 80 080 73. 04/10/1980).
- ¹⁴³ MOISAN M., PELLETIER J. *Microwave excited plasmas*. Plasma Technology, vol 4. Paris : Elsevier, 1992.
- ¹⁴⁴ GOUDET G., CHAVANCE P. *Ondes centimétriques : lignes, circuits, antennes*. Paris : Editions Chiron, 1955.
- ¹⁴⁵ NIST : Atomic Spectra Database [en ligne]. Disponible sur <<http://srdata.nist.gov/gateway/gateway?dblist=0>> (consulté le 02.04.05)
- ¹⁴⁶ PEARSE R.W.B., GAYDON A.G. *The identification of molecular spectra*. New York : Chapman & Hall Editions, 1965.
- ¹⁴⁷ FERNÁNDEZ M. J., CARABAÑO O., VAN DE SANDE M.J., JONKERS J., QUINTERO M.C., VAN DER MULLEN J.A.M., GOMERO A., SOLA A. *Preliminary spectroscopic measurements on a low-pressure argon, 2.45 GHz microwave-fed QL-lamp*. Journal of Physics D: Applied Physics, 37, 2004, p. 1228-1233
- ¹⁴⁸ CALZADA M. D., MOISAN M., GAMERO A., SOLA A. *Experimental investigation and characterization of the departure from local thermodynamic equilibrium along a surface-wave-sustained discharge at atmospheric pressure*. J. Appl. Phys, 80, 1996, p. 46-55.
- ¹⁴⁹ CABANNES F., CHAPELLE J. *Spectroscopic Plasma Diagnostic*. Chapitre 7. **Dans** : Reactions under plasma conditions, vol 1, New York : Wiley Interscience, 1971.
- ¹⁵⁰ CALZADA M.D., GARCIA M.C., LUQUE JM., SANTIAGO I. *Influence of the thermodynamic equilibrium state in the excitation of samples by a plasma at atmospheric pressure*. J. Appl. Phys, vol 92, n°5, 2002, pp. 2269-2275.
- ¹⁵¹ SOLA A., CALZADA MD., GAMERO. *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, vol 28, 1995, pp. 1099-1110.
- ¹⁵² JONKERS J, VOS H.P.C., VAN DER MULLEN J.A.M., TIMMERMANS E.A.H. *On the atomic state densities of plasmas produced by the « torche à injection axiale »*. Spectrochimica Acta Part B, vol 51, 1996, pp. 457-465.
- ¹⁵³ TIMMERMANS E.A.H., JONKERS J., RODERO A, QUINTERO M.C., GAMERO A., VAN DER MULLEN J.A.M. *The*

behaviour of molecules in microwave induced plasmas studied by OES. 1. Plasmas at atmospheric pressure. *Spectrochimica Acta Part B*, 1998, pp. 1553-1566.

¹⁵⁴ CALZADA M.D., MOISAN M., GAMERO A., SOLA A. *Experimental investigation and characterization of the departure from LTE along a surface-wave-sustained discharge at atmospheric pressure*. *J. Appl. Phys.*, Vol 80, n°1, pp. 46-54.

¹⁵⁵ RODERO A., GARCIA M.C., QUINTERO M.C., SOLA A., GAMERO A. *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.*, vol 29, 1996, pp. 681-686.

¹⁵⁶ VAN DER MULLEN J., JONKERS J. *Fundamental comparison between non-equilibrium aspects of ICP and MIP discharges*. *Spectrochimica Acta Part B*, vol 54, 1999, pp. 1017-1044.

¹⁵⁷ HUANG M., HANSELMAN D.S., JIN Q., HIEFTJE G.M., *Spectrochimica Acta B*, vol 45, 1990, pp. 1339-1352.

¹⁵⁸ ALAREZ R., RODERO A., QUINTERO M.C. *An Abel inversion method for radially resolved measurements in the axial injection torch*. *Spectrochimica Acta Part B*, vol 57, 2002, pp. 1665-1680.

¹⁵⁹ CHAPMAN B. *Glow discharge process*. Wiley New-York, 1980.

¹⁶⁰ DELACROIX J.L., BERS A. *Physique des plasmas*. Savoirs actuels, Interéditions / CNRS Editions, Tome 1 et 2.

¹⁶¹ ARNAL Y. *Initiation aux plasmas*. **Dans :** Formation Continue INPG – 17^{ème} session – Traitements de Surface par Plasmas, 24-28 Mars 2003, Grenoble, France. 2003

¹⁶² JONKERS J., DE REGT J.M., VOS H.P.C., VAN DER MULLEN J.A.M., DE GROOTE F.P.J, TIMMERMANS E.A.H. *On the electron temperatures and densities in plasmas produced by the « torche à injection axiale »*. *Spectrochimica Acta Part B*, vol 51, 1996, pp. 1385-1392.

¹⁶³ BAEVA M., GIER H., POTT A., UHLENBUSCH J., HÖSCHELE J., STEINWANDEL J. *Studies on Gas Purification by a Pulsed Microwave Discharge at 2.46GHz in Mixtures of N₂/NO/O₂ at Atmospheric Pressure*. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2001, vol 21, n°2, pp.225-246.

¹⁶⁴ Turbomeca **[en ligne]**. Disponible sur www.turbomeca.com (consulté le 05.07.05)

¹⁶⁵ VARGEL C., *Corrosion de l'Aluminium*, Editions Dunod, Paris 1999.

¹⁶⁶ SAFRANY J.S. *Anodisation de l'aluminium et de ses alliages*. **Dans :** Techniques de l'Ingénieur, Traité Matériaux métalliques, M 1630, pp. 1-22.

¹⁶⁷ M. RUIMI. *Solutions alternatives aux procédés de nettoyage utilisant les solvants chlorés*. *Traitement Thermique*, 1995, vol 286/287, pp. 5-9.

¹⁶⁸ Solvants de dégraissage, critères de choix et mesures de prévention. ED 95, INRS, Paris, 2001.

¹⁶⁹ CUNTZ J-M. *Les traitements de conversion chimique des alliages d'aluminium, dans les Traitements de Surface des Alliages d'Aluminium*, Les traitements de surface des alliages d'aluminium, Les Conférences du CETIM 2000, p. 129-139.

¹⁷⁰ Michelin P. (Dassault Aviation). *Nettoyage et traitement de surface*. **Dans :** Du nettoyage à la stérilisation – du MEMS à l'avion. Journées Ecrin, 22.10.2004, Paris, 2004.

¹⁷¹ KRUSS GmbH **[en ligne]**. Disponible sur www.augustinescientific.com (consulté le 01.02.05)

¹⁷² GBX Instruments **[en ligne]**. Disponible sur www.gbxinstru.com/english/dynamic.asp (consulté le 01.04.05)

¹⁷³ LUNDER O., OLSEN B., NISANCIOGLU K. *Pre-treatment of AA6060 aluminium alloy for adhesive bonding*. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, vol 22, 2002, pp. 143-150.

¹⁷⁴ PAYLING R, MICHLER J, AEBERHARD M. *Quantitative analysis of conductive coatings by RF powered GDOES: hydrogen, d.c. bias voltage density corrections*. *Surf. Interf. Anal.*, vol 33, 2002, pp. 472-477.

-
- ¹⁷⁵ Adhesion et collage (BARQUINS M., DR CNRS) [en ligne]. Disponible sur www.es.ra.free.fr/art0022.php3 (Consulté le 5.06.05).
- ¹⁷⁶ BELKIND A. LI H., JANSEN F. *Surface & Coatings Technology*, vol 76-77, 1995, pp. 738-752.
- ¹⁷⁷ SAIF M.T.A., ZHANG S., HAQUE A., K.J. HSIA. *Effect of native Al₂O₃ on the elastic response of nanoscale Al films*. *Acta Materiala*. Vol 50, 2002, pp. 2279-2786.
- ¹⁷⁸ LI H., BELKIND A., JANSEN F., ORBAN Z. *An in situ XPS study of oxygen plasma cleaning of aluminium surfaces*. *Surface and Coating Technology*, vol 92, 1997, pp. 171-177.
- ¹⁷⁹ RAVEH A., TSAMERET Z.K., GROSSMAN E. *Surface characterization of thin layers of aluminium oxide*. *Surface and Coatings Technology*, vol 88, 1996, pp. 103-111.
- ¹⁸⁰ MOLLER W, PARASCANDOLA S., TELBIZOVA T., RICHTER. *Surface processes and diffusion mechanisms of ion nitriding on stainless steel and aluminium*. *Surface and Coatings Technology*, vol 1136, 2001, pp. 73-79.
- ¹⁸¹ Schmid M., LEONARDELLI G., TSCHELIEBNIG R., BIERDEMANN A., VARGA P. *Oxygen adsorption on Al(111) : low transient mobility*. *Surface Science* , vol 478, 2001, pp. 355362.
- ¹⁸² JEURGENS L.P.H., SLOOF W.G., TICHELAAR F.D., MITTEMEIJER E.J. *Composition and chemical state of the ions aluminium-oxide films formed by thermal oxidation of aluminium*. *Surface Science*, vol 506, 2002, pp. 313-332.
- ¹⁸³ CABRERA N., MOTT N.F. *Rep Prog Phys*, vol 12, 1968, pp. 163-175.
- ¹⁸⁴ DO T., Mc INTYRE N.S. *Pressure effects on aluminium oxidation kinetics using X-ray photoelectron spectroscopy and parallel factor analysis*. *Surf. Sci.*, vol 440, 1999, pp. 438-450.
- ¹⁸⁵ JANSEN R., DAVIS B., TANAKA C.T., MOODERA J.S., *Surf Sci.*, vol 463, 2000, pp. 109-121.
- ¹⁸⁶ BAIER SAIP J.A., AVILA J.I., TARRACH G., CABRERA A.L., FUENZALIDA V., ZARATE R.A., SCHULLER I.K. *Deep oxidation of aluminium by a DC oxygen plasma*. *Surface & Coatings Technology*, vol 195, 2005, pp. 168-175.
- ¹⁸⁷ DO T., Mc INTYRE N.S., HARSHMAN R.A., LUNDY M.E., Splinter S.J., *Surf. Interface Anal.*, vol 27, 1999, pp. 618-625.
- ¹⁸⁸ QUADE A., WULFF H., STEFFEN H., TUN T.M., HIPPLER R. *Investigation of the aluminium oxidation in an oxygen plasma excited by microwaves*. *Thin Solid Films*, vol 377-378, 2000, pp. 626-630.
- ¹⁸⁹ WINCHESTER M.R., PAYLING R. *Radio-frequency discharge spectrometry: a critical review*. *Spectrochimica Acta Part B*, vol 59, 2004, pp. 607-666.
- ¹⁹⁰ MICHLER J., AEBERHEAD M., VELTEN D., WINTER S., PAYLING R., BREME J. *Depth profiling by GDOES : application of hydrogen an d.c. bias voltage corrections to the analysis of thin oxide films*. *Thin solid films*, vol 447-448, 2004, pp 278-283.
- ¹⁹¹ Guide Rhône Alpes des technologies plasma froid (Novelect, CNRS) [en ligne]. Disponible sur : <http://plasmas.agmat.asso.fr/technologie/conditionnement.htm> (consulté le 02.06.05).
- ¹⁹² Groupe Snecma [en ligne]. Disponible sur www.snecma.com (consulté le 01.07.05)
- ¹⁹³ HUET S, BELMONTE T, THIEBAUT J.M., BOCKEL S., MICHEL H. *Reduction of TiO₂ by a microwave plasma at atmospheric pressure*. *Thin Solid Films*, vol 475, 2005, pp. 63-67.
- ¹⁹⁴ JONKERS J., SELEN L.M.J., VAN DER MULLEN J.A.M., TIMMERMANS E.A.H., SCHRAM D.C. *Steep plasma gradients with spatially resolved Thomson scattering measurements*. *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol 6, 1997, pp. 533-539.
- ¹⁹⁵ BIRKHOFF G., ZARANTONELLO E.H. *Jets, Wakes and Cavities*. New-York : Academic, 1957.

-
- ¹⁹⁶ BLEVINS R.D. *Applied Fluid Dynamics Handbook*. New-York : Van Nostrand Reinhold, 1984.
- ¹⁹⁷ RAOULT G. *Les ondes centimétriques*. Ed Masson et Cie, Paris, 1958.
- ¹⁹⁸ SEPTIER A. *Théorie et techniques des accélérateurs de particules : guides d'ondes, cavités, mesures en haute fréquence*. Enseignement de 3^{ème} cycle, Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires (Saclay).
- ¹⁹⁹ TRASSY C. *Diagnostic optique des procédés plasma*. **Dans :** Formation Continue INPG – 17^{ème} session – Traitements de Surface par Plasmas, 24-28 Mars 2003, Grenoble, France. 2003
- ²⁰⁰ CHARBONNIER J.C., HOCQUAUX H., LOISON D. *Spectroscopie de décharge lumineuse*. **Dans :** Techniques de l'Ingénieur, Traité Analyse chimique et Caractérisation, PE 2 715, pp 1-14.
- ²⁰¹ Jobin-Yvon **[en ligne]**. Disponible sur www.jobinyvon.fr (consulté le 05.07.05)