

Université de Montréal

**Analyse de la température du gaz dans les plasmas de haute fréquence à la pression  
atmosphérique par spectroscopie à très haute résolution spectrale**

*Par*

Francis Labelle

Département de Physique, Faculté des Arts et des Sciences

Mémoire présenté en vue de l'obtention du grade de maître en Physique

Août 2020

© Francis Labelle, 2020



Université de Montréal

Département de Physique, Faculté des Arts et des Sciences

---

*Ce mémoire intitulé*

**Analyse de la température du gaz dans les plasmas de haute fréquence à la pression atmosphérique par spectroscopie à très haute résolution spectrale**

*Présenté par*

**Francis Labelle**

*A été évalué(e) par un jury composé des personnes suivantes*

**Richard Leonelli**

Président-rapporteur

**Luc Stafford**

Directeur de recherche

**Michel Moisan**

Codirecteur

**Ahmad Hamdan**

Membre du jury



## Résumé

Le présent mémoire de maîtrise est consacré à une étude spectroscopique de la température du gaz dans les plasmas hors équilibre thermodynamique d'argon à la pression atmosphérique. Nous avons notamment pu extraire, à l'aide de mesures par spectroscopie optique d'émission de structures rotationnelles des systèmes OH ( $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_i$ ) et  $N_2^+$  ( $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$ ), la température rotationnelle d'un plasma radiofréquence en régime capacitif et d'un plasma micro-onde produit par une onde électromagnétique de surface. En comparant ces mesures à celles obtenues par l'analyse de l'élargissement des raies  $2p_2-1s_2$  et  $2p_3-1s_2$  de l'argon avec un spectromètre à très haute résolution spectrale, nous avons pu démontrer que l'équilibre rotation-translation ( $T_{rot}=T_g$ ) n'est jamais atteint dans les configurations de plasmas étudiées. Cet écart entre les deux températures est attribué à l'influence des électrons, en compétition avec les atomes neutres, imposant leurs propres températures sur la distribution des niveaux rotationnels. De plus, l'effet du flux de gaz et de l'ajout de  $CO_2$  sur le chauffage du gaz a été étudié dans un plasma micro-onde d'argon à la pression atmosphérique. Nous avons noté des changements importants dans les profils axiaux de  $T_g$  en amont et en aval de l'excitateur à onde de surface selon les conditions opératoires. Pour séparer les facteurs gouvernant le chauffage du gaz à ceux associés au dépôt de puissance par l'onde électromagnétique, nous avons normalisé nos valeurs de  $T_g$  aux intensités des émissions de l'argon liées aux transitions  $2p-1s$  entre 700 et 900 nm. Pour des temps de résidence dans le plasma d'argon suffisamment longs (et donc de faibles débits de gaz), les valeurs de  $T_g$  normalisées montrent un comportement assez constant, ce qui indique que le chauffage s'effectue principalement de manière locale. Au contraire, pour des temps plus longs (et donc des débits de gaz plus importants), les valeurs de  $T_g$  normalisées augmentent le long de la colonne à plasma, ce qui révèle que les phénomènes de transport commencent à jouer un rôle important. On note aussi un changement de comportement à plus hauts débits de gaz dû au passage d'un régime d'écoulement laminaire à un régime turbulent. En présence de  $CO_2$ , dû aux mécanismes de chauffage additionnels, les valeurs de  $T_g$  normalisées sont systématiquement plus élevées.

**Mots-clés** : plasmas non thermiques d'argon, plasmas de haute fréquence, spectroscopie optique d'émission, température du gaz, température rotationnelle, équilibre rotation-translation, mécanismes de chauffage du gaz, phénomènes de transport d'énergie.

## Abstract

The present master thesis is devoted to a spectroscopic study of the gas temperature in non-thermodynamic equilibrium argon plasmas at atmospheric pressure. In particular, we were able to extract, by means of optical emission spectroscopy measurements of rotational structures of the systems OH ( $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_i$ ) and  $N_2^+$  ( $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$ ), the rotational temperature of a radiofrequency plasma in capacitive mode and of a microwave plasma produced by an electromagnetic surface wave. By comparing these measurements with those obtained by the analysis of line broadening from  $2p_2-1s_2$  et  $2p_3-1s_2$  of argon with an ultrahigh spectral resolution spectrometer, we were able to demonstrate that the rotational-translational equilibrium ( $T_{rot}=T_g$ ) is never achieved in the plasma configurations studied. The departure from both temperatures is ascribed to the influence of electrons competing with neutrals to impose their own temperature on the distribution of rotational levels. In addition, the effect of gas flow and addition of CO<sub>2</sub> admixtures on the gas heating has been studied in a microwave argon plasma at atmospheric pressure. We noted significant changes in the axial profiles of  $T_g$  on the upstream and downstream plasma column according to operating conditions. To separate the factors governing the heating of gas from those associated with the deposition of power by the electromagnetic wave, we have normalized our  $T_g$  values to the intensities of the argon emissions linked to the transitions  $2p-1s$  between 700 and 900 nm. For long enough gas residence times in the argon plasma (and therefore low gas flow rates), normalized  $T_g$  values show a fairly constant behaviour, which indicates that the heating takes place mainly locally. On the contrary, for longer times (and therefore higher gas flow rates), normalized  $T_g$  values increases along the plasma column, which reveals that transport phenomena are starting to play an important role. There is also a change in behaviour at higher gas flow rates due to the change from a laminar flow regime to a turbulent regime. In the presence of CO<sub>2</sub> admixtures, due to additional heating mechanisms, normalized  $T_g$  values are consistently higher.

**Keywords** : non-thermal argon plasmas, high frequency plasmas, optical emission spectroscopy, gas temperature, rotational temperature, rotational-translational equilibrium, gas heating mechanisms, energy transport phenomena.



# Table des matières

Résumé.....	5
Abstract.....	7
Table des matières.....	9
Liste des tableaux.....	11
Liste des figures.....	13
Liste des sigles et abréviations.....	15
Liste des symboles.....	17
Remerciements.....	19
Introduction générale.....	21
Chapitre 1 – Principes généraux et revue de littérature.....	25
1.1    Surlvol des sources à plasmas non thermiques à la pression    atmosphérique.....	25
1.1.1    Basse fréquence.....	25
1.1.2    Radiofréquence.....	27
1.1.3    Micro-onde.....	29
1.2    Surlvol des propriétés fondamentales des plasmas non thermiques à la pression atmosphérique.....	32
1.2.1    Densité électronique.....	32
1.2.2    Température électronique.....	34
1.2.3    Température du gaz.....	35
Chapitre 2 – Montages expérimentaux et méthodes de caractérisation.....	41
2.1    Montages expérimentaux.....	41
2.2    Détermination de la température rotationnelle.....	42

2.3	Détermination de la température du gaz .....	46
Chapitre 3 – Études de la température du gaz dans un plasma micro-onde d’argon à la pression atmosphérique .....		49
3.1	Article 1 : Notions d’équilibre rotation-translation dans les plasmas non thermiques d’argon à la pression atmosphérique .....	49
3.2	Article 2 : Analyse des facteurs gouvernant le chauffage du gaz dans les plasmas micro-ondes à la pression atmosphérique .....	67
3.3	Effet du champ électrique sur la température du gaz dans les plasmas micro-ondes à la pression atmosphérique .....	84
Conclusion et perspectives.....		89
Références bibliographiques.....		91

## Liste des tableaux

Tableau 1. – Valeurs de densités électroniques et températures électroniques selon différentes sources de plasma à la pression atmosphérique. Tableau adapté de [57].....	33
Tableau 2. – Exemples de températures du gaz pour différentes conditions de plasma mesurées à partir de spectres ro-vibrationnels de différentes molécules. ....	40
Tableau 3. – Différentes raies d'émissions de OH ( $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_i$ ) utilisées avec leur facteur de Hönl-London, nombre d'onde ainsi que l'énergie du niveau rotationnel émetteur pour chaque transition. ....	45
Tableau 4. – Différentes raies d'émissions de $N_2^+$ ( $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$ ) utilisées avec leur facteur de Hönl-London, nombre d'onde ainsi que l'énergie du niveau rotationnel émetteur pour chaque transition. ....	45



## Liste des figures

Figure 1. – Exemples de configurations typiques de DBD. ....	26
Figure 2. – Caractéristiques courant-tension et imagerie de l'espace inter-électrodes pour une décharge a) homogène et b) filamentaire. ....	27
Figure 3. – Profil d'émission optique résolue spatialement dans l'espace inter-électrodes et temporellement (selon le cycle de la tension appliquée) pour un plasma RF d'hélium à la pression atmosphérique a) en mode $\alpha$ et b) en mode $\gamma$ . ....	28
Figure 4. – Différentes configurations d'excitateurs pour les plasmas produits par des ondes électromagnétiques de surfaces. ....	30
Figure 5. – Exemple de plasma diffus, contracté et filamentaire. ....	31
Figure 6. – Source de jet micro-onde. ....	32
Figure 7. – Exemple de courbes simulées de $H_\beta$ et $H_\alpha$ . ....	35
Figure 8. – Profil axial de la température électronique et de la température du gaz dans un plasma MW d'argon à la pression atmosphérique. ....	37
Figure 9. – Exemple de spectre de OH ( $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_i$ ) utilisé pour déterminer $T_g$ ....	39
Figure 10. – Schéma de montage du plasma RF. ....	41
Figure 11. – Schéma de montage micro-onde. ....	42
Figure 12. – Schéma des composantes du spectromètre à haute résolution THR1000 ....	43
Figure 13. – Spectre rotationnel des structures OH ( $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_i$ ) et $N_2^+$ ( $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$ ) ....	44
Figure 14. – Spectromètre HyperFine à très haute résolution spectrale. ....	47
Figure 15. – Exemple de spectre expérimental mesuré à partir d'un a) spectromètre THR1000 et b) spectromètre HyperFine. ....	48
Figure 16. – Profil axial de la densité électronique et de la température du gaz dans un plasma micro-onde d'argon avec une puissance absorbée de 200 W à la pression atmosphérique pour plusieurs longueurs de cages de Faraday ....	85
Figure 17. – Profil axial de la densité électronique et de la température du gaz dans un plasma micro-onde d'argon avec une puissance absorbée de 300 W à la pression atmosphérique pour plusieurs longueurs de cages de Faraday ....	86

Figure 18. – Rapport de la température du gaz sur la densité électronique pour un plasma micro-onde d'argon avec une puissance absorbée de 200 W et 300 W pour différentes longueurs de cages de Faraday .....88

## Liste des sigles et abréviations

MW : Micro-onde

RF : Radiofréquence

BF : Basse fréquence

OES : Spectroscopie optique d'émission

DBD : Décharge à barrière diélectrique

POS : Plasma d'ondes de surfaces

TIAGO : Torche à injection axiale sur guide d'ondes

ID : Diamètre intérieur

OD : Diamètre extérieur





## Liste des symboles

$T_g$  : Température du gaz

$T_{rot}$  : Température rotationnelle

$T_e$  : Température électronique

$n_e$  : Densité électronique

$\nu$  : Fréquence de collisions des électrons sur les particules neutres

$\omega$  : Pulsation du champ électrique



## Remerciements

J'aimerais d'abord remercier Luc Stafford de m'avoir offert cette opportunité de faire une maîtrise en physique des plasmas. Je me considère chanceux d'avoir été accueilli par lui bien que la physique des plasmas me fût plus ou moins inconnue. Ses compétences et sa patience m'ont permis d'en apprendre grandement sur ce sujet.

De plus, un merci très spécial à Antoine Durocher-Jean, qui a été un modèle et un mentor pendant ces deux courtes années. Sans ton soutien, tes compétences et ta motivation, je ne serais probablement pas rendu au niveau où j'en suis. Sur cette lancée, un grand merci à Naomi pour m'avoir supporté et motivé à continuer durant la première année lorsque j'avais des problèmes avec le spectromètre HR1000, tu m'as poussé à continuer plus d'une fois !

J'aimerais aussi souligner le soutien de chaque personne du groupe de physique des plasmas qui m'ont soutenue lors de mon parcours à la maîtrise, qui m'en ont appris plus sur les plasmas à basses pressions ainsi que de m'avoir poussé à développer mon intérêt envers les plasmas en général. De plus, merci à ceux qui étaient présents lors des pauses café après le dîner, cela permettait de se relaxer un peu.

Finalement, j'aimerais remercier ma famille qui ont toujours eu un grand soutien durant mes études ainsi qu'à Marie-France qui m'a soutenue durant ces deux années lorsque je restais plus tard au bureau ou bien simplement quand mes trucs ne fonctionnaient pas (j'étais assez chanceux que tu me prépares mes repas quand j'étais très occupé avec la maîtrise).



## Introduction générale

Dans les dernières années, un intérêt marqué pour les plasmas à la pression atmosphérique s'est développé dû à leurs multitudes applications. Par exemple, ces plasmas peuvent être utilisés pour le traitement d'eau contaminée [1,2], pour la catalyse [3–6], pour la destruction de gaz à haut potentiel de déplétion ozonique [7], ainsi que pour la synthèse de couches minces et de nanomatériaux [8–14].

Il existe deux catégories de plasmas à la pression atmosphérique : les plasmas thermiques ainsi que les plasmas non thermiques. Dans le premier cas, le plasma possède un haut degré d'ionisation de sorte que les interactions entre les électrons, les ions et les particules neutres sont nombreuses. Il existe alors un équilibre entre la température électronique ( $T_e$ ), la température ionique ( $T_i$ ) et la température du gaz ( $T_g$ ). Dans le second cas, le degré d'ionisation est nettement plus faible de sorte que les interactions entre les électrons et les particules lourdes (ions et neutres) sont insuffisantes pour que  $T_e=T_i=T_g$ . Dans ces milieux hors équilibre thermodynamique, on a typiquement  $T_e \gg T_i, T_g$ .

Afin de mesurer la température du gaz dans un plasma non thermique, plusieurs méthodes existent. Tout d'abord, l'utilisation de sondes thermiques, plus spécifiquement de thermocouples, est une technique très répandue. Cependant, de tels appareils sont considérés comme étant significativement intrusifs pour le plasma et peuvent même être influencés par des champs électromagnétiques, tels que radiofréquence (RF) et micro-onde (MW) [15]. Ensuite, la diffusion de Rayleigh est une méthode reconnue pour la détermination de la température du gaz, s'appuyant sur la diffusion élastique de photons sur les électrons couplés à des atomes ou molécules [16]. Néanmoins, cette méthode est majoritairement limitée à des gaz possédant des sections efficaces de Rayleigh suffisamment grandes afin de minimiser les effets de la diffusion du laser sur des surfaces réfléchives [15]. De plus, son utilisation nécessite des instruments dispendieux qui ne sont pas toujours compatibles avec la plupart des montages en laboratoire ou pour des applications industrielles [15,17]. Finalement, la méthode la plus fiable et avantageuse est la spectroscopie optique d'émission (de l'anglais, *Optical Emission Spectroscopy*). Cette

méthode possède comme avantage l'utilisation d'un équipement abordable, mais repose souvent sur la détermination d'une température rotationnelle ( $T_{rot}$ ) dans des plasmas contenant des espèces moléculaires [18–21]. La détermination de la température du gaz via la température rotationnelle assume implicitement un équilibre rotation-translation dans le plasma, de sorte que  $T_{rot}=T_g$ . Cet équilibre repose toutefois sur certains critères qui ne sont pas toujours vérifiés et validés dans les plasmas non thermiques à la pression atmosphérique.

Parmi l'éventail des sources à plasmas non thermiques à la pression atmosphérique, les plasmas RF et MW sont particulièrement attractifs puisqu'ils peuvent être produits sur une gamme étendue de conditions opératoires. En effet, il est possible de créer des plasmas possédant différentes gammes de densités électroniques ( $n_e$ ), de  $T_e$  et de  $T_g$ , permettant ainsi le développement de conditions expérimentales optimales selon l'application envisagée.

Dans le cas particulier de la température du gaz, sa valeur peut être affectée par plusieurs phénomènes physiques. Cependant, l'étendue de ces facteurs demeure peu documentée dans la littérature. D'une part, l'ajout d'une certaine quantité de réactifs dans un gaz noble peut fortement modifier cette température. Par exemple, des études récentes ont montré que l'ajout de  $N_2$ ,  $O_2$  ou  $H_2$  produit un impact important sur la valeur de  $T_g$  dans un plasma MW d'argon à la pression atmosphérique [22]. D'autre part, l'écoulement du gaz dans un réacteur à plasma de même que le dépôt local d'énergie (par exemple, le transfert d'énergie du champ électrique vers les électrons primaires, puis des électrons primaires vers les atomes du gaz via des processus collisionnels) peuvent avoir un impact sur les propriétés fondamentales du plasma et donc sur  $T_g$ .

Dans ce contexte, le manque de documentation au niveau des facteurs influençant la température du gaz ainsi que sur les notions d'équilibre rotation-translation très répandues dans la littérature afin de déterminer  $T_g$  viennent entraver la compréhension des mécanismes de chauffage et de dissipation de l'énergie dans les plasmas non thermiques à la pression atmosphérique. Ainsi, l'étude de la température du gaz sur une vaste gamme de conditions opératoires est nécessaire afin d'en avoir une juste compréhension à des fins fondamentales, mais aussi pour les applications. Par conséquent, les objectifs principaux de ce mémoire sont :

1. Obtenir une meilleure compréhension des notions de l'équilibre rotation-translation par la comparaison de  $T_g$  et  $T_{rot}$  dans divers réacteurs à plasmas non thermiques à la pression atmosphérique. Les travaux se limiteront à l'étude d'un plasma d'argon.
2. Obtenir un meilleur portrait des facteurs physiques gouvernant la température du gaz dans les plasmas non thermiques à la pression atmosphérique. Dans ce cas-ci, l'étude se concentrera majoritairement sur les notions d'écoulements du gaz ainsi que sur la présence d'espèces réactives dans les plasmas d'argon.

Ce mémoire est divisé en trois chapitres.

Dans le chapitre 1, un survol des différentes sources à plasmas non thermiques à la pression atmosphérique existantes ainsi que leurs propriétés fondamentales, dont la température du gaz, sera présenté.

Le chapitre 2 présentera les différents montages expérimentaux ainsi que les diagnostics optiques que nous avons mis au point dans ce travail de recherche fondamentale. Pour les réacteurs, ceci comprend un plasma MW d'argon produit par une onde électromagnétique de surface et un plasma RF d'argon en régime capacitif. Quant aux diagnostics optiques, on montre l'utilisation d'élargissements de raie d'argon pour la détermination de  $T_g$  (élargissement Van der Waals, résonant et Doppler), l'utilisation de spectres rotationnels de différentes molécules ( $OH (A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_i)$  et  $N_2^+ (B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+)$ ) pour en obtenir  $T_{rot}$ , l'élargissement Stark de raie d'émission de l'hydrogène ( $H_\beta$ ) pour la détermination de  $n_e$  ainsi que leurs appareils spectroscopiques respectifs.

Dans le chapitre 3, les contributions scientifiques apportées par ces travaux de recherche seront présentées sous la forme de deux articles. D'une part, l'équilibre rotation-translation dans deux types de plasmas, soit MW et RF, sera étudié afin de déterminer s'il est ou non une méthode fiable, dans ses conditions, afin de déterminer  $T_g$ . D'autre part, les facteurs gouvernant la température du gaz seront étudiés par le biais d'un plasma MW d'argon à la pression atmosphérique sous différentes conditions de débit ainsi qu'avec l'ajout d'un certain pourcentage de  $CO_2$  sous forme d'impureté dans le plasma. Finalement, l'étude de l'effet du champ électrique sur  $T_g$  sera brièvement abordée. Celle-ci sera, elle aussi, effectuée à l'aide

d'un plasma MW pour différentes longueurs de cages de Faraday, modifiant ainsi l'effet des MW sur le plasma. Ces derniers résultats ne font pas l'objet d'un article.

Pour finir, une conclusion sur l'ensemble des travaux du mémoire sera présentée ainsi que certaines perspectives s'inscrivant à la suite de ce travail.



# Chapitre 1 – Principes généraux et revue de littérature

Dans ce chapitre, les principales sources de plasmas non thermiques à la pression atmosphérique seront présentées. Celles-ci seront divisées selon trois plages de fréquences, soit basse fréquence (BF), radiofréquence (RF) ainsi que micro-ondes (MW). Par la suite, les propriétés fondamentales de ces plasmas seront abordées avec un accent particulier sur la densité et la température des électrons ainsi que sur la température du gaz.

## 1.1 Survol des sources à plasmas non thermiques à la pression atmosphérique

### 1.1.1 Basse fréquence

Les plasmas produits par des champs électriques dont la fréquence est de l'ordre du kHz ou de la dizaine de kHz sont généralement opérés dans un régime capacitif, associé à l'application d'une différence de potentiel entre deux électrodes. Cependant, à basse fréquence, l'ajout d'un ou de plusieurs diélectriques solides dans l'espace inter-électrodes est souvent nécessaire afin de ralentir la multiplication électronique et de prévenir une transition vers un régime d'arc [23]. Plus précisément, l'usage d'un diélectrique, donnant lieu à des décharges dites à barrière diélectrique (DBD), permet l'accumulation de charges sur celui-ci afin d'écranter progressivement le potentiel appliqué et ainsi mettre fin prématurément à la décharge avant le passage au régime d'arc. Plusieurs exemples de configurations typiques de DBDs sont présentés à la figure 1 [24]. Dans ces décharges, les électrons et les ions répondent au champ électrique instantané puisque leur pulsation fondamentale (fréquence plasma des électrons et des ions) est supérieure à celle du champ électrique oscillant. De plus, la multiplication électronique peut se produire via deux méthodes distinctes. D'une part, les électrons seront créés par processus  $\alpha$ , dans lequel il y aura une ionisation par collisions dans le volume ainsi qu'au voisinage des électrodes du plasma. D'autre part, ils seront créés par bombardement ionique de la cathode, soit le processus  $\gamma$  [25].

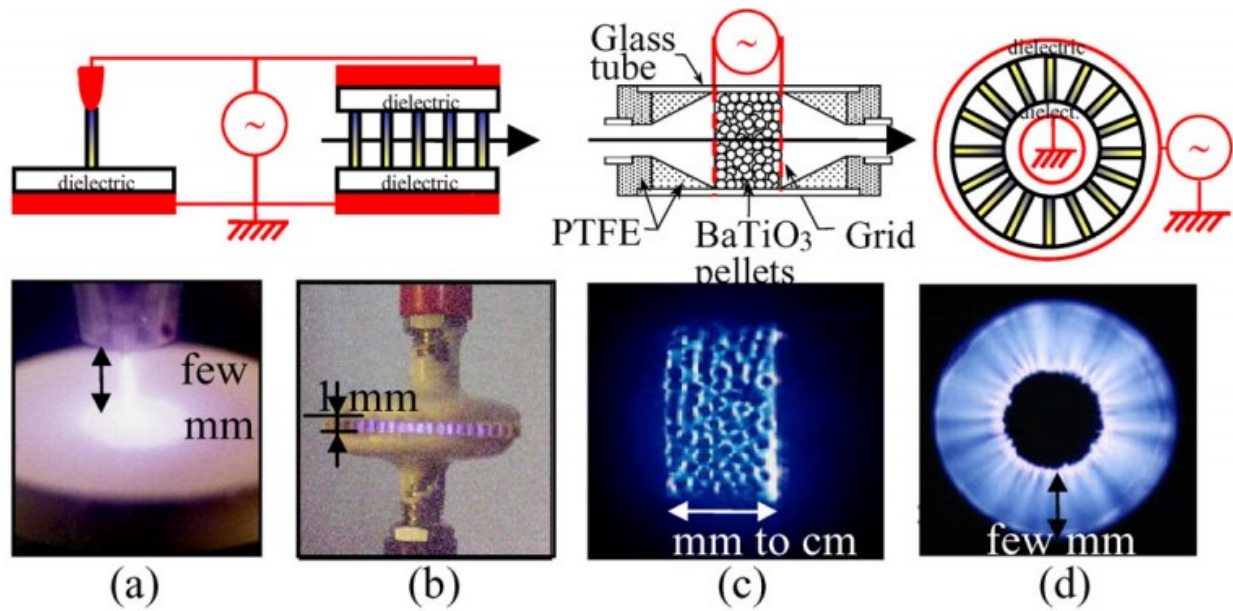


Figure 1. – Exemples de configurations typiques de DBD : a) pointe-plan ; b) plan-plan ; c) lit-fixe ; d) cylindrique. Schémas tirés de [24].

Dans une décharge à barrière diélectrique, il existe deux types de décharges, soit une décharge homogène ou une décharge filamentaire. Une décharge homogène est facilement reconnaissable par sa caractéristique courant-tension révélant un seul pic de courant par demi-cycle de la tension appliquée [25]. Au contraire, la décharge filamentaire présente plusieurs pics de courant distribués de manière aléatoire dans le temps et dans l'espace [26]. Des exemples de caractéristiques courant-tension (et d'imagerie de l'espace inter-électrodes) des DBD homogènes et filamenteuses sont présentés à la figure 2. Par ailleurs, la pulsation du champ dans les DBDs ( $\sim$ kHz) est beaucoup plus petite que la fréquence de collisions des électrons avec les particules neutres ( $\sim$ GHz). Ceci donne lieu à un transfert d'énergie des électrons vers les particules neutres à chaque « instant » de la période du champ électrique oscillant. Ainsi, les propriétés fondamentales du plasma sont tributaires de l'amplitude instantanée du champ électrique et varient donc fortement au cours du temps [27].

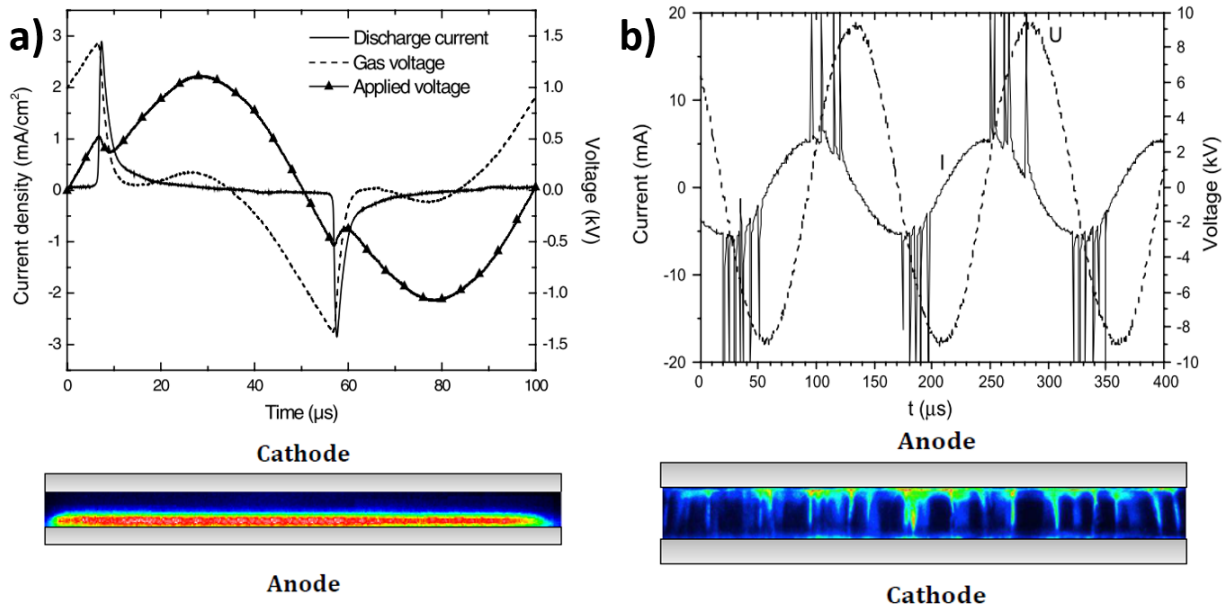


Figure 2. – Caractéristiques courant-tension et imagerie de l'espace inter-électrodes pour une décharge a) homogène et b) filamentaire. Graphiques et figures tirés de [25,26,28].

### 1.1.2 Radiofréquence

Les plasmas RF sont compris dans des fréquences d'oscillation du champ électrique entre environ 3 et 30 MHz, le plus souvent à 13.56 MHz [29]. Similairement aux DBDs, les plasmas RF sont typiquement produits en régime capacitif. Cependant, dans ce cas-ci, le potentiel appliqué entre les deux électrodes ne nécessite pas d'être écranté par l'usage d'un ou de diélectriques puisque la décharge reste allumée sur tout le cycle de la tension appliquée. De ce fait, les effets d'accumulation de charges deviennent minimisés par l'inversion rapide de la polarisation. En conséquence, les densités de puissance absorbées par les électrons dans un plasma RF en régime capacitif se situent entre 1 et 10 W/cm<sup>3</sup> [30], tandis qu'elles se situent plutôt entre 0.1 W/cm<sup>3</sup> et 1 W/cm<sup>3</sup> pour les DBDs homogènes et filamentaires [30]. Les valeurs grimpent à 200 et 400 W/cm<sup>3</sup> en régime inductif [31], donnant maintenant lieu à des plasmas thermiques plutôt que non thermiques [31–33].

Dans les plasmas RF, les électrons répondent au champ électrique instantané tandis que les ions répondent maintenant au champ électrique moyen ( $\omega_{pi} < \omega < \omega_{pe}$ ), c'est-à-dire que les ions deviennent quasi-immobiles sur un cycle de la tension appliquée [27]. Encore une fois,

puisque la fréquence de collisions des électrons sur les particules neutres est supérieure à la fréquence d'oscillations du champ électrique, les propriétés fondamentales varient donc toujours en fonction du temps. Les variations sont toutefois moins marquées qu'à basse fréquence.

Les profils spatiaux de l'intensité lumineuse dans les plasmas RF sont étroitement liés à l'amplitude du champ électrique appliqué. À basses amplitudes, l'excursion des électrons (amplitude des oscillations dans le champ électrique oscillant) est faible de sorte qu'ils « voient » principalement la région centrale de l'espace inter-électrodes. On parle alors de décharges en mode  $\alpha$  dans lesquelles l'ionisation et l'excitation provient principalement du volume (Figure 3a). À plus hautes amplitudes, les électrons « voient » maintenant les gaines au voisinage des électrodes. Comme les chutes de potentiel dans ces régions sont prédominantes par rapport à celles dans le plasma central, l'ionisation et l'excitation proviennent surtout des bords (Figure 3b). On parle alors de décharges en mode  $\gamma$ . D'autres modes ont été observés dans les plasmas RF selon la fréquence dans l'hélium [34] et dans l'argon [35].

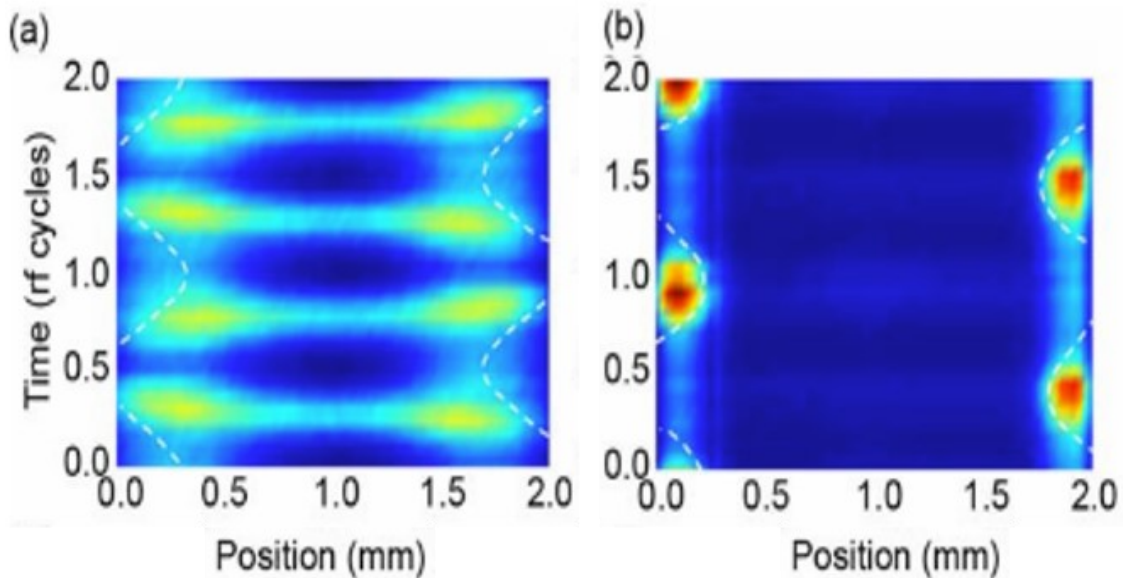


Figure 3. – Profil d'émission optique résolue spatialement dans l'espace inter-électrodes et temporellement (selon le cycle de la tension appliquée) pour un plasma RF d'hélium à la pression atmosphérique a) en mode  $\alpha$  et b) en mode  $\gamma$ . Figure tirée de [36].

### 1.1.3 Micro-onde

Les plasmas micro-ondes sont compris dans des fréquences d'oscillation du champ électrique entre 300 MHz et 30 GHz. Dans les plasmas MW, similairement aux plasmas RF, les électrons répondent au champ électrique instantané tandis que les ions répondent toujours au champ électrique moyen ( $\omega_{pi} < \omega < \omega_{pe}$ ), c'est-à-dire que les ions demeurent immobiles sur tout le cycle du champ électrique. Cependant, contrairement aux plasmas RF, comme la fréquence de collisions électron-neutre devient similaire à la pulsation du champ électrique, les collisions élastiques et inélastiques surviennent à des moments différents de la période d'une période à une autre. Par conséquent, les propriétés du plasma deviennent tributaires de la valeur moyenne de l'amplitude du champ électrique oscillant et ne varient donc pas en fonction du temps; le plasma est dit stationnaire.

Afin de produire un plasma MW, plusieurs méthodes existent. Les plus fréquents sont les plasmas produits par des ondes électromagnétiques de surface (POS) mis au point dans les laboratoires de l'Université de Montréal [37–42]. Plus spécifiquement, tel que schématisé à la figure 4, les micro-ondes peuvent être apportées par un câble coaxial (figure 4 a, b et c) ou un guide d'onde (figure 4 d et e). Elles sont couplées au plasma par le biais d'un excitateur situé autour d'un tube diélectrique. Cet excitateur sera responsable de l'excitation d'une onde électromagnétique (dite de surface) utilisant le tube et le plasma comme milieu de propagation (onde guidée). Le transfert d'énergie de l'onde vers les électrons du plasma s'effectue via les collisions, ce qui donne lieu à une atténuation de l'onde électromagnétique au cours de sa propagation dans le milieu dissipatif [40]. Il est à noter que l'accord d'impédance entre la source d'alimentation et le plasma est primordial. En effet, M. Moisan *et coll.* expliquent que celui-ci vient directement modifier la puissance absorbée et donc la longueur de la colonne à plasma [39]. Les densités de puissance absorbée dans les plasmas MW se situent entre 100 et 200 W/cm<sup>3</sup> [39]. Elles sont donc beaucoup plus grandes que celles impliquées dans les DBDs et les plasmas RF.

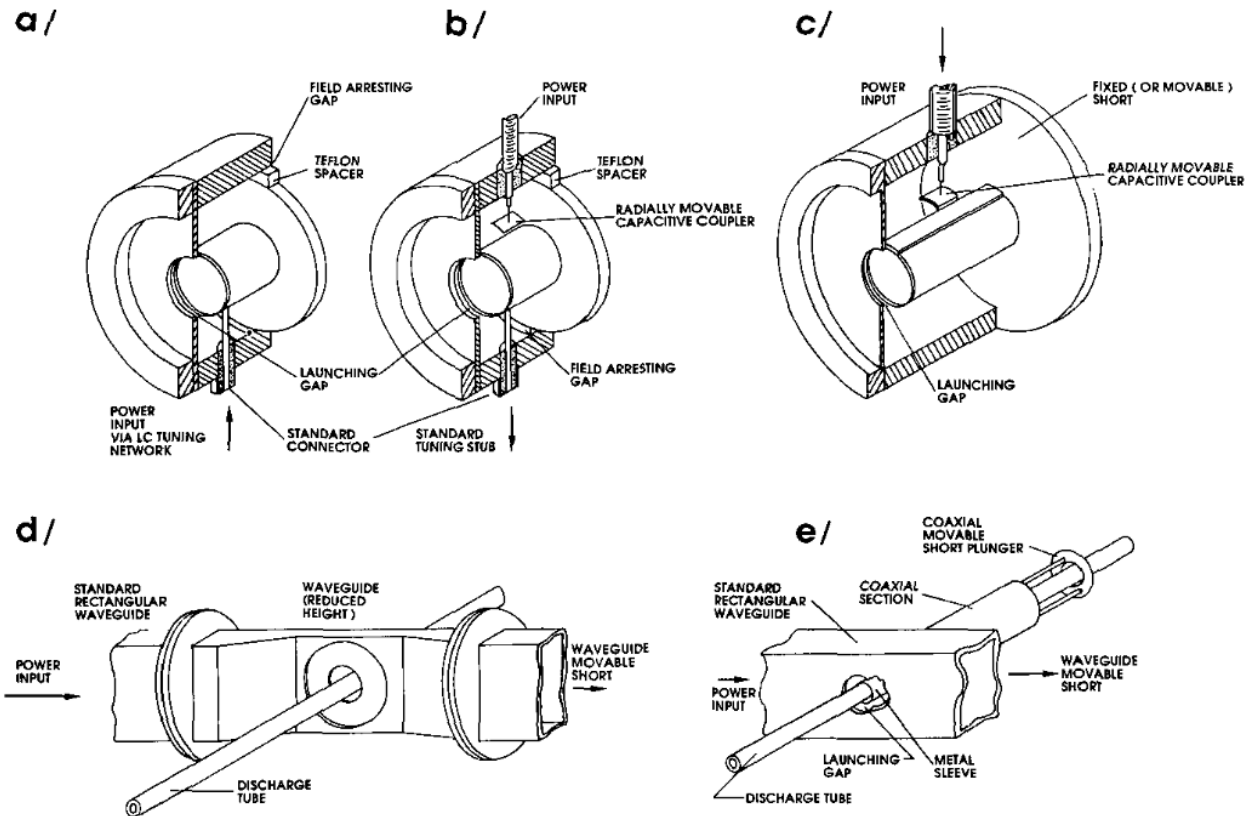


Figure 4. – Différentes configurations d’excitateurs pour les plasmas produits par des ondes électromagnétiques de surfaces, soit a) et b) Ro-box, c) Surfatron, d) Surfaguide et e) Surfatron-guide. Schémas tirés de [40].

Contrairement aux plasmas RF, la zone plasma dans les plasmas MW n’est pas limitée au voisinage des électrodes (ou de l’excitateur), mais s’étend beaucoup plus loin dû à la propagation de l’onde électromagnétique (onde guidée). Typiquement, la longueur de la colonne à plasma augmente avec la puissance absorbée [39]. De plus, selon les conditions opératoires (nature du gaz, nature de l’écoulement, dimensions du tube, etc.), le plasma peut remplir tout le tube (plasma diffus, Figure 5a), une portion centrale du tube (plasma contracté, Figure 5b) ou devenir filamenteuse (Figure 5c). La physique gouvernant la contraction et la filamentation dans les plasmas MW est décrite dans les travaux de Castaños-Martínez [43].

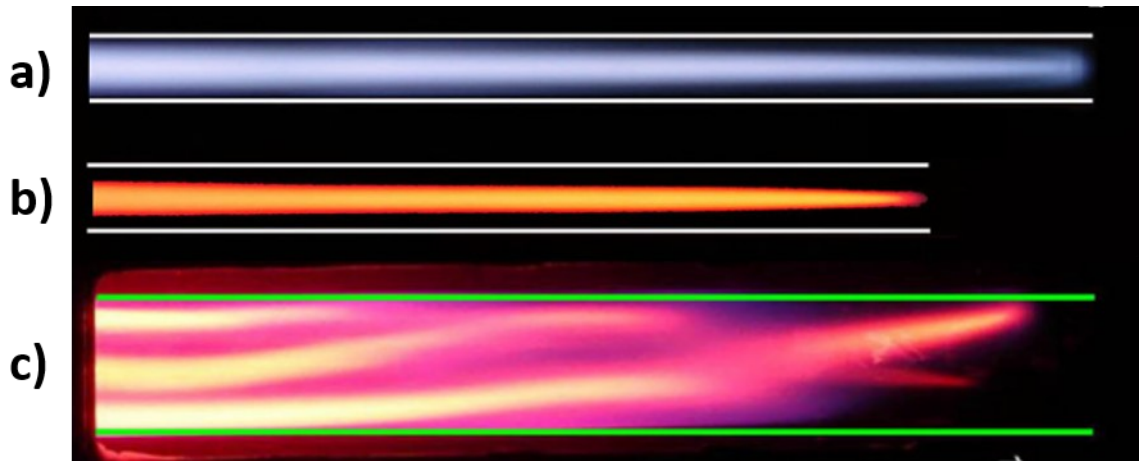


Figure 5. – Exemple de a) plasma diffus, b) plasma contracté et c) plasma filamentaire. Figure adaptée de [43].

Dans les configurations de la figure 4, les excitateurs pour les POS sont utilisés avec un tube diélectrique dans lequel le plasma est créé. Cependant, certaines configurations peuvent aussi servir à obtenir des jets de plasma. Par exemple, la torche à injection axiale sur guide d'onde (TIAGO) fonctionne sur le même principe qu'un surfaguide (figure 6), mais utilise une buse afin de concentrer l'intensité des micro-ondes à la fin de celle-ci et donc de créer le plasma à cet endroit, soit à l'extérieur de la buse. Dans ce cas-ci, le gaz est inséré dans l'autre extrémité de la buse. La « colonne » du plasma s'étend donc vers l'air ambiant. Le plasma n'est donc plus uniquement formé du gaz plasmagène principal, mais également du gaz ambiant [44]. Des jets de plasma similaires peuvent aussi être obtenus dans les plasmas RF [45–51].

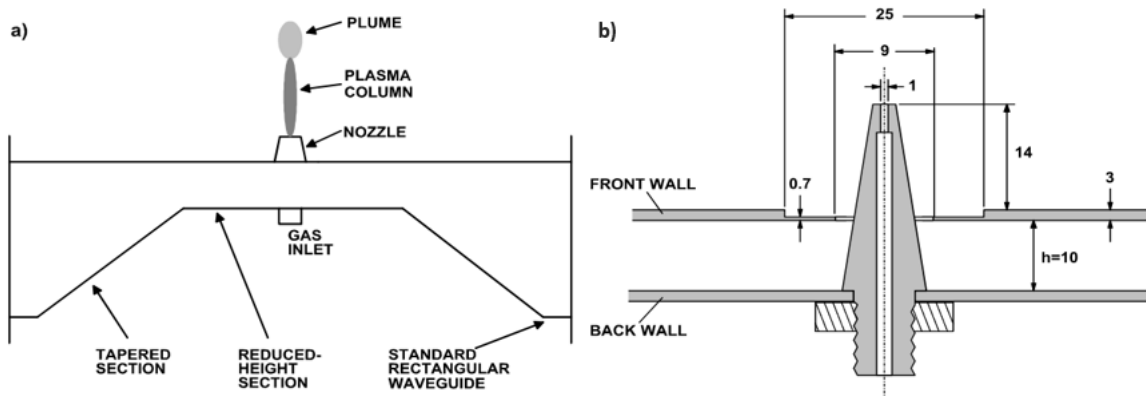


Figure 6. – Source de jet micro-onde : a) vue de côté d'une TIAGO et b) vue rapprochée de la buse. Schémas tirés de [42].

## 1.2 Survol des propriétés fondamentales des plasmas non thermiques à la pression atmosphérique

### 1.2.1 Densité électronique

La densité électronique est une propriété très importante dans les plasmas et dépend de la puissance électrique injectée mais aussi grandement de la fréquence d'oscillation du champ électrique appliqué. En effet, la population d'électrons est typiquement plus faible à basse fréquence tandis qu'elle devient beaucoup plus élevée en micro-onde. Afin de déterminer la densité électronique dans un plasma, plusieurs méthodes existent. Par exemple, la diffusion de Thomson (qui repose sur la diffusion d'un photon de faible énergie sur un électron libre du plasma) est couramment utilisée afin de déterminer  $n_e$  et  $T_e$  simultanément [52–56]. Cependant, cette méthode est seulement viable sur des plasmas possédant des densités électroniques suffisamment élevées pour diffuser assez de lumière. De plus, la taille du laser utilisé ainsi que son alignement avec le plasma sont critiques dans ce genre de mesures. Ainsi, elle est le plus souvent utilisée sur des jets de plasma permettant un alignement (hors du réacteur) plus simple. Plusieurs valeurs de  $n_e$  et de  $T_e$  selon différentes configurations de réacteurs à plasma non thermiques à la pression atmosphérique ont été recensées par Hübner *et coll.* [57]. Tel que montré dans le Tableau 1,  $n_e$  est beaucoup plus faible à basse fréquence, par exemple dans une



DBD, qu'à haute fréquence, par exemple dans un plasma MW. Les valeurs de  $n_e$  et  $T_e$ , présentées dans ce tableau, n'ont pas été obtenues pour des densités de puissances absorbées similaires. En effet, tel que présenté dans le chapitre 1.1, les densités de puissances absorbées se situent entre 0.1 et 1 W/cm<sup>3</sup> pour un plasma DBD, entre 1 et 10 W/cm<sup>3</sup> pour un plasma RF en régime capacitif, entre 100 et 200 W/cm<sup>3</sup> pour un plasma micro-onde ainsi qu'entre 200 et 400 W/cm<sup>3</sup> pour un plasma RF en régime inductif.

Plasma	Fréquence	Gaz utilisé	$n_e$ (10 <sup>20</sup> m <sup>-3</sup> )	$T_e$ (eV)
Jet DBD	20 KHz	He	0.005-0.15	0.1-1.6
Jet RF pulsé	14.5 MHz	Ar, Ar/air	0.05-0.2	0.2-2
ICP RF	27 MHz	Ar, Ar/H <sub>2</sub> O	1-20	0.3-0.7
Jet micro-onde	2.45 GHz	Ar	0.2-8	1.2-5
Torche micro-onde	2.45 GHz	Ar	1-22	0.8-1.9

Tableau 1. – Valeurs de densités électroniques et températures électroniques selon différentes sources de plasma à la pression atmosphérique. Tableau adapté de [57].

L'utilisation d'une sonde de Langmuir (mesures de caractéristiques courant-tension d'une tige métallique injectée dans le plasma) est aussi une méthode efficace afin de déterminer la densité électronique, mais elle est plutôt utilisée à basse pression qu'à la pression atmosphérique [58]. Même si les mesures sont du même ordre de complexité dans les deux plasmas, l'interprétation des données de sonde est beaucoup plus complexe à la pression atmosphérique. Ceci est dû, notamment, au caractère collisionnel des gaines électroniques et ioniques; la théorie couramment associée à cette méthode n'est tout simplement pas adaptée à la pression atmosphérique. De plus, les sondes peuvent souvent perturber le plasma.

Les diagnostics électriques (autres que les sondes de Langmuir) sont aussi fréquemment utilisés pour trouver  $n_e$ . Cependant, ils sont plus souvent utilisés dans des DBDs et des plasmas RF pour lesquels les électrodes sont en contact direct avec le plasma. Par exemple, la mesure du courant de décharge instantané dans les DBDs en régime homogène permet d'estimer la densité électronique moyennée sur tout l'espace inter-électrodes [59].

Finalement, la méthode la plus courante pour obtenir  $n_e$  dans les plasmas plus fortement ionisés est l'utilisation de l'élargissement Stark [60]. Celle-ci peut être réalisée sur plusieurs raies d'émission optique, mais les raies de la série de Balmer de l'hydrogène sont les plus souvent utilisées. Pour cette méthode, une trace d'hydrogène doit être ajoutée au flux de gaz principal afin de faire apparaître l'émission de cette série. Parmi toutes les raies disponibles, la raie  $H_\beta$  à 486.13 nm est la plus utilisée puisque son élargissement Stark dépend majoritairement de  $n_e$  et plus faiblement de  $T_e$  [60]. Par exemple, en ayant recours à des mesures de spectroscopie à haute résolution spectrale, Durocher-Jean *et coll.* ont obtenues des densités d'environ  $10^{20} m^{-3}$  à partir de la raie  $H_\beta$  pour un plasma micro-onde dans l'argon à la pression atmosphérique [22].

### 1.2.2 Température électronique

Tel que mentionné plus haut, la diffusion de Thomson permet de trouver simultanément  $T_e$  et  $n_e$ . Plusieurs exemples de températures électroniques sont présentés dans le Tableau 1. Contrairement à la densité électronique qui augmente de manière systématique avec l'augmentation de la fréquence d'oscillation du champ électrique, les valeurs de températures des électrons restent sensiblement comparables.

La température des électrons dans les plasmas non thermiques peut aussi être estimée par spectroscopie optique d'émission en ayant recours à un modèle collisionnel-radiatif. Par exemple, une mesure de ratios d'intensité de raies d'émission permet d'obtenir  $T_e$  dans des plasmas d'hélium [61–63]. Cette méthode repose sur le fait que les ratios de cinétique d'excitation par impact électronique pour les états singulet et triplet de l'hélium sont insensibles à la densité électronique mais différent en fonction de la température électronique [61]. Dans le même ordre d'idée, un modèle collisionnel-radiatif, cette fois pour l'argon, a été mis au point par Durocher-Jean *et coll.* [64]. Dans ce travail, la température électronique est déterminée à partir de mesures spectroscopiques des intensités de raie d'émission des transitions 2p-1s de l'argon (notation de Paschen) combinées aux prédictions du modèle permettant de prédire l'évolution du spectre en fonction de paramètres ajustables, dont  $T_e$ . Cette méthode a permis d'obtenir des températures électroniques d'environ 1.4 eV pour un plasma MW d'argon à la pression atmosphérique.

Finalement, les raies d'émission de la série de Balmer peuvent, elles aussi, fournir des valeurs de  $T_e$ . En effet, les élargissements Stark obtenus expérimentalement sur plusieurs raies de la série ( $H_\beta$ ,  $H_\alpha$  et  $H_\gamma$ ) peuvent être comparés à des tables de valeurs théoriques, calculées à partir du modèle Gigoso-Cardenoso [65], dans lesquelles les élargissements Stark sont fonction de  $n_e$  et de  $T_e$ . Ainsi, à partir des tables de données ainsi que des valeurs expérimentales d'élargissements Stark, les courbes de  $H_\beta$ ,  $H_\alpha$  et  $H_\gamma$ , décrivant la relation entre la densité électronique et la température électronique, peuvent être tracées à partir d'un processus d'interpolation [66,67]. L'intersection entre ces courbes fournit les valeurs de  $n_e$  et  $T_e$ , un exemple d'un tel graphique est présenté à la figure 7.

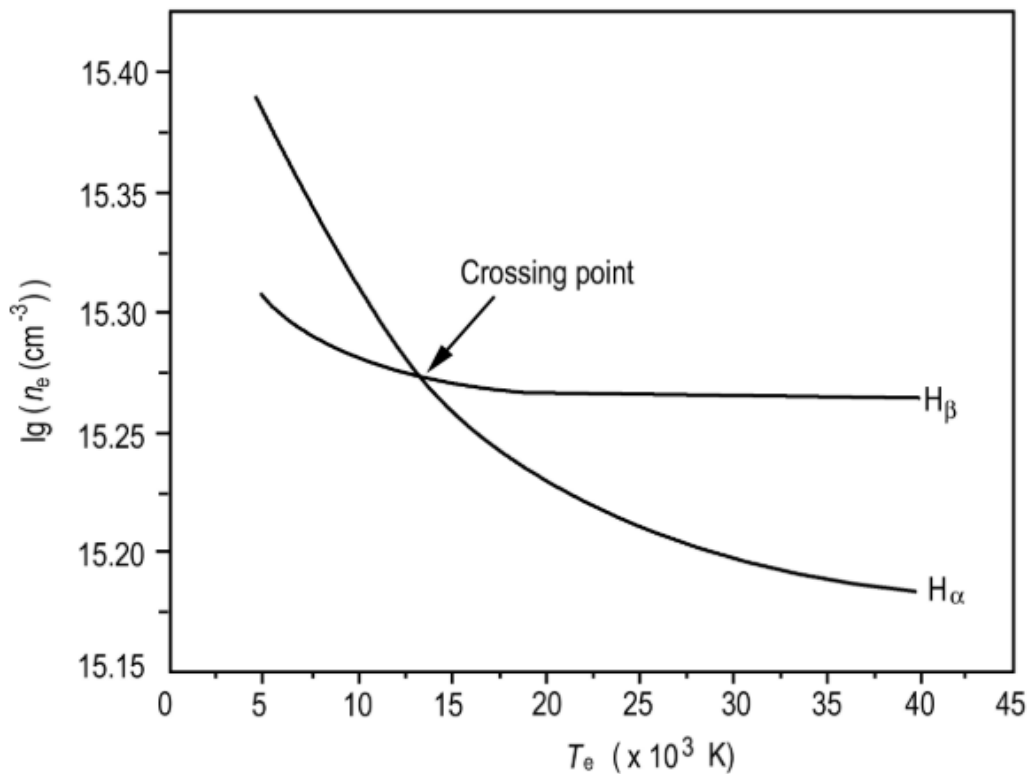


Figure 7. – Exemple de courbes simulées de  $H_\beta$  et  $H_\alpha$ . Schémas tirés de [66].

### 1.2.3 Température du gaz

En plus de la densité et de la température des électrons, la température du gaz joue elle aussi un rôle critique sur la physique et les applications des plasmas non thermiques à la pression

atmosphérique. Tel que discuté brièvement, plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour déterminer la température du gaz dans ces plasmas. En effet, elle peut être trouvée à l'aide d'un thermocouple. Celui-ci est cependant intrusif pour un plasma et peut même être influencé par le champ électromagnétique, surtout par les champs RF et MW. Toutefois, quelques chercheurs ont tout de même utilisé cette méthode afin de déterminer  $T_g$ . Par exemple, *Sainct et coll.* ont mesuré une température du gaz d'environ 390 K dans un jet de plasma RF dans l'argon à la pression atmosphérique [49]. La diffusion de Rayleigh, telle que présentée dans la section précédente, est une autre méthode permettant de trouver  $T_g$ . Celle-ci a permis à *Hofmann et coll.* de trouver une température du gaz autour de 440 K pour un jet de plasma RF dans l'hélium à la pression atmosphérique [50]. Finalement, la spectroscopie d'émission optique reste l'option la plus simple et avantageuse dans la détermination de la température des neutres. Dans un premier temps, l'élargissement Van der Waals (VdW) de raies d'émission ou d'absorption peut être utilisé puisque celui-ci dépend fortement de  $T_g$ . Par exemple, les raies  $H_\beta$  et  $H_\alpha$ , sur le même plasma d'hélium décrit plus haut, ont permis d'obtenir des températures de  $\sim 200$  K et  $\sim 320$  K respectivement [50]. Des mesures similaires ont pu être réalisées par *Durocher-Jean et coll.* dans les plasmas MW d'argon produits par une onde électromagnétique de surface [64]. Dans ces conditions, la figure 8 montre des températures du gaz de l'ordre de 1550 K près de l'excitateur à onde de surface jusqu'à 1300 K près de la fin de la colonne. Les mêmes auteurs ont aussi noté que les valeurs de  $T_g$  montent avec l'ajout de  $H_2$ , de  $O_2$  et de  $N_2$  dans le plasma d'argon [22]. Selon les auteurs, ceci s'explique par l'excitation par impact électronique des niveaux rotationnels des molécules et des mécanismes de transfert (via les collisions) d'énergie de la rotation vers la translation (et donc vers la température du gaz) [22].

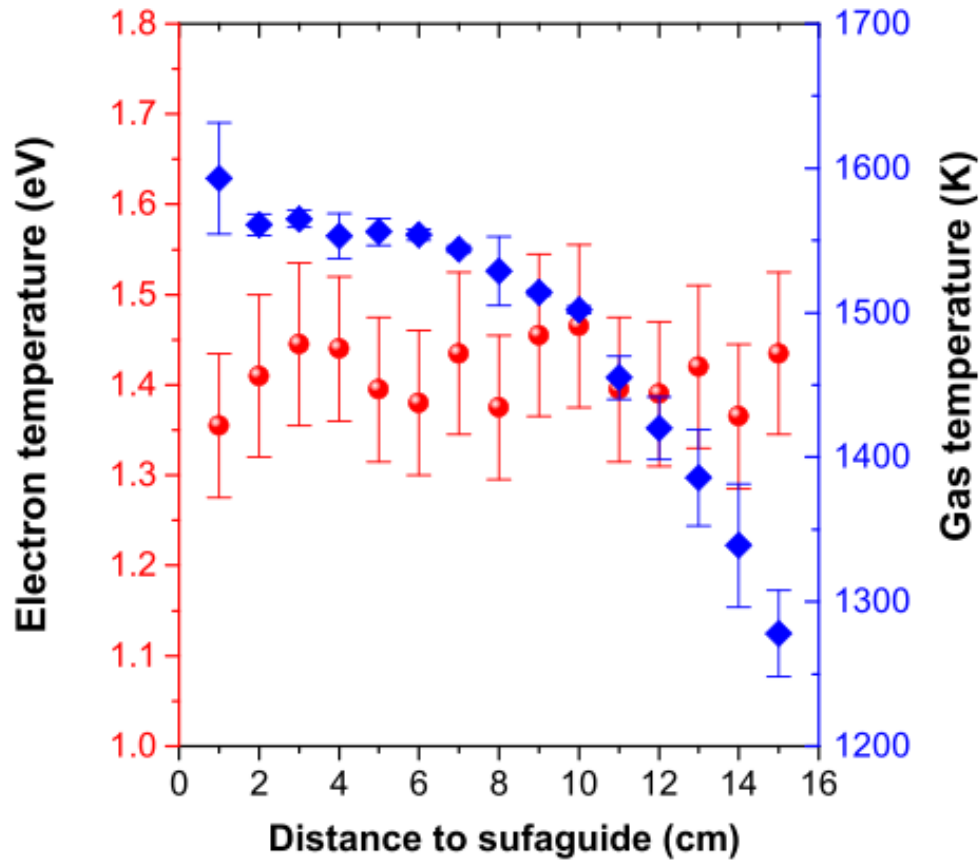


Figure 8. – Profil axial de la température électronique et de la température du gaz dans un plasma MW d’argon à la pression atmosphérique. Graphique tiré de [64].

Dans un deuxième temps, l’utilisation de l’équilibre rotation-translation reste une des techniques spectroscopiques les plus courantes pour la détermination de la température du gaz dans les plasmas DBD, RF et MW. En effet, à la pression atmosphérique, cette méthode est souvent considérée valide puisque les états rotationnels excités donnant lieu à l’émission mesurée entrent suffisamment en collisions pendant leur durée de vie radiative afin que les molécules soient « thermalisées » avec le gaz neutre avant d’émettre un photon [50]. Le plus souvent, les structures rotationnelles utilisées sont OH ( $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_i$ ),  $N_2^+$  ( $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$ ) ainsi que  $N_2$  ( $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$ ). La méthode, détaillée au chapitre 2, consiste à mesurer l’intensité de différentes raies d’une structure rotationnelle donnée et de tracer un graphique de Boltzmann décrivant la

population du niveau émetteur en fonction de l'énergie de ce même niveau. Ainsi, la droite obtenue de ce graphique en échelle semi-logarithmique permet de déterminer la température rotationnelle et donc la température du gaz en assumant un équilibre rotation-translation. Cette méthode peut être accomplie de deux façons distinctes. Tout d'abord, si la résolution spectrale du système de mesure est faible, le recours à un programme, tel que Lifbase ou Specair [68,69], est nécessaire afin de construire un spectre synthétique, de lisser les données expérimentales et ainsi de trouver la température rotationnelle permettant de mieux lisser les données. Par ailleurs, grâce à l'utilisation d'un spectromètre à haute résolution spectrale permettant de séparer chacune des raies de la bande, il devient possible de déterminer des intensités et donc de directement tracer un diagramme de Boltzmann. À titre d'exemple, la figure 9 a) présente un spectre expérimental de OH à faible résolution spectrale sur lequel la température est déterminée par l'utilisation d'un programme tandis que b) présente un spectre de OH mesuré à partir d'un spectromètre à haute résolution spectrale. Le Tableau 2 contient quelques exemples de températures déterminées à partir de spectres rotationnels de molécules différentes. En comparant les différentes valeurs, on peut observer l'augmentation de la température selon l'augmentation de la fréquence d'oscillation du champ électrique. En effet,  $T_g$  est faible à basse fréquence tandis qu'elle est beaucoup plus élevée dans un plasma micro-onde.

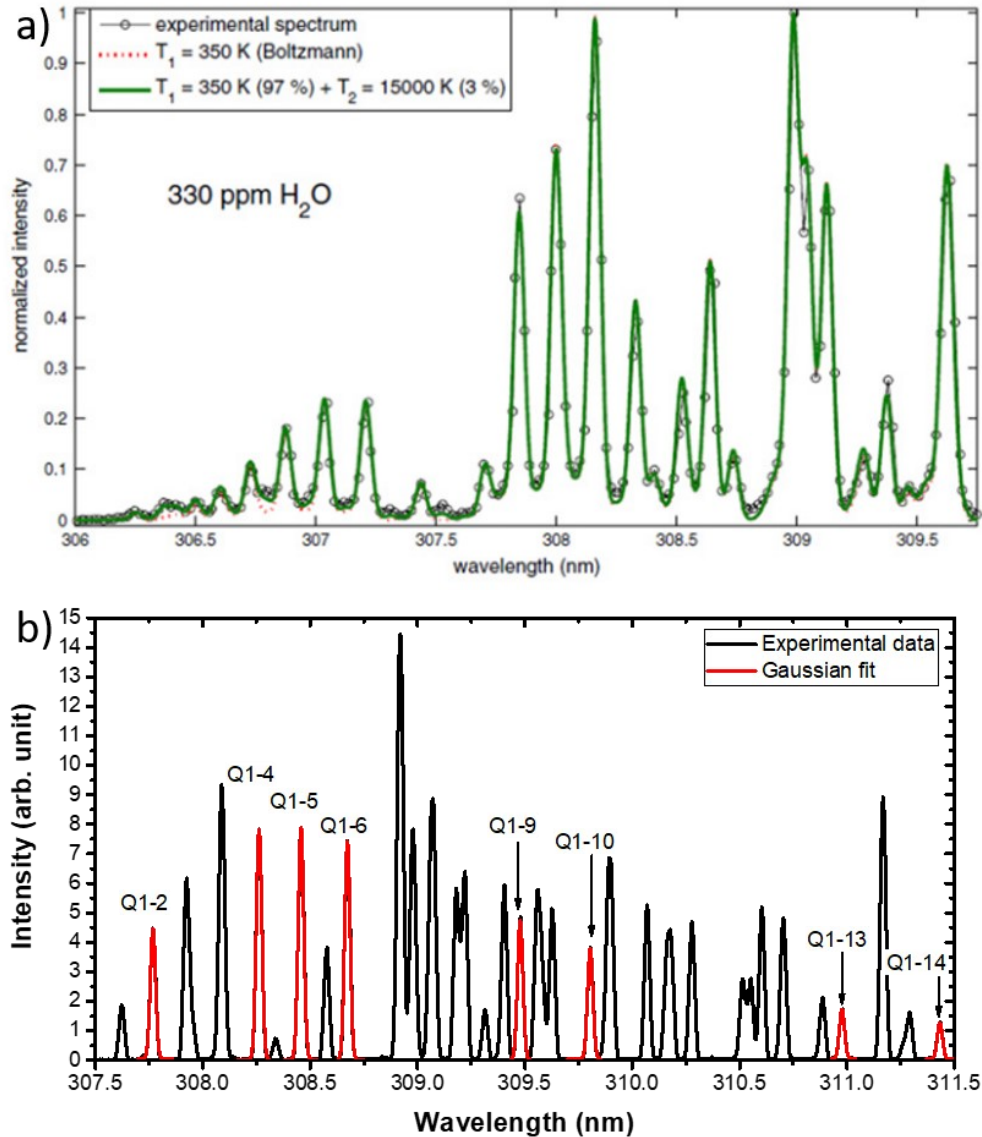


Figure 9. – Exemple de spectre de OH ( $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_i$ ) utilisé pour déterminer  $T_g$  a) à partir d'un programme (graphique tiré de [70]) ; b) à partir d'un graphique de Boltzmann.

Même si les valeurs du Tableau 2 sont conformes aux attentes voulant que  $T_g$  augmente avec le degré d'ionisation du plasma, il est difficile de conclure si ces données pour  $T_{rot}$  correspondent bel et bien à  $T_g$  puisque l'équilibre rotation-translation ( $T_g = T_{rot}$ ) n'est, à toutes fins pratiques, jamais discuté [15]. Afin qu'un tel équilibre soit possible, quelques critères doivent être satisfaits. Plus précisément, la distribution rotationnelle doit suivre une distribution de Boltzmann, le

transfert d'énergie entre rotation et rotation et translation doit être suffisamment rapide et aucun autre mécanisme d'excitation du niveau émetteur, tel qu'un transfert d'énergie à partir d'un autre niveau excité, doit altérer la thermalisation [15,71]. Un tel équilibre entre  $T_{rot}$  et  $T_g$  est le plus souvent assumé sans même valider les critères, surtout dans le cas des plasmas non-thermiques à la pression atmosphérique. Un doute sur la validité de cette méthode dans ces conditions de plasmas est donc étudié dans ce mémoire. De plus, l'ajout d'impureté au plasma, tel que de l'eau ou du  $N_2$ , afin d'obtenir les systèmes rotationnels d'intérêt, modifie le plasma et n'est donc plus comparable à un plasma sans impureté. En effet, une étude sur l'effet de différentes impuretés sur un plasma micro-onde d'argon à la pression atmosphérique, menée par Durocher-Jean *et coll.*, a permis de déterminer que pour aussi peu que 1% d'impureté, jusqu'à 85% de l'énergie totale transférée au chauffage des neutres provient d'un transfert via des niveaux rotationnels par impact électronique [22]. Dans ce même ouvrage, il est présenté que les propriétés fondamentales sont fortement modifiées par l'ajout d'un certain pourcentage de  $N_2$ ,  $O_2$  ou  $H_2$ . Plus le pourcentage est grand, plus la température du gaz est grande, contrairement à la densité et température électronique qui diminuent. Finalement, cet équilibre rotation-translation ainsi que les principaux facteurs gouvernant la température du gaz seront étudiés plus profondément dans le chapitre 3.

Plasma	Gaz utilisé	$T_g$ (K)	Molécule utilisée	Référence
<b>DBD à 600 Torr</b>	Ne+N <sub>2</sub>	350	N <sub>2</sub> ( $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$ )	[72]
<b>Jet plasma DBD</b>	Ar	380	OH ( $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_i$ )	[73]
<b>Jet plasma RF</b>	Ar	500	OH ( $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_i$ )	[50]
<b>Plasma MW</b>	Ar+N <sub>2</sub>	2700-3300	N <sub>2</sub> <sup>+</sup> ( $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$ )	[74]

Tableau 2. – Exemples de températures du gaz pour différentes conditions de plasma mesurées à partir de spectres ro-vibrationnels de différentes molécules.



# Chapitre 2 – Montages expérimentaux et méthodes de caractérisation

## 2.1 Montages expérimentaux

Les travaux de ce mémoire ont été faits sur deux montages expérimentaux distincts. D'une part, un plasma radiofréquence d'argon à la pression atmosphérique en régime capacitif est produit par l'utilisation de deux électrodes linéaires, ayant des dimensions de 2 mm x 25 cm chacune et placées sur des côtés opposés d'un tube de silice fondue. Celui-ci possède un diamètre intérieur de 2 mm (ID) ainsi qu'un diamètre extérieur de 4 mm (OD). L'électrode du haut est reliée à une alimentation de 13.56 MHz (RF Power Product RF10) tandis que l'électrode inférieure est mise à la terre. Le schéma du montage est présenté à la figure 10. Une boîte d'accord d'impédance est utilisée afin de minimiser la puissance réfléchie et donc de maximiser la puissance absorbée pour une puissance incidente donnée. Ce montage sera utilisé dans le premier article présenté au chapitre 3.

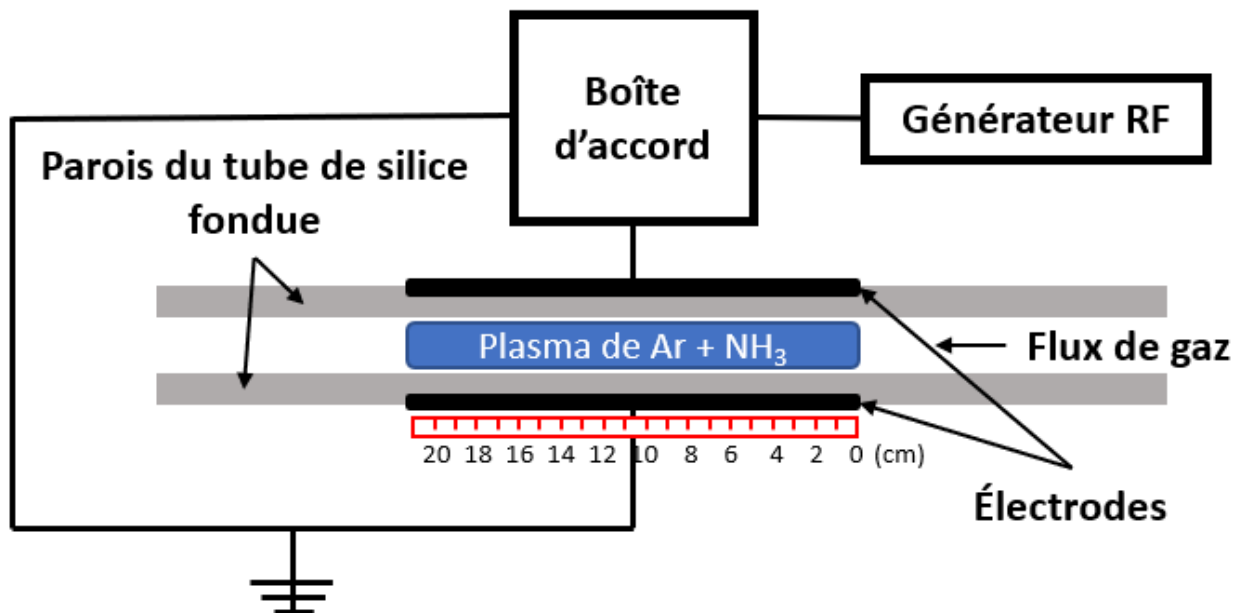


Figure 10. – Schéma de montage du plasma RF

Par ailleurs, un plasma micro-onde dans l'argon à la pression atmosphérique est produit à l'aide d'un excitateur de type surfaguide [37]. Le plasma est contenu dans un tube de silice fondue (2 mm ID et 6 mm OD). L'injection de gaz (effectuée avec un vortex) est réalisée à une extrémité du tube avec l'autre bout ouvert à l'air ambiant. Le schéma de montage est présenté à la figure 11. La puissance est fournie par un générateur micro-onde à 2.45 GHz (Sairem). Un piston mobile est utilisé pour l'accord d'impédance. Inspirés de travaux récents [39], une cage de Faraday de 31 mm OD a été utilisée pour minimiser les phénomènes de radiation mais aussi pour favoriser le couplage du signal micro-onde vers l'onde électromagnétique de surface. Ce montage sera utilisé pour les deux articles du chapitre 3 ainsi que pour les mesures complémentaires réalisées en variant la longueur de la cage de Faraday.

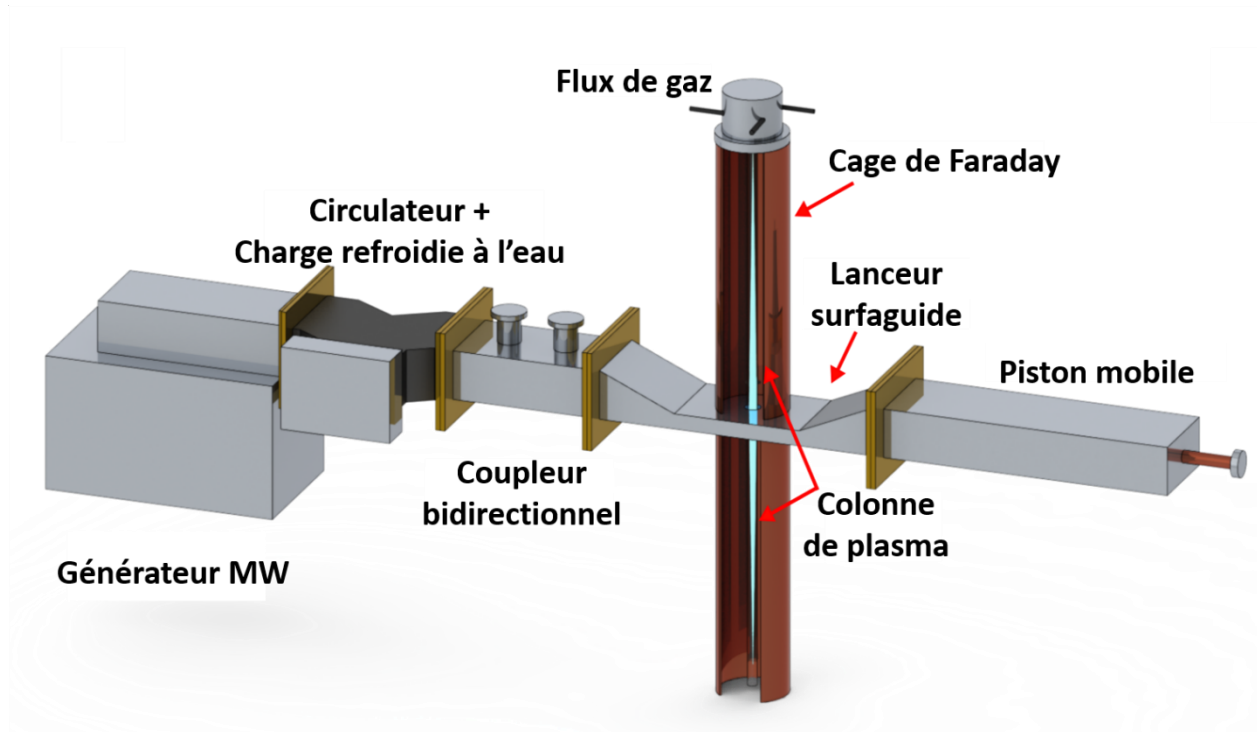


Figure 11. – Schéma de montage micro-onde, schéma adapté de [64].

## 2.2 Détermination de la température rotationnelle

Afin de déterminer la température rotationnelle, le spectromètre à haute résolution THR1000 (longueur focale de 1m, configuration Czerny-Turner), de la compagnie HORIBA Jobin Yvon, a été utilisé. Celui-ci possède un réseau holographique de 1800 lignes/mm et un tube

photomultiplicateur R636-10 de la compagnie Hamamatsu. Cet appareil a été utilisé afin de mesurer le spectre des structures rotationnelles des systèmes de OH ( $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_i$ ) et  $N_2^+$  ( $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$ ). Un schéma du spectromètre utilisé est présenté à la figure 12.

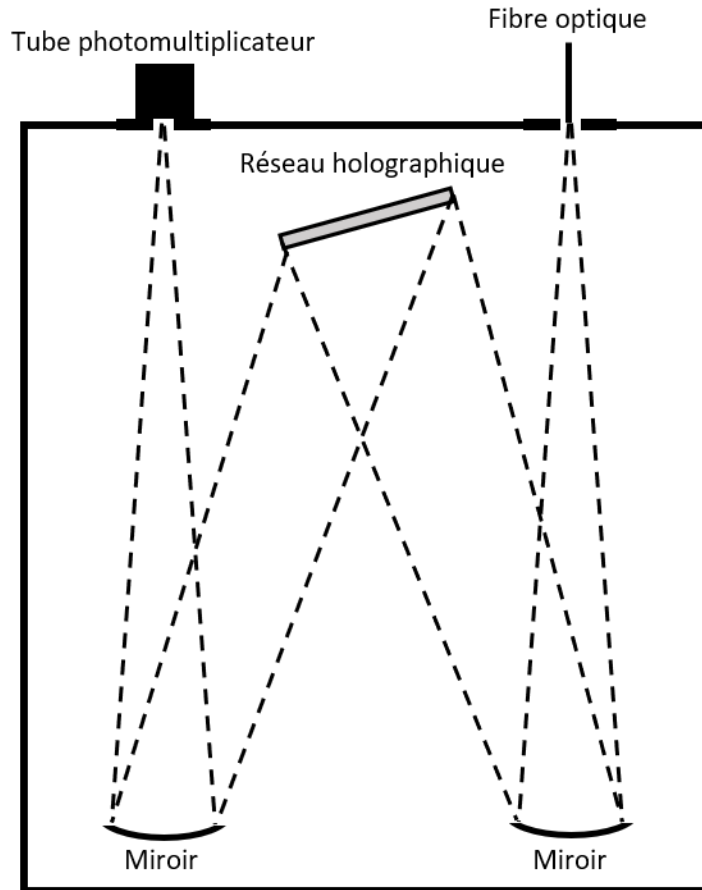


Figure 12. – Schéma des composants du spectromètre à haute résolution THR1000

On assume que les niveaux rotationnels émetteurs suivent une distribution de Boltzmann. Ainsi, l'intensité de la transition  $i \rightarrow j$  ( $I_{ij}$ ) peut être calculée à partir de [15]:

$$I_{ij} \propto S_{ij} v_{ij}^3 \exp\left(\frac{-E_i}{k_B T_{rot}}\right) \quad (1)$$

où  $S_{ij}$  et  $v_{ij}$  sont respectivement le facteur de Hönl-London et le nombre d'onde de la transition,  $E_i$  est l'énergie du niveau rotationnel émetteur  $i$  et  $k_B$  est la constante de Boltzmann.  $T_{rot}$  peut donc être déterminé à partir de la pente d'un graphique de  $\ln\left(\frac{I_{ij}}{S_{ij}v_{ij}^3}\right)$  en fonction de l'énergie du niveau émetteur pour plusieurs raies d'émission de la même bande rotationnelle. Un exemple de

spectre expérimental des deux structures utilisées dans ce mémoire ainsi que leur tracé de Boltzmann correspondant est présenté à la figure 13.

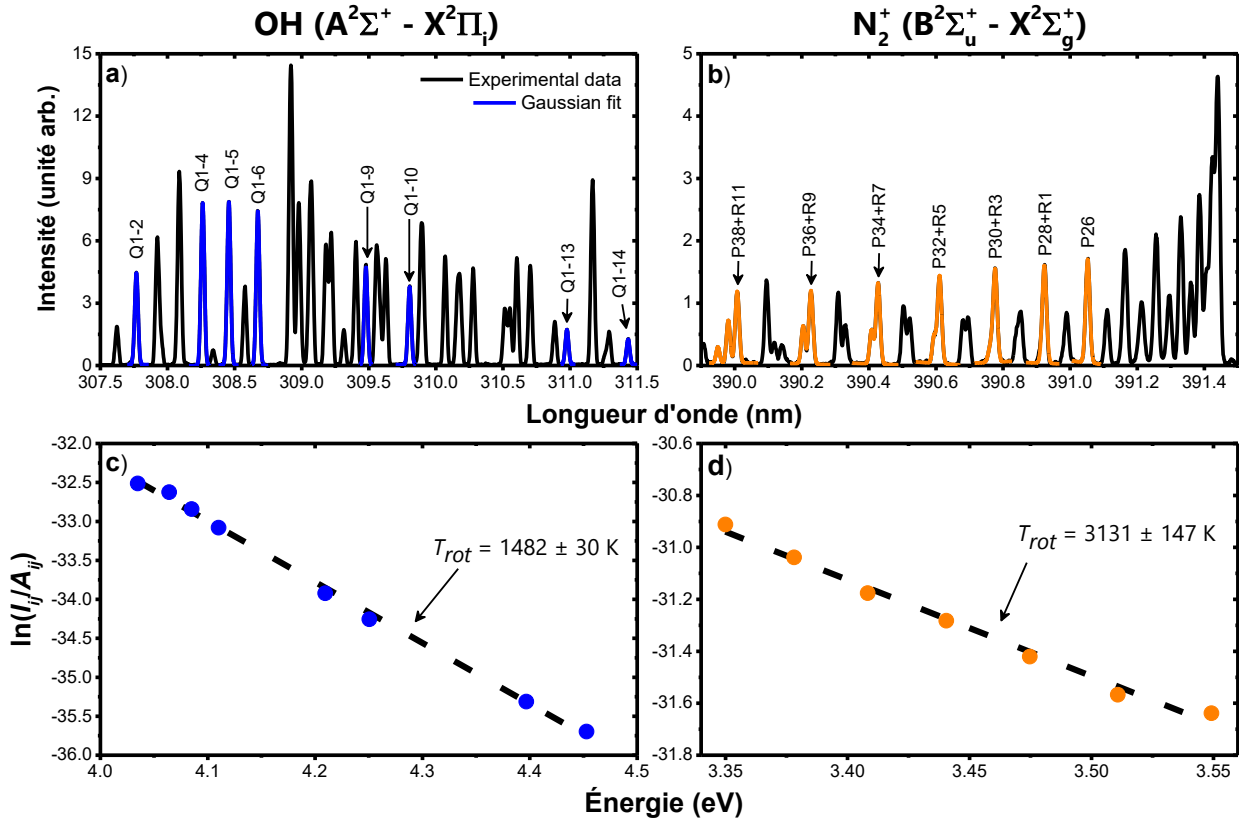


Figure 13. — Spectre rotationnel des structures a) OH ( $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_i$ ) et b)  $N_2^+$  ( $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$ ) ainsi que leur tracé de Boltzmann correspondant en c) et d).

Afin d'obtenir l'intensité exacte de chaque raie d'émission utilisée dans la détermination de  $T_{rot}$ , un ajustement gaussien est effectué sur chacune des raies du spectre mesuré. Dans le cas de  $N_2^+$  plusieurs ajustements gaussiens ont été effectués lorsque les raies sont superposées. Deux tableaux contenant les facteurs de Hönl-London, nombres d'ondes ainsi que l'énergie des niveaux rotationnels émetteurs utilisées pour les systèmes OH et  $N_2^+$  sont présentés ci-dessous.

Raies d'émissions	$S_{ij}$	$\nu_{ij} (cm^{-1})$	$E_i (10^{-19} J)$
Q1-2	17	32484	6.46452
Q1-4	33.7	32433	6.5115
Q1-5	42.2	32412.8	6.5403
Q1-6	50.6	32390.2	6.58513
Q1-9	75.8	32306.6	6.74437
Q1-10	84.1	32272.7	6.81016
Q1-13	108.8	32152.1	7.04437
Q1-14	117	32105.1	7.13435

Tableau 3. – Différentes raies d'émissions de OH ( $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_i$ ) utilisées avec leur facteur de Hönl-London, nombre d'onde ainsi que l'énergie du niveau rotationnel émetteur pour chaque transition.

Raies d'émissions	$S_{ij}$	$\nu_{ij} (cm^{-1})$	$E_i (10^{-20} J)$
P26	25.9904	12785.9	2.88407
P28+R1	27.991	12790.3	3.33478
P30+R3	29.9917	12795.1	3.81791
P32+R5	31.9922	12800.5	4.3333
P34+R7	33.9926	12806.6	4.88106
P36+R9	35.9931	12813.3	5.46092
P38+R11	37.9934	12820.7	6.10277

Tableau 4. – Différentes raies d'émissions de  $N_2^+$  ( $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$ ) utilisées avec leur facteur de Hönl-London, nombre d'onde ainsi que l'énergie du niveau rotationnel émetteur pour chaque transition.

## 2.3 Détermination de la température du gaz

Des valeurs de températures du gaz ont aussi été obtenues à partir de mesures de l'élargissement de raies spécifiques de l'argon. En effet, les raies  $2p_2-1s_2$  et  $2p_3-1s_2$  de l'argon sont fortement influencées par l'élargissement Van der Waals et résonant dans les plasmas non thermiques à la pression atmosphérique [64,75,76]. Ainsi, l'élargissement Lorentzien de ces raies devient directement lié à la température du gaz. La procédure ainsi que les formules utilisées sont présentées dans [64,75]. Il est important de noter que la température du gaz est la même pour toutes les espèces puisque les collisions élastiques entre les neutres sont les collisions les plus probables de survenir. Même si le plasma possède une impureté de moins de 1% du gaz vecteur, cette impureté a davantage de chance d'entrer en collision avec des neutres du gaz vecteur qu'entre elles. Les spectres ont été obtenus à partir d'un nouveau spectromètre à très haute résolution spectrale récemment commercialisé par la compagnie LightMachinery. Le spectromètre HyperFine possède une résolution spectrale de 1.77 pm sur une largeur spectrale de 20 nm. Une mesure simultanée des deux raies utilisées dans la détermination de  $T_g$  est donc possible avec cet appareil. Plus de détails à propos de ce spectromètre peuvent être trouvés dans [77]. Une représentation en trois dimensions des composantes intérieures de ce spectromètre est présentée à la figure 14. Un tel appareil est doté d'un interféromètre VIPA (*Virtually Imaged Phased-Array*) ainsi que d'un réseau holographique afin de disperser verticalement et horizontalement la lumière incidente.

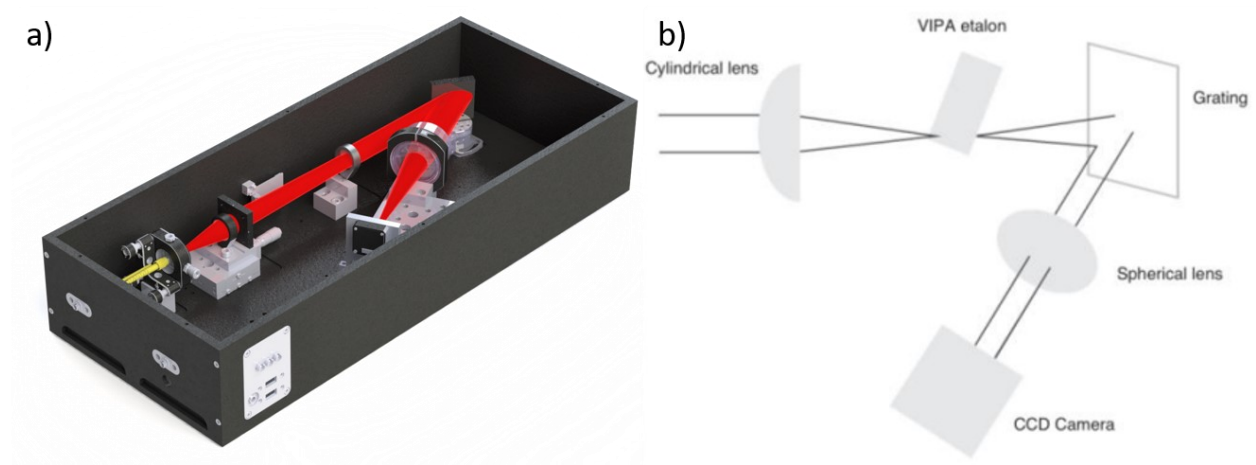


Figure 14. – Spectromètre HyperFine à très haute résolution spectrale : a) représentation 3D; b) schéma des composantes du spectromètre (schéma tiré de [77]).

À titre d'exemple, un spectre des raies  $2p_2-1s_2$  et  $2p_3-1s_2$  de l'argon mesuré à partir du spectromètre THR1000 et HyperFine est présenté à la figure 15. Les ajustements Voigt de chacune des raies sont illustrés ainsi que l'élargissement instrumental. D'une part, pour la raie  $2p_2-1s_2$  de l'argon mesurée avec le THR1000 à environ 826.45 nm, elle possède un élargissement Voigt ( $\Delta\lambda_V$ ) de 52.6 pm tandis que l'élargissement instrumental ( $\Delta\lambda_{inst}$ ) est de 20.8 pm. D'autre part, cette même raie, mesurée à partir du spectromètre HyperFine, possède un  $\Delta\lambda_V$  de 48.5 pm et un  $\Delta\lambda_{inst}$  de 1.8 pm. Ainsi, dans le cas du spectromètre à haute résolution spectrale de HORIBA Jobin Yvon, 15.6% de l'élargissement est dû à l'instrument par rapport à 0.14% pour le spectromètre à très haute résolution spectrale de LightMachinery. Ce pourcentage a été calculé considérant que l'élargissement Gaussien soit seulement composé de l'élargissement instrumental, soit  $\Delta\lambda_V^2 = \Delta\lambda_{inst}^2 + \Delta\lambda_{Lor}^2$ . Cet appareil a justement été utilisé pour cette raison précise, puisque 96.35% de l'élargissement de ces raies d'argon s'avère directement lié à la température du gaz et rend donc la valeur beaucoup plus réaliste.

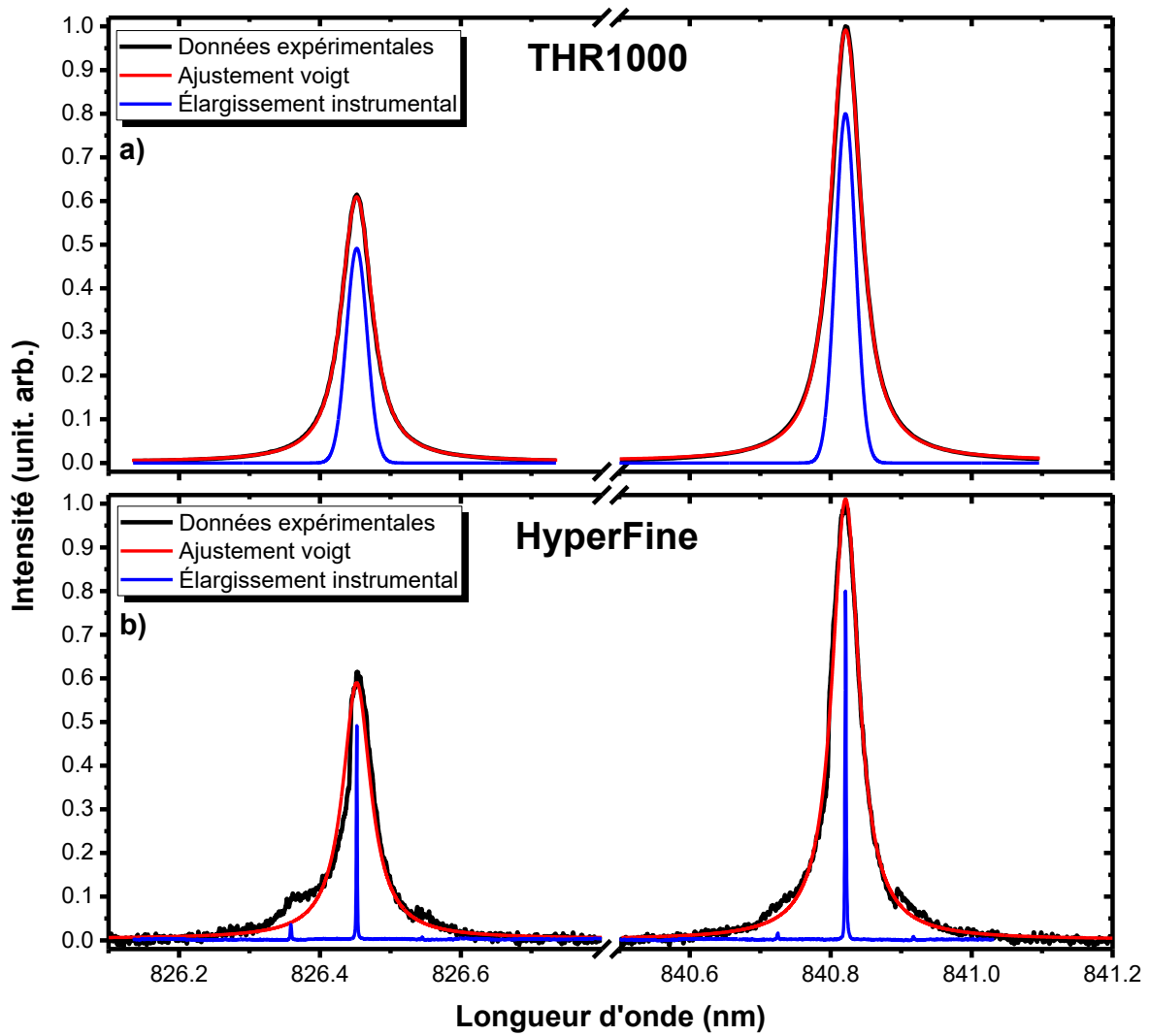


Figure 15. – Exemple de spectre expérimental mesuré à partir d'un a) spectromètre THR1000 et b) spectromètre HyperFine.



## **Chapitre 3 – Études de la température du gaz dans un plasma micro-onde d'argon à la pression atmosphérique**

À la lumière des précédents chapitres, la température du gaz est un paramètre important dans les plasmas non thermiques à la pression atmosphérique produits par des champs électriques de haute fréquence. En effet, son étude est cruciale autant pour l'avancement des connaissances d'un point de vue fondamental que pour les applications basées sur ce type de plasmas. Ainsi, ce chapitre sera dédié à l'analyse de  $T_g$  par spectroscopie optique d'émission. Celui-ci sera divisé en trois sous-sections. Les deux premières concernent deux articles, tandis que la dernière comporte des mesures et analyses additionnelles non publiées.

### **3.1 Article 1 : Notions d'équilibre rotation-translation dans les plasmas non thermiques d'argon à la pression atmosphérique**

En réponse aux objectifs spécifiques de ce travail de maîtrise établis au chapitre 1, la validité de l'équilibre rotation-translation est étudiée pour deux plasmas distincts, un plasma RF et un plasma MW. En utilisant les méthodes de mesure et d'analyse présentées au chapitre 2, la température rotationnelle ainsi que la température du gaz sont comparées sur une vaste gamme de conditions opératoires. Cette étude est réalisée sur deux plasmas afin d'introduire des plasmas relativement froids (RF) et des plasmas relativement chauds (MW). De plus, cette méthode de mesure de  $T_{rot}$  est couramment utilisée dans la littérature pour déterminer  $T_g$ , d'où la nécessité d'en démontrer si son usage est acceptable ou non.

Les travaux réalisés sont présentés sous la forme d'un article publié par Plasma Sources Science and Technology. Pour ce travail, j'ai effectué la majorité de la prise des mesures ainsi que les analyses de celles-ci. J'ai aussi rédigé le premier jet de l'article. Les montages et les diagnostics ont été mis au point en collaboration avec le chercheur postdoctoral Antoine Durocher-Jean. Les travaux étaient sous la supervision de Luc Stafford. Tous les auteurs ont contribué à l'interprétation des données et à la révision du manuscrit.

# On the rotational-translational equilibrium in non-thermal argon plasmas at atmospheric pressure

Francis Labelle<sup>1</sup>, Antoine Durocher-Jean<sup>1</sup>, and Luc Stafford<sup>1,1</sup>

<sup>1</sup>*Département de physique, Université de Montréal - Complexe des sciences, 1375, ave Thérèse-Lavoie-Roux, Montréal, Québec, Canada*

## Abstract

This work examines the rotational-translational equilibrium in non-thermal, argon-based plasmas at atmospheric pressure. In particular, rotational temperatures ( $T_{rot}$ ) and neutral gas temperatures ( $T_g$ ) are compared along the axis of plasma columns sustained by either radiofrequency (RF) or microwave electromagnetic fields. Water vapours or N<sub>2</sub> admixtures are added to the high-purity argon plasmas to record the rotational temperatures from the emission spectra of either the OH ( $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_i$ ) or the N<sub>2</sub><sup>+</sup> ( $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$ ) rovibrational systems.  $T_g$  values are also deduced from the line broadening of selected Ar emission lines using an HyperFine spectrometer. In the microwave Ar/H<sub>2</sub>O plasma,  $T_g$  decreases from ~2100 K close to the wave launcher to ~1600 K near the end of the plasma column, while  $T_{rot}$  is mostly constant in the 1500 K range. In presence of N<sub>2</sub> admixtures instead of water vapours,  $T_g$  is higher by about 300 K (from ~2400 K to ~1900 K), while  $T_{rot}$  decreases from ~3200 K to ~2750 K along the plasma column. A discrepancy between  $T_g$  and  $T_{rot}$  is also observed in the much colder RF plasmas with  $T_g \sim 400$  K and  $T_{rot} \sim 515$  K. Such departure from the rotational-translational equilibrium in both plasmas is ascribed to the influence of electrons competing with neutrals to impose their own temperature on the distribution of rotational levels of both ground and excited states.

**KEYWORDS:** non-thermal argon plasmas, optical emission spectroscopy, rotational temperature, neutral gas temperature, line broadening, rotational-translational equilibrium.

---

<sup>1</sup> Electronic mail: luc.stafford@umontreal.ca

## 1. Introduction

Neutral gas temperature ( $T_g$ ) is a primordial parameter in high-pressure plasmas often characterized by significant departure from thermodynamic equilibrium [78,79]. For example, a judicious control of neutral gas heating in non-thermal plasmas at atmospheric pressure plays a critical role in plasma processing of heat-sensitive materials like polymers and human tissue [80–82], in fuel synthesis through plasma dissociation of complex molecules [6,83–85], and in plasma deposition of functional, nanostructured coatings [44,86,87]. Regrettably, acquiring  $T_g$  is far from trivial in most non-thermal plasmas, and especially in those produced in atmospheric-pressure and open-to-air conditions often characterized by considerable gradients in both space and time. Many techniques have been proposed for  $T_g$  measurements, each having their own advantages and drawbacks.

The use of thermal probes, and especially thermocouples, has frequently been reported. However, such devices are rightfully considered significantly intrusive and sometimes influenced by electromagnetic fields in the low-frequency (LF), radiofrequency (RF) and microwave (MW) range [15]. As an example, Moon and Choe obtained  $T_g$  values of 800-900 K along LF atmospheric-pressure argon plasma columns [88], while Sainct *et al.* reported a decrease of  $T_g$  from 400 K to 380 K along the outlet of a RF atmospheric-pressure argon plasma jet sustained with 40 W [49]. Rayleigh scattering is a well-established way of acquiring  $T_g$ , relying on photons scattering on electrons bound to atoms or molecules [16]. This technique has been used by Hofmann *et al* in RF plasma jets (1-18 W), yielding  $T_g$  values of  $\sim$ 400 K [50], and by van Gessel *et al* in a microwave plasma jet (50 W), yielding  $T_g$  values between 300 and 600 K along the radial and axial positions [89]. While very reliable, Rayleigh scattering measurements are nevertheless mostly limited to gases having large Rayleigh cross-sections to minimize the effects of laser scattering on nearby reflective surfaces such as electrodes or chamber windows [15]. Additionally, they require expensive instruments that are not always compatible with laboratory and industrial plasma systems [15,17].

Optical emission spectroscopy (OES) is a widely spread approach for  $T_g$  analysis. In most cases, it relies on the determination of a rotational temperature ( $T_{rot}$ ) from the emission spectra of molecular species either voluntarily injected in the plasma or present as impurities [18–21]. This technique has the advantage of requiring simple and affordable equipment, but implicitly assumes

that a rotational-translational equilibrium exists in the plasma such that  $T_{rot}$  values obtained from the rotational distribution of the excited state equals  $T_g$ . For example, Carbone *et al.* reported neutral gas temperatures using both the  $C_2$  ( $d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$ ) Swan bands and the CN violet band system in  $CO_2$  microwave plasmas of the order of 6100 K while using an input power of 900 W [90].

According to the literature, the crucial  $T_{rot}=T_g$  assumption requires a few prerequisites, namely: (i) a Maxwell-Boltzmann energy distribution function of rotational levels and (ii) a fast energy transfer between rotation and translation so that a disturbed Maxwellian energy distribution function of rotational levels will be rapidly re-thermalized with translation [15,71]. At low pressures (known as the low-pressure limit), the effective lifetime of the excited state is typically dominated by spontaneous photon emission and only little collisions occur during this lifetime. In addition, the ground state rotational distribution typically follows a Maxwell-Boltzmann energy distribution and the excited state rotational distribution will also follow a Maxwell-Boltzmann energy distribution if the excitation is not linked to the rotational level (for example, for electron excitations). In such cases, the excitation mechanism basically maps the ground state rotational distribution onto the excited state such that  $T_{rot}$  values obtained from the rotational distribution of the excited state equals  $T_g$  [15,71,91,92]. In strongly collisional plasmas (known as the high-pressure limit), numerous collisions between a molecule in an excited state and the plasma species occur during the effective lifetime of the excited state. Hence, any mechanism that would disturb the rotational Maxwell-Boltzmann energy distribution of the excited state (for example, the production of thermometric excited states via electron- or photon-induced dissociation of larger molecules) will be immediately followed by many collisions with neutrals, re-thermalizing rotation in the excited state with translation. Therefore, the measured rotational energy distribution in the excited state will remain a Maxwell-Boltzmann energy distribution with  $T_{rot}=T_g$  [15,71].

Unfortunately, more often than not, these hypotheses have been mostly taken for granted without any verification of the rotational-translational equilibrium, at least with regards to non-thermal plasmas at atmospheric pressure. Authors often measured either  $T_{rot}$  or  $T_g$ , but rarely both in the same experimental conditions to examine if they are equal or not. Therefore, the aim of this work is to obtain both  $T_g$  and  $T_{rot}$  using distinct and well-established OES techniques to validate if they can be assumed equal in the particular cases of non-thermal, argon-based plasmas at atmospheric pressure sustained by RF and MW electromagnetic fields. These two set of

experimental conditions were chosen to include both relatively cold and relatively warm plasmas. As presented in more details below,  $T_{rot}$  is deduced from the emission spectra of molecular bands (OH ( $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_i$ ) and  $N_2^+$  ( $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$ )) using the Boltzmann-plot method, while  $T_g$  is found from the spectral broadening of selected Ar 2p-to-1s (Paschen notation) emission lines using a HyperFine spectrometer. The following sections first describe the experimental setups and data analysis methods used in this study. The results are then presented and are followed by a full discussion on the rotational-translational equilibrium in non-thermal, argon-based plasmas at atmospheric pressure.

## 2. Description of the plasma sources

Surface-wave argon plasmas at 2.45 GHz were produced at atmospheric pressure in an open-to-air fused-silica tube (2 mm inner diameter (ID) and 6 mm outer diameter (OD)) using a surfaguide-type wave launcher [37]. The experimental setup is presented in Figure 1a (see [22] for additional details). An image of a plasma under nominally pure Ar conditions is also shown in Figure 1b. The only change with respect to previous studies is in the diameter of the Faraday cages surrounding the plasma tube (from 54 mm in [22] to 31 mm in this study). This cage diameter was reduced to collect more light from the plasma by bringing the optical fiber closer to the discharge tube. For all conditions reported in this study, the microwave power was fixed at 300 W. For each set of experiments, either water vapours (with liquid water contained in a bubbler) or  $N_2$  admixtures (5 sccm) were added to the high-purity argon gas flow (500 sccm). Both were incorporated far upstream of the plasma tube to ensure a good mixing of the species. The total gas residence time in such plasmas is about 90 ms. Optical emission spectra (see details below) were recorded every half centimetre along the downstream MW plasma columns. The light emitted by the plasmas was focalized on an optical fiber using a lens and brought successively to the spectrometers for  $T_g$  and  $T_{rot}$  measurements.

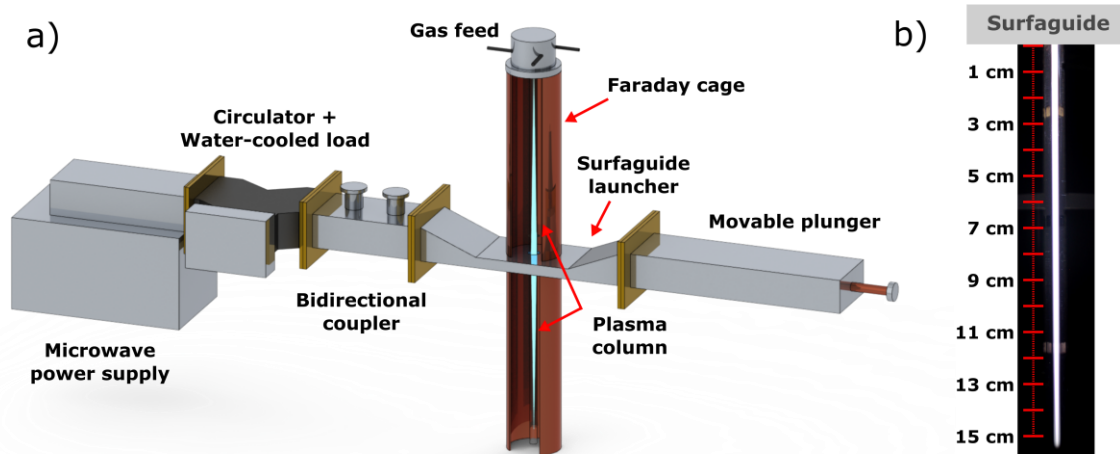


Fig. 1: a) Schematics of the experimental setup for MW plasma measurements. b) Picture of the plasma column under the surfaguide wave launcher. Reproduced from [64], with the permission of AIP Publishing.

Capacitively-coupled plasmas at 13.56 MHz were also produced at atmospheric pressure using two linear electrodes painted on the top and bottom of a fused-silica tube (2 mm ID and 4 mm OD). As described by Boisvert *et al.* [93], the top electrode was connected to a 13.56 MHz power supply coupled to a matchbox, while the bottom electrode was grounded. A schematic of the experimental setup is presented in Figure 2. All experiments were realized with a constant RF power of 43 W in a high-purity Ar+NH<sub>3</sub> gas mixture (167 ppm of NH<sub>3</sub> in Ar; total gas flow rate of 420 sccm, total gas residence time of about 30 ms). This so-called Penning gas mixture is typically used for low- and high-frequency dielectric barrier discharges to obtain a homogeneous discharge regime [35,94–97]. Here, water vapours present as impurities in the system were used to analyze the OH optical signature in the plasma. OES measurements were recorded every centimeter along the whole length of the RF plasma column. Again, the light emitted by the plasma was focalized on an optical fiber using a lens and brought successively to the spectrometers allowing for  $T_g$  and  $T_{rot}$  measurements. Also, all plasmas columns (MW and RF) ended at least 30 cm before the end of their respective tube, and no air-related species could be observed using OES anywhere along their axis under nominally pure Ar conditions.

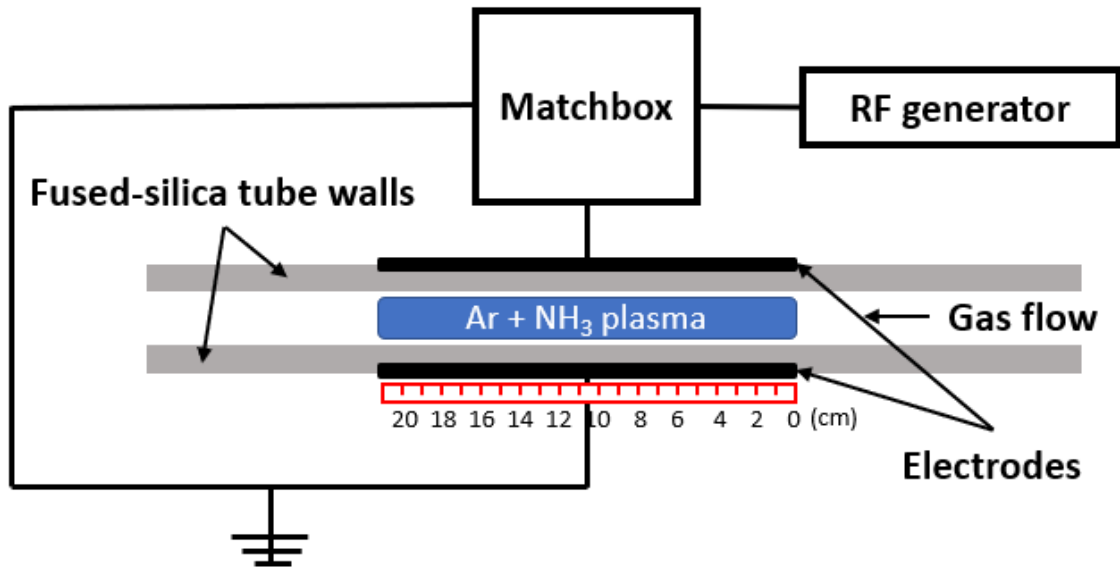


Fig. 2: Schematics of the experimental setup for RF plasma measurements.

### 3. Data acquisition and analysis

#### 3.1 Neutral gas temperature measurements

Neutral gas temperatures along the RF and MW plasma columns were obtained from the broadening of the Ar  $2p_2-1s_2$  and  $2p_3-1s_2$  emission lines at 826 nm and 841 nm respectively. These two lines were specifically chosen because, in non-thermal plasmas at atmospheric pressure, they are strongly affected by resonance broadening. Therefore, the Lorentzian part of their total line broadening becomes completely dominated by mechanisms linked to the neutral gas temperature (resonance and van der Waals broadening). The procedure described in references [64,75] was followed.  $T_g$  values are obtained by a least square fit of a Voigt function on both argon emission lines. Using a home-made Matlab script, the Lorentzian and Gaussian FWHM were considered as adjustable parameters, and a minimal gaussian broadening constraint, linked to the instrumental broadening of the spectrometer, was imposed. Neutral gas temperatures presented in the following section are the weighed mean of the temperatures calculated from both individual emission lines, and the uncertainty is taken as the standard deviation of these individual temperatures with respect to the mean. The weights are obtained from the goodness of the fit between the experimental data

and their Voigt fit, which impact the uncertainty of the FWHM and thus the individual  $T_g$ . For each optical transitions, the Lorentzian broadening can be calculated in frequency units using [64]:

$$\begin{aligned} \Delta\nu_{\text{Lor}ij} &= \Delta\nu_{\text{Res}ij} + \Delta\nu_{\text{vdW}ij} \\ &= \frac{1.04}{16\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{m_e} \sqrt{\frac{g_g}{g_j}} \frac{f_{gj}}{\nu_{0jg}} \frac{\chi_{Ar}P}{k_B T_g} \\ &\quad + \left( \frac{e^2 |\langle \bar{R}_i^2 \rangle - \langle \bar{R}_j^2 \rangle| a_0^2}{2\epsilon_0 h} \right)^{\frac{2}{5}} \left( \frac{8}{\pi M_{Ar}} \right)^{\frac{3}{10}} \frac{P}{(k_B T_g)^{\frac{7}{10}}} \left( \frac{\chi_{Ar} \alpha_{Ar}^{0.4}}{\mu_{Ar-Ar}^{0.3}} + \frac{\chi_{ad} \alpha_{ad}^{0.4}}{\mu_{Ar-ad}^{0.3}} \right) \quad (1) \end{aligned}$$

where  $\epsilon_0$  is the vacuum permittivity,  $e$  is the elementary charge,  $m_e$  is the electron mass,  $g_g$  and  $g_j$  are the statistical weights of the ground and  $1s_j$  states, respectively,  $f_{gj}$  and  $\nu_{0jg}$  are the oscillator strength and central frequency of the resonant transition, respectively,  $P$  is the operating pressure,  $k_B$  is the Boltzmann constant,  $h$  is the Planck constant,  $\langle \bar{R}_i^2 \rangle$  and  $\langle \bar{R}_j^2 \rangle$  are the mean square radius of the atom in its  $2p_i$  and  $1s_j$  excited states, respectively,  $a_0$  is the Bohr radius,  $M_{Ar}$  is the argon mass,  $\chi_{Ar}$  and  $\chi_{ad}$  are the argon (Ar) and admixture (ad) proportion in the total gas flow, respectively,  $\alpha$  is the polarizability of the perturbing atom ( $\alpha_{Ar} = 1.664 \times 10^{-30} \text{ m}^3$  and  $\alpha_{N_2} = 1.710 \times 10^{-30} \text{ m}^3$  [98]), and  $\mu$  is the reduced mass of the corresponding collision ( $\mu_{Ar-Ar} = 3.3157 \times 10^{-26} \text{ kg}$  and  $\mu_{Ar-N_2} = 2.7334 \times 10^{-26} \text{ kg}$ ). Practically, these two last terms were considered in equation (1) only for the nitrogen admixture since the few ppm of NH3 or water vapours that were added to the argon gas flow were deemed too small to have any significant impact on the line broadening analysis.

The measurements were recorded using an HyperFine spectrometer (LightMachinery Inc.) offering a spectral resolution of 1.8 pm (full width at half maximum (FWHM)) and a simultaneous measurement bandwidth  $>20$  nm. This recently-developed optical spectrometer combines the use of an etalon with a ruled grating to achieve such a stunning spectral resolution over a relatively large bandwidth [77]. The detector in this new spectrometer is a PIXELINK PL-D732 (2048x1088 pixels). Here, the instrumental broadening was determined using a tunable laser diode (linewidth  $< 10^{-3}$  pm) at the wavelengths of the Ar  $2p_2-1s_2$  and  $2p_3-1s_2$  transitions.

Figure 3 shows a typical spectrum obtained from the HyperFine spectrometer 4.5 cm downstream from the surfaguide launcher in the MW argon plasma column with water vapours. For comparison, the instrumental broadening obtained from the tunable laser diode is also



presented. With respect to other high-resolution spectrometers often used in plasma studies (mostly based on Czerny–Turner monochromators), the spectral resolution of the Ar  $2p_2-1s_2$  and  $2p_3-1s_2$  transitions is by far superior, and thus allows extremely reliable analysis of the corresponding line broadening. As an example, a THR1000 spectrometer (Czerny-Turner configuration, 1 m focal length, 1800 lines/mm grating) was used in reference [64] and the instrumental broadening of 21.4 pm (FWHM, full width at half maximum) accounted for as much as 41% of the total measured line broadening (51.9 pm). In comparison, in the exact same conditions as those of reference [64], the instrumental broadening of the HyperFine spectrometer accounted for only 5% of the total measured line broadening such that 95% of the line broadening (instead of 59% in reference [64]) can directly be linked to broadening sources influenced by  $T_g$  (Doppler, van der Waals and resonance broadenings [99]).

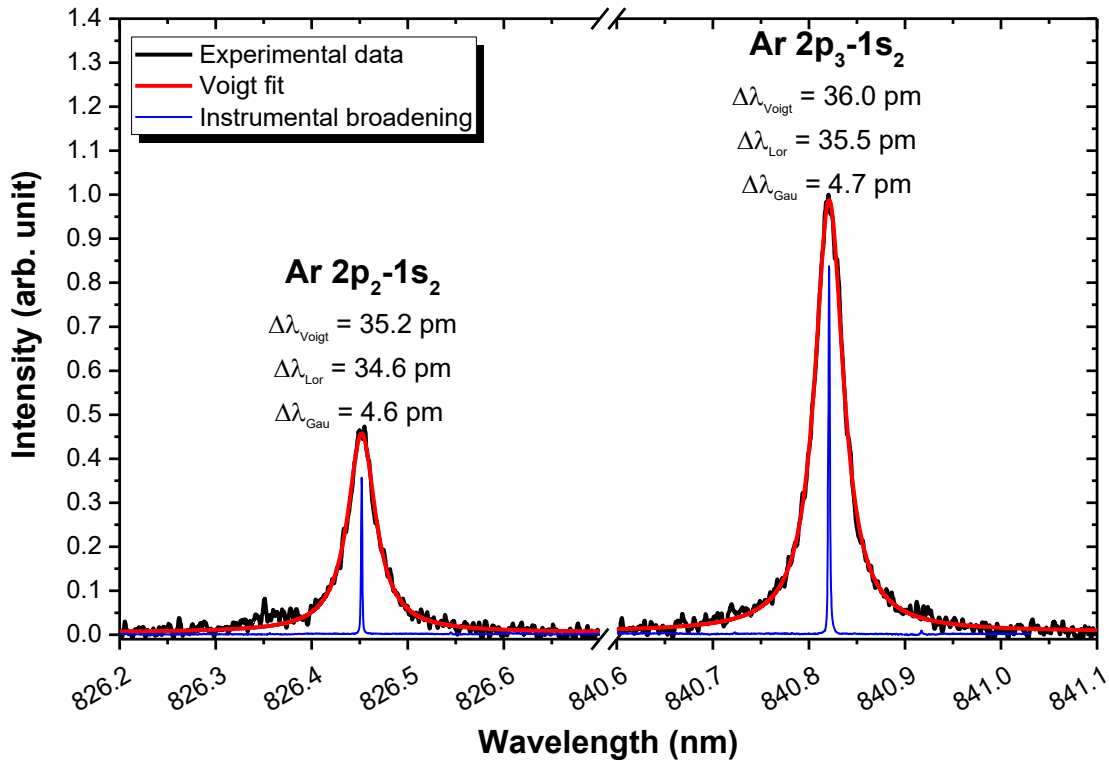


Fig. 3: Typical spectrum of the Ar  $2p_2-1s_2$  and  $2p_3-1s_2$  emission lines taken with the HyperFine spectrometer along with their respective Voigt fit.

### 3.2 Rotational temperature measurements

The high-resolution spectrometer mentioned above (HORIBA Jobin Yvon THR1000, 1 m focal length, 1800 lines/mm holographic grating, R636-10 photomultiplier tube from Hamamatsu) was used to record the rotational structures of the OH ( $A^2\Sigma^+, 0- X^2\Pi_i, 0$ ), and  $N_2^+$  ( $B^2\Sigma_u^+, 0- X^2\Sigma_g^+, 0$ ) systems in the ultraviolet region inaccessible by the optics of the HyperFine spectrometer. An example of such spectra is shown in Figure 4a and b, respectively.

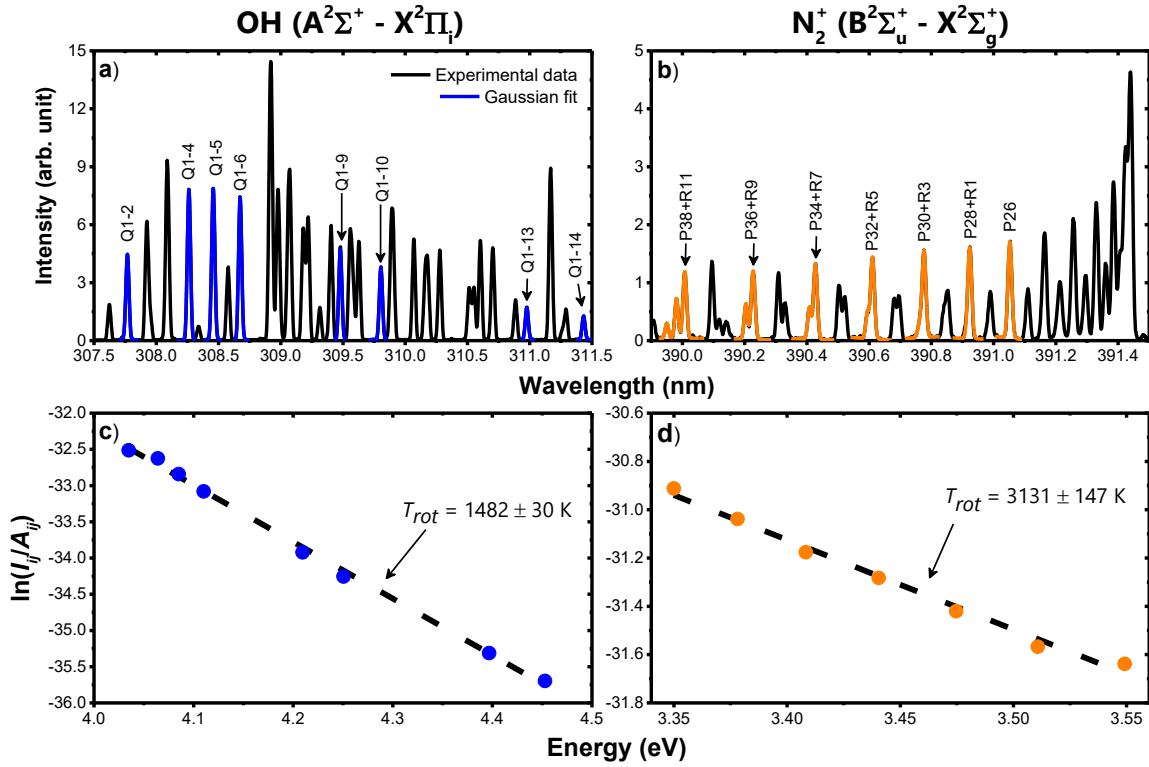


Fig. 4: Rotational spectra of the a) OH ( $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_i$ ) and b)  $N_2^+$  ( $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$ ) molecular bands along with their corresponding Boltzmann plot in c) and d).

Assuming that the rotational energy levels of these systems follow a Boltzmann distribution, the intensity of the  $i \rightarrow j$  transition ( $I_{ij}$ ) can be written as [15]:

$$I_{ij} \propto S_{ij} v_{ij}^3 \exp\left(\frac{-E_i}{k_B T_{rot}}\right) \quad (2)$$

where  $S_{ij}$  and  $\nu_{ij}$  are respectively the Hönl-London factor and the wavenumber of the transition,  $E_i$  is the energy of the  $i^{th}$  rotational level and  $k_B$  is the Boltzmann constant. If the rotational energy levels follow a Maxwellian energy distribution function,  $T_{rot}$  can be obtained from the slope of a Boltzmann plot, where  $\ln\left(\frac{I_{ij}}{S_{ij}\nu_{ij}^3}\right)$  is plotted as a function of  $E_i$  for multiple emission line of the same rovibrational structure. Examples for the systems presented in Figure 4a and b are shown in Figures 4c and d. Here, the intensity of each line has been taken as the peak intensity of the best Gaussian fit. To avoid line convolution as much as possible, the second diffraction order of the  $N_2^+$  ( $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$ ) system was measured instead of the first one. Nonetheless, a decomposition using multiple (two or three) Gaussian fits has been performed when necessary. As for the rotational lines and the Hönl-London factors, they have been taken from Dieke and Crosswhite for OH [100] and were calculated for the P-branch of  $N_2^+$  using  $S_i = \left(i + \frac{1}{2}\right)\left(i - \frac{1}{2}\right)/i$ , where  $i$  is the rotational quantum number of the emission line [101]. In both cases presented in Figures 4c and 4d, the Boltzmann plots reveal straight lines in semi-log scales such that meaningful and accurate  $T_{rot}$  values can be determined, at least over the range of rotational energies examined in this study.

#### 4. Results and discussion

Figures 5a and b show the  $T_{rot}$  and  $T_g$  values as a function of position along the downstream MW plasma column (surface wave propagation and gas flow in the same direction) with either water vapours (Figure 5a) or  $N_2$  admixtures (Figure 5b). In the former case, Figure 5a reveals that  $T_{rot}$  is rather constant at  $\sim 1500$  K except for a small decrease toward the end of the plasma column. Comparable results (values and trend) from the analysis of the OH emission band in microwave Ar plasmas with water vapours were observed by other authors [102–104]. As for  $T_g$ , it decreases steadily from  $\sim 2100$  K close to the wave launcher to  $\sim 1600$  K near the end of the MW plasma column. Again, similar  $T_g$  values were observed in references [64,75]. As for the trend, it was ascribed to the decrease of the electron number density along the MW plasma column [105]. Indeed, for low gas flow rates (which is the case here, as observed by the symmetrical appearance of the upstream and downstream columns), neutral gas heating can be assumed to be dominated by

elastic collisions with electrons. Consequently, the characteristic linear decrease of the electron number density in MW plasma columns leads to a linear decrease of the neutral gas temperature.

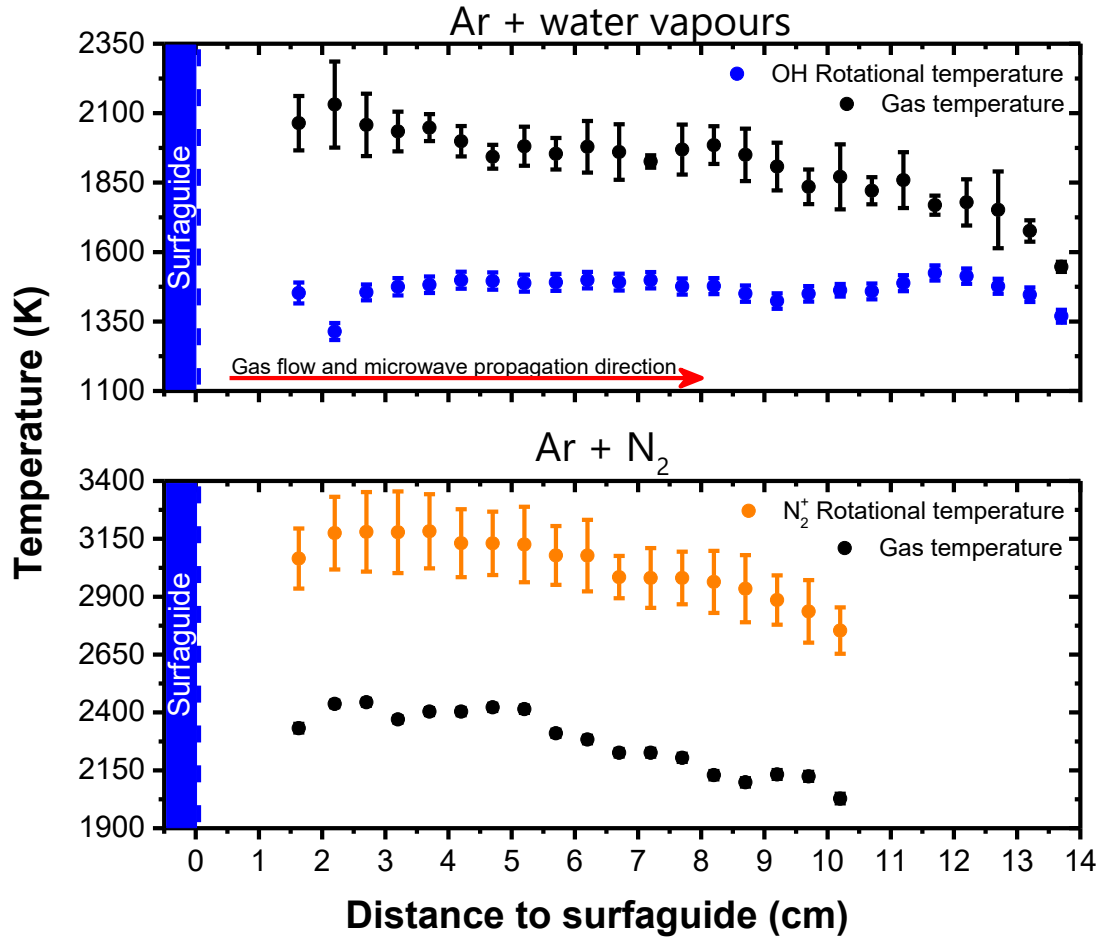


Fig. 5: Neutral gas temperatures and rotational temperatures along 300 W microwave plasma columns in a) Ar (500 sccm) with water vapour traces and b) Ar (500 sccm) with N<sub>2</sub> admixtures (5 sccm).

In MW plasma columns with N<sub>2</sub> admixtures, Figure 5b indicates that  $T_g$  still decreases (from ~2400 K to ~1900 K) along the MW plasma column, but  $T_{rot}$  now decreases from ~3200 K to ~2750

K over the same range of conditions. Comparable  $T_{rot}$  values in Ar+N<sub>2</sub> microwave plasmas were reported by Castaños-Martínez and Moisan using the N<sub>2</sub><sup>+</sup> ( $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$ ) system [74] and, likewise, similar values and trends for  $T_g$  were observed by Durocher-Jean *et al.* [22]. Interestingly, the  $T_g$  values in Figure 5b are 300 K higher (~2400 K-1900 K) than those in Figure 5a (~2100-1600 K). This result can directly be ascribed to the more substantial presence of the N<sub>2</sub> admixtures (1% compared to at most a few ppm of H<sub>2</sub>O) that induces additional neutral gas heating mostly through excitation of rotational energy levels by electron impact [22]. This also explains why the plasma column is shorter in the Ar+N<sub>2</sub> condition than in the Ar+water vapours one. Indeed, Durocher-Jean *et al.* found that more than 80% of the input microwave energy goes into electron-impact excitation of rotational levels under similar experimental conditions [22]; hence, is it straightforward to understand that a bigger proportion of admixtures means less power committed to ionisation of Ar atoms, and thus a shorter plasma column length.

In Figure 6, the values of  $T_{rot}$  and  $T_g$  are shown for the RF plasma column. Again, the gas flow direction is from left to right and thus the results are plotted with regards to the beginning of the plasma between the electrodes as a function of the gas residence time. Both temperatures present a slight increase along the RF plasma column, from ~485 K to ~530 K in the case of  $T_{rot}$  and from ~380 K to ~430 K for  $T_g$ . Such a trend is ascribed to neutral gas heating as neutrals traverse the plasma region and gain thermal energy by collisions with high-energy electrons. Previous studies reported in literature are in good agreement with these results: for example, Hofmann *et al.* obtained  $T_{rot}$  values of ~500 K from the OH  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_i$  system and  $T_g$  values of ~400 K using Rayleigh scattering measurements [50].

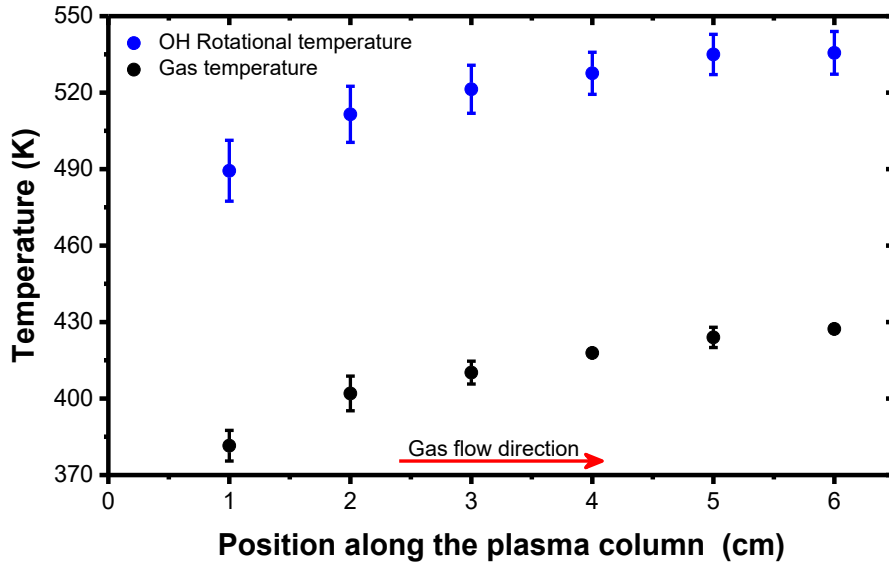


Fig. 6: Neutral gas temperatures and rotational temperatures along a 43 W capacitively-coupled RF plasma column in Ar+NH<sub>3</sub> (167 ppm, 420 sccm total gas flow rate).

In light of all these different results obtained over a broad range of experimental conditions (from the RF to the MW range), it is clear that the values and trends obtained for both  $T_g$  and  $T_{rot}$  are pretty common, having been reported a number of times for either RF or MW plasmas. However, it is now clear that in every condition examined in this study, and for all the positions probed along the RF and MW plasma columns (and thus for all gas residence times examined), the rotational temperature is never equal to the neutral gas temperature. Consequently, it must be concluded that the rotational-translational equilibrium is also never achieved, and thus that it would have been erroneous to assume it in the first place. Quite the contrary, in the MW Ar+water vapours plasma columns (Figures 5a), both parameters even exhibit different behaviors:  $T_g$  decreases gradually when moving away from the wave launcher, while  $T_{rot}$  either remains mostly constant. Results recently published by Durocher-Jean *et al.* present a much similar disparity [44]. In that study, an open-to-air microwave argon plasma jet was characterised in part using the same methods presented here. Both temperatures ( $T_g$  and  $T_{rot}$  with OH) were found to differ with regards to the absolute values as well as to the trend along the outlet of the microwave plasma jet. Discrepancies were also reported by Ionascut-Nedelcescu *et al.* [106] and Hofman *et al.* [50]; both groups of

authors found that the rotational temperature acquired using either the OH or the  $N_2^+$  systems overestimated the neutral gas temperature in He plasmas at atmospheric pressure. Verreycken *et al* reported a difference of over 1000 K between  $T_{rot}$  from OH and  $T_g$  from Rayleigh scattering in an atmospheric pressure glow discharge in air with a water electrode [17].

Some authors already stated that the OH radical, being unstable at high temperatures, should not be considered a good thermometric specie above a neutral gas temperature of  $\sim 1800$  K [107,108]. Thus, it could explain in part some of the disparities between  $T_g$  and  $T_{rot}$  observed here and there. However, on the one side, the same has never been said about  $N_2$  molecules and the equality is not any more observed in the Ar+N<sub>2</sub> microwave plasma. On the other side, neither can the investigated RF plasma be considered hot enough to justify once again that  $T_g \neq T_{rot}$ . Therefore, the explanation as to why the rotational temperatures of the excited states are not equal to the neutral gas temperatures in all the conditions examined in this study must lie elsewhere.

As already mentioned, the first condition that needs to be satisfied to obtain a rotational-translational equilibrium is the thermalization of the rotational distribution, i.e. the rotational energy levels must follow a Maxwellian energy distribution function [15]. Since all the considered rotational levels in the calculation of the Boltzmann plots fit well on a straight line (see Figures 4 c) and d)), this one is easily verified, at least over the range of rotational energy levels probed by OES measurements. This is to be put in contrast with results from Bruggeman *et al.* [109,110], where the rotational spectra from OH ( $A-X$ ) in dc excited discharges in bubbles in water exhibited strong non-Maxwellian behaviors, and thus a single rotational temperature could not describe the whole rotational distribution. Consequently, it was concluded that in such conditions, the rotational spectra from OH ( $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_i$ ) could not be used as an estimate for the neutral gas temperature. The ensuing condition to be satisfied requires this Maxwellian energy distribution function to be thermalized with translation, such that the rotational levels probed by OES are in fact representative of the thermal agitation (rotation-translation equilibrium). Again, as mentioned previously, this can be met in two different scenarios, the so-called low-pressure and high-pressure limits. Over the range of experimental conditions examined, the low-pressure limit can be easily discarded since the effective lifetime of the thermometric excited states are of the order of  $10^{-7}$ - $10^{-6}$  s [15,111,112], whereas elastic collisions with neutrals roughly occur every  $10^{-9}$  s (assuming a hard sphere collision model). Consequently, no matter how the ground-state rotational levels are distributed or how the

thermometric excited states are created (even if it alters the before-excitation rotational distribution), this information will be long lost prior to the emission of the probed photons. It is worth mentioning that quenching of the emitting species is assumed negligible due to the small amount of admixtures and to the main gas being argon, which was reported to be a non-quencher for  $\text{OH}(A^2\Sigma^+)$  [113].

For its part, the high-pressure limit scenario will be reached if elastic collisions with neutrals are dominantly imposing the translational distribution onto the rotational one during the lifetime of the thermometric excited states. This can be achieved only if collisions between rotational states (rotation-rotation equilibrium) and those involving the impact of electrons (rotation-electron equilibrium) do not obscure this domination. Therefore, following an approach similar to Bruggeman et al [110], calculations for conditions such as those of the present work were performed to estimate their influence. On the one side, rotation-rotation equilibrium was quickly dismissed since it could be safely assumed that the  $\text{N}_2^+(B^2\Sigma_u^+)$  or  $\text{OH}(A^2\Sigma^+)$  number densities were at least 100 smaller than that of argon atoms (considering an impossible conversion factor of 100% between the added thermometric molecule ( $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ ) and the emitting level). Consequently, the collision frequency between rotational states could be estimated to be at least 100 times smaller than the one for elastic collisions, and this even completely neglects the fact that the reaction rates of such rotation-rotation collisions are most probably smaller than that of rotation-translation collisions due to the higher energies involved. On the other side, a model for electron-induced rotation such as the one developed by Durocher-Jean *et al.* [22] was used to estimate the influence of rotation-electron equilibrium on the distribution of rotational levels. The model considered only the normal (low-energy) excitation mechanisms and respected the selection rules [114]. Only nitrogen was modeled due to the limited availability of cross-sections for OH. For simplicity, the rotational cross section for  $\text{N}_2^+$  was assumed to be the same as for  $\text{N}_2$ . 25 rotational levels were included in the model. For electron number densities typical of microwave plasmas with  $\text{N}_2$  admixtures ( $\sim 10^{20} \text{ m}^{-3}$  [22]), the model yielded a global collision frequency (summed over all the possible electron-induced rotational excitations) in the  $10^9 \text{ s}^{-1}$  range. Similarly, for electron number densities typical of RF plasmas with  $\text{NH}_3$  admixtures ( $\sim 10^{18} \text{ m}^{-3}$  [94]), the model yielded a collision frequency in the  $10^7 \text{ s}^{-1}$  range. Therefore, especially in MW plasmas, electrons collide with rotational levels at least as frequently as neutral atoms. In such cases, it becomes inaccurate to assume that translation drives the energy distribution function of rotational levels. In fact, the



significant amount of energy transfer from the electrons to rotation explains why  $T_{rot}$  is higher than  $T_g$  in both MW and RF plasmas. Although the difference is only of a few tens of K in the RF case due to the lower electron number density, the complete set of data for both RF and MW plasma is a clear demonstration that electrons are competing with neutrals to impose their own energy distribution function (i.e. temperature) on rotational levels of both ground and excited states; the rotation-translation equilibrium condition involved in the high-pressure limit scenario for  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$  and  $OH(A^2\Sigma^+)$  are thus not entirely fulfilled. This finding is consistent with the results obtained in Ref. [22], where it was shown that, at least in a Ar+N<sub>2</sub> MW plasmas at atmospheric pressure, approximately 85 % of the total energy transferred to neutral gas heating resulted from electron-impact excitation of rotational levels.

## 5. Conclusion

In this work, distinct spectroscopic diagnostics were used to characterise the rotational-translational equilibrium in non-thermal RF and microwave Ar plasmas at atmospheric pressure. In particular, they enabled the comparison between rotational and translational temperatures, two quantities that are often assumed to be equal in the literature without further validation. As it turned out,  $T_{rot}$  using the  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+)$  system overestimated  $T_g$  in a microwave Ar+N<sub>2</sub> plasma column, while  $T_{rot}$  using the  $OH(A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_i)$  system underestimated it in a microwave Ar+water vapours plasma. Moreover,  $T_{rot}$  profiles in the Ar+water vapours followed a rather different trend than  $T_g$ , simply being constant instead of decreasing along the plasma column. Similarly,  $T_{rot}$  from OH was found to overestimate  $T_g$  at all the measured positions along the RF plasma column. Therefore, in all the conditions tested, the rotational-translational equilibrium for the excited states  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$  and  $OH(A^2\Sigma^+)$  was never found to be verified. Such a conclusion was linked to the contribution of electron-impact excitation of rotational levels, significantly pumping energy into rotation of the emitting levels and thus consequently undermining the equilibrium that could have existed between rotation and translation.

## **Acknowledgments**

The authors wish to deeply thank LightMachinery Inc for loan of the HyperFine spectrometer. The other equipment used in this work was acquired through the Leaders Opportunity Fund of the Canadian Foundation for Innovation (CFI). Financial support from the National Science and Engineering Research Council (NSERC) is acknowledged. A. Durocher-Jean is also grateful to Mitacs for the financial support through their Mitacs Accelerate Fellowship program.

### **3.2 Article 2 : Analyse des facteurs gouvernant le chauffage du gaz dans les plasmas micro-ondes à la pression atmosphérique**

Maintenant que l'équilibre rotation-translation a été étudié, on se penche maintenant sur les facteurs gouvernant l'évolution de la température du gaz dans les plasmas non thermiques d'argon à la pression atmosphérique produits par des champs électromagnétiques de haute fréquence. D'une part, nous avons étudié l'effet du débit de gaz sur le profil axial de  $T_g$  dans un plasma MW dans l'argon pur. D'autre part, nous avons examiné l'effet de l'ajout de  $CO_2$  dans le plasma d'argon. Le  $CO_2$  a été choisi en lien avec les efforts de recherche actuels au niveau mondial liés à sa conversion dans des plasmas hors équilibre thermodynamiques pour des applications environnementales. Pour ces travaux, nous avons eu recours aux mêmes diagnostics que ceux décrits dans la section précédente.

Les travaux réalisés sont présentés sous la forme d'un article en préparation finale pour soumission au Journal of Physics D. Il n'a pas encore été soumis puisque nous désirons le compléter par des simulations basées sur la résolution de l'équation du transport d'énergie du fluide de neutres. Malheureusement, les simulations n'ont pas pu être complétées avant le dépôt de ce mémoire. Pour ce travail, j'ai effectué la majorité de la prise des mesures ainsi que les analyses de celles-ci. J'ai aussi rédigé le premier jet de l'article. Les montages et les diagnostics ont été mis au point en collaboration avec le chercheur postdoctoral Antoine Durocher-Jean. Les travaux étaient sous la supervision de Luc Stafford. Tous les auteurs ont contribué à l'interprétation des données et à la révision du manuscrit.

# Neutral gas heating in microwave argon plasmas at atmospheric pressure

Francis Labelle<sup>1</sup>, Antoine Durocher-Jean<sup>1</sup>, Luc Stafford<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>*Département de physique, Université de Montréal - Complexe des sciences, 1375, ave  
Thérèse-Lavoie-Roux, Montréal, Québec, Canada*

## Abstract

This work examines neutral gas heating in non-thermal, argon-based microwave plasmas at atmospheric pressure. In particular, neutral gas temperatures ( $T_g$ ), determined from the line broadening of selected Ar emission lines using a HyperFine spectrometer, are compared along the axis of the upstream and downstream plasma columns for different Ar gas flow rates and CO<sub>2</sub> admixtures. An increase of the gas flow rate shrinks the length of the plasma column and reduces  $T_g$  values due to a shortened transit time across the plasma, and thus a lower energy received by Ar atoms through electron-atom collisions. The transition from laminar to turbulent flow is also found to alter significantly the trend of  $T_g$  along the microwave plasma columns. Moreover, through a normalization of  $T_g$  values by the relative emission intensities from Ar 2p-1s transitions, neutral gas heating mechanisms are analyzed in more details. At low flow rates, and thus large gas residence times, neutral gas heating is mostly dominated by local elastic electron-Ar collisions. At higher flow rates, and therefore lower gas residence times, other mechanisms such as convection and thermal diffusion start to play a significant role. In presence of CO<sub>2</sub> admixtures in the nominally pure Ar plasma,  $T_g$  values concomitantly rises with the concentrations fraction of CO<sub>2</sub>, a result ascribed to electron-impact excitation of rotational levels and the corresponding rotational-translational energy transfers.

**KEYWORDS:** non-thermal argon plasmas, optical emission spectroscopy, neutral gas temperature, line broadening, neutral gas heating.

---

\* Electronic mail: luc.stafford@umontreal.ca

## 1. Introduction

Microwave plasmas at high pressure have been used in numerous applications, ranging from the processing of water contaminants [1,2,115,116] and plasma sterilization [117–121] to diamond synthesis [122–127], thin film deposition [44,86,128–131], and nanomaterials synthesis [132]. Such plasmas present two primordial advantages: their ease of operation with regards to the operating conditions (microwave power, gas flow rate, pressure, etc) [39] and their departure from thermodynamic equilibrium (the electron temperature ( $T_e$ ) is typically higher than the neutral gas temperature ( $T_g$ )) [22,44,64]. This results in highly reactive plasmas with properties particularly well-suited for applications requiring higher ionization degrees and neutral gas temperatures than in colder systems (for example dielectric barrier discharges at atmospheric pressure), but lower ionization degrees and neutral gas temperatures than in thermal plasma systems.

Over the years, plentiful and extensive studies on the fundamental properties of microwave plasmas have been reported: some on the impact of the wave launcher [37,40–42,108,133,134], others on the electron heating mechanisms [135–138], electron number density [139–144], electron temperature [142,143,145], neutral gas temperature [146–148], populations of resonant and metastable atoms [74,149], as well as on the effect of the Faraday cage surrounding such plasmas [39]. Different numerical investigations were also performed to deepen the knowledge on microwave plasmas, including some self-consistent models [38,150–157] and others more specifically focused on the electromagnetic field inside surfaguide-type wave launchers [158–160] and on the propagation and attenuation coefficient of electromagnetic surface-waves [161,162]. On top of this all, various ignition modes through the study of ultra-fast pulsed MW plasmas have been brought into evidence [163–165] and the role of the discharge tube size and microwave frequency on the propagating mode of the surface wave have been studied [166–168]. Other aspects such as the departure from local thermodynamic equilibrium [103,169], the temporal evolution of atomic emission lines in transient plasmas [170,171] and the radial contraction observed with increasing pressure [43,172–174] have also been examined.

Nonetheless, despite all these impressive investigations realized over many decades, neutral gas heating, and especially what governs the neutral gas temperature in microwave plasmas, has received surprisingly few attentions. Kabouzi *et al* modeled the axial profile of  $T_g$  [157], and, more recently, Martínez *et al* studied  $T_g$  at a single position when varying the gas flow rate [175]. Such

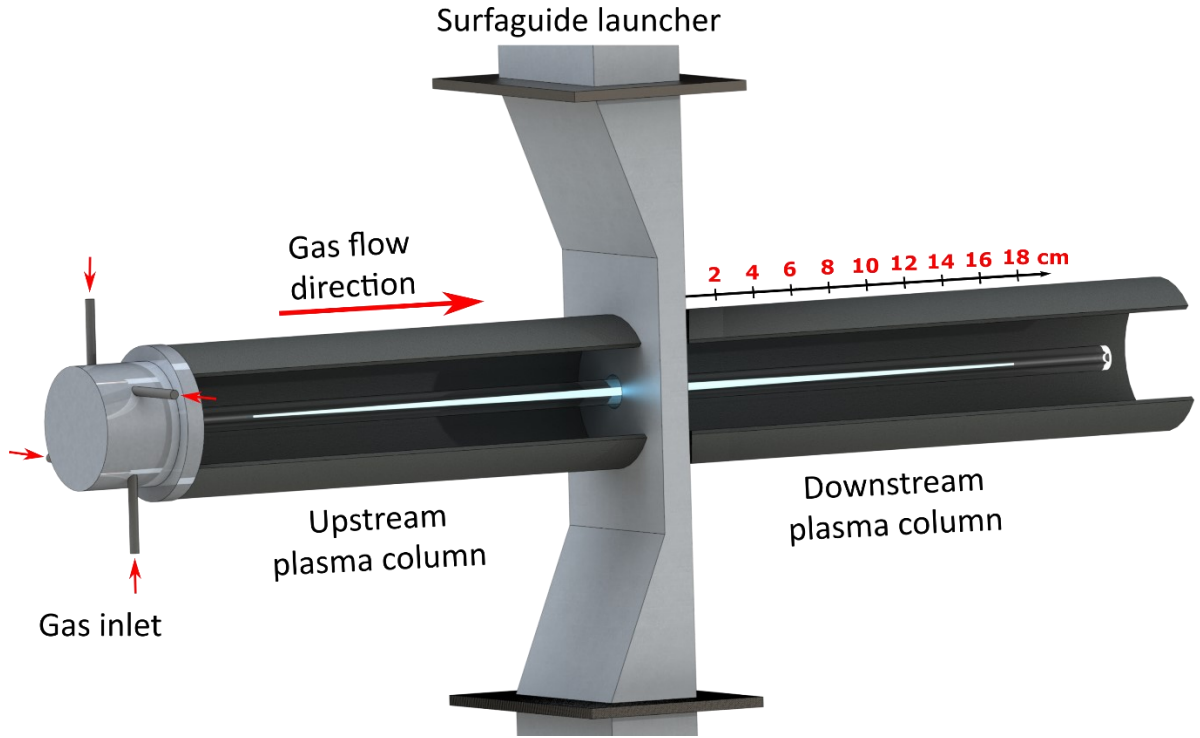
research revealed a shift (theoretically and experimentally) from symmetrical to asymmetrical when comparing the upstream and downstream microwave plasma columns as the gas flow was increased. In turn, the effect on  $T_g$  values was evidenced but the authors only briefly hinted as to why exactly a change in the gas flow rate resulted in an alteration of the  $T_g$  values. Arnoult *et al* performed similar experiments but were, for their part, interested in the flow transition of the flowing afterglow obtained with an O<sub>2</sub> admixture [176].

In this work, the objective is to shed some light on the mechanisms driving neutral gas heating (and cooling) in microwave Ar plasmas at atmospheric pressure. Firstly, nominally pure Ar plasma conditions with various flow rates are studied, and, secondly, the effect of adding admixtures of CO<sub>2</sub> is investigated. The neutral gas temperature is found from the emission line broadening of selected Ar 2p-to-1s (Paschen notation) transitions while a relative electron number density is obtained through an emission line-ratio analysis, as these parameters allow for an in-depth description of the mechanisms involved in neutral gas heating. The following sections first describe the experimental setups and analysis methods, and the experimental results are then presented and discussed.

## 2. Experimental Setup

The microwave argon plasma columns were produced at atmospheric pressure in a fused-silica tube (2 mm inner diameter (ID) and 6 mm outside diameter (OD)) using a surfguide-type wave launcher. A schematic of the setup is presented in Figure 1, and a complete description can be found in Durocher-Jean *et al.* [22]. The only difference from then to now relates to the diameter of the Faraday cage surrounding the tube and which was reduced from 54 mm OD in [22] to 31 mm OD in this study. This allowed more light to be collected from the plasma by bringing the optical fiber connected to the spectrometer closer to the tube. The whole setup was also rotated from vertical to horizontal to avoid any gravitational pull on the gas flow. A constant power of 300 W was absorbed by the plasmas during all the experiments. As a first step, the argon gas flow was increased step by step from 0.5 to 15 standard liter per minute (slm) to assess its impact on the neutral gas temperature. As a second step and for the same reason, admixtures of CO<sub>2</sub> were incorporated upstream of the Ar gas line. Both gas flows were independently controlled by distinct mass flow controllers. With an Ar gas flow rate of 0.5 slm, both 0.25% and 1% CO<sub>2</sub> admixtures

conditions were studied. As for optical emission measurement, a spectrum was recorded every centimeter along both the upstream and downstream microwave plasma columns. Details are given in the next section.



*Fig. 1: Schematic of the microwave plasma column sustained using a surfaguide-type wave launcher. Both upstream and downstream plasma columns are represented.*

### 3. Data acquisition and analysis

Neutral gas temperatures were obtained from the broadening of the Ar  $2p_2-1s_2$  and  $2p_3-1s_2$  emission lines at 826 nm and 841 nm, respectively. These lines were chosen out of the lot due to their van der Waals and resonance broadening being highly sensitive to neutral gas temperature variations. The procedure followed in this work is fully described in references [64,75]. The measurements were recorded using an ultrahigh-resolution spectrometer (LightMachinery Inc, HyperFine spectrometer) offering a spectral resolution of 1.8 pm (full width at half maximum (FWHM)) over a simultaneous bandwidth of 20 nm. The benefits of this spectrometer for  $T_g$  determination have been recently highlighted by Labelle *et al.* [177]; working details can be found

in [77]. Optical emission spectra covering the 700-900 nm spectral range were also measured using a high-resolution spectrometer (Avantes, AvaSpec-3648-2-USB2, 0.24 nm FWHM). A typical example of the Ar 2p-to-1s transitions observed in this spectral range is presented in Figure 2. This spectrum was recorded 3 cm downstream from the surfaguide launcher in the pure Ar-0.5 slm condition. According to the well-known equation for a line emission intensity ( $I_\lambda$ ),

$$I_\lambda = A_{ij}n_i\theta_{ij} \quad (1)$$

where  $A_{ij}$  is the Einstein coefficient of the argon  $2p_i$ -to- $1s_j$  transition,  $n_i$  is the number density of the emitting level  $i$ , and  $\theta_{ij}$  is the escape factor of the  $2p_i$ -to- $1s_j$  transition, the intensity of a given line is directly proportional to the number density of emitters. Furthermore, according to Equations 12 and 14 of Durocher-Jean *et al* [64], this number density is itself proportional to the electron number density ( $n_e$ ) and neutral gas number density ( $n_g$ ). Hence, both  $n_e$  and  $n_g$  act as scaling factors for the corresponding absolute line emission intensities. Therefore, from one experimental condition to the other (position along the microwave plasma column as well as gas flow rate), and assuming  $\theta_{ij}$  is fairly constant (this aspect is expected given that  $\theta_{ij} \sim 1$  for most transitions over the range of experimental conditions investigated [64]), the variation of an emission line intensity can *a priori* be ascribed to a variation of either of the number densities ( $I_\lambda \propto n_e n_g$ ). However, since any variation in  $n_g$  can be accounted for by the ideal gas law ( $n_g = P/k_B T_g$ , where  $P$  is the gas pressure and  $k_B$  is the Boltzmann constant), a relative electron number density can be determined from one condition to the other simply by comparing the relative emission line intensities. To minimize the uncertainty in determining  $n_{e,rel}$ , a weighted mean accounting for all the measured emission line intensities and their own experimental uncertainty was calculated ( $I_{avg}$ ). Each of the emission line intensity was determined as the peak intensity of the best gaussian fit (or double gaussian fit in the case of significant convolution with another line). Only the emission line at 772 nm was omitted from the analysis as two emission lines were too closely convolved to be adequately separated. The uncertainty on each intensity accounted for both the uncertainty of the gaussian fit and the signal-to-noise ratio.



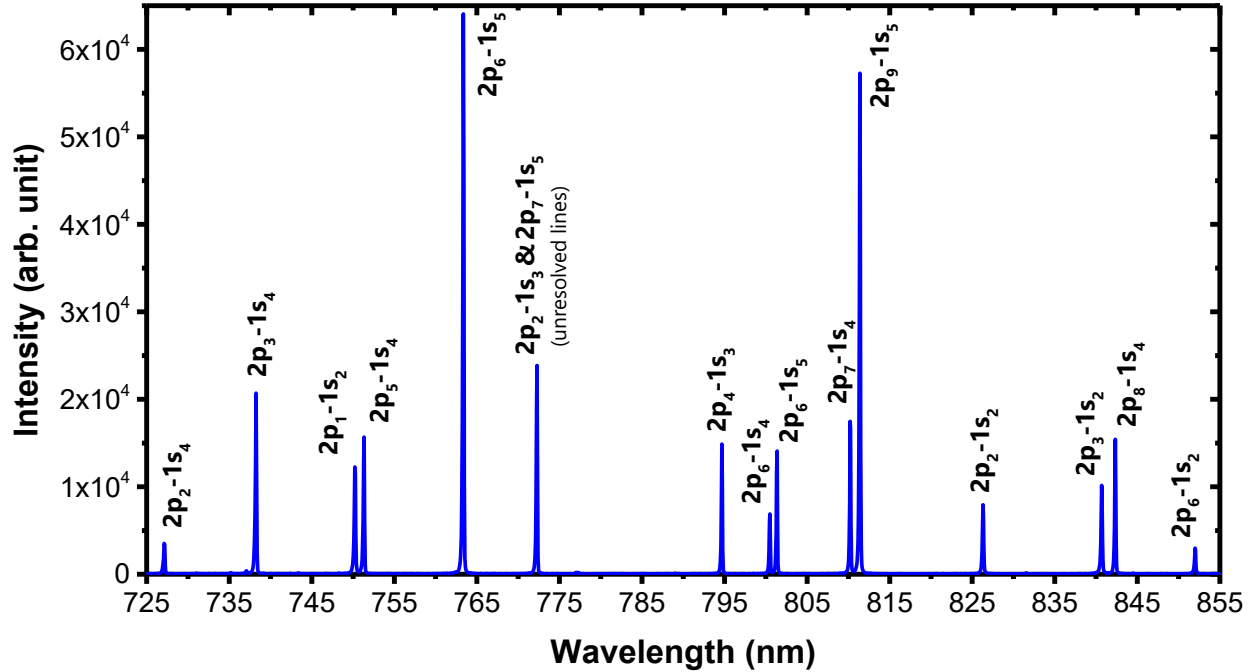


Fig. 2: Typical spectrum of the Ar 2p-1s transitions lines, recorded 3 cm downstream from the surfaguide launcher in the pure Ar (0.5 slm) condition.

#### 4. Experimental Results and Discussion

Figure 3 presents the axial profiles of the neutral gas temperature obtained along the microwave plasma columns for several Ar flow rates. The trends for the upstream plasma columns are pretty straightforward since an increase of the gas flow rate lowers the neutral gas temperature at any given position while also reducing the overall length. The downstream plasma column trends are a bit more complex, in that an increase of the gas flow rate first elongates the plasma column (from 0.5 slm to 5 slm) and then shortens it (from 5 slm to 15 slm). Also, the maximal  $T_g$  value obtained along this part of the microwave plasma gets shifted toward the end by following the same trend as the column length: it increases from 0.5 slm to 5 slm and then drastically decreases from 5 slm to 15 slm. Such findings on the microwave column length were already reported both in experimental and theoretical works [157,175,178]. As for  $T_g$ , the values reported here as a function of position are consistent with the ones reported by others [22,64], even though these were obtained either along the plasma column at a fixed value of the gas flow rate, or at a fixed position for various gas flow rates.

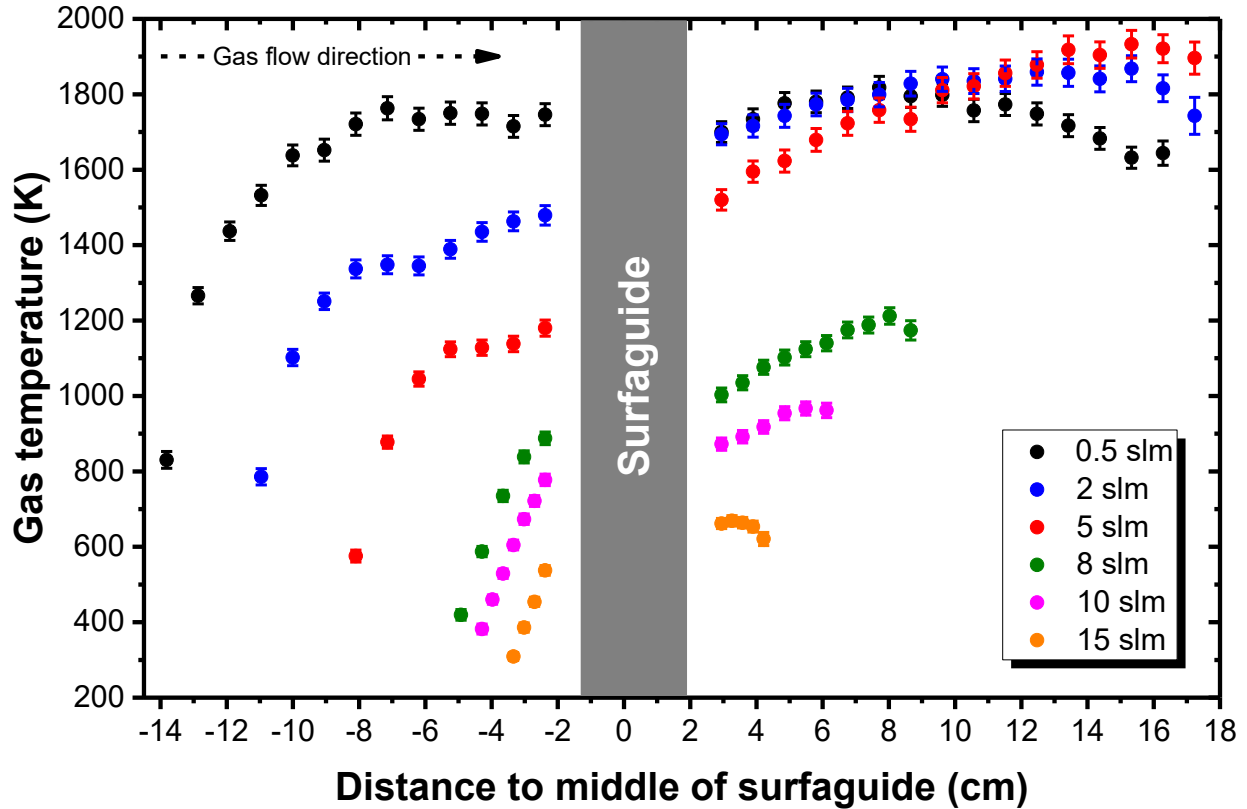


Fig. 3: Neutral gas temperature along the argon microwave plasma column at atmospheric pressure for different argon gas flow rate.

The overall lowering of the neutral gas temperature with the rise in the gas flow rate can be understood straightforwardly by a somewhat macroscopic description of what happens in the plasma columns. On the one side, following the procedure described by Durocher-Jean *et al* [22] and as shown as the black circles in Figure 4, the shortening of the total plasma length (upstream + downstream plasma columns) results in a reduction of the total amount of Ar atoms that can be found at any given time in the plasma, even though the concomitant reduction of the neutral gas temperature and the steeper pressure gradient mitigates this. On the other side, as also shown in Fig. 4 (red diamonds), these smaller plasma lengths and higher gas flow rates result in a sharp decrease in the transit time of argon atoms in the plasma. Therefore, remembering that the plasma columns were sustained with a constant absorbed power of 300 W for all conditions, and assuming this power which is first absorbed by electrons gets in the end transferred to neutral atom in the form of kinetic energy (mostly via elastic collisions), the result is that the total average energy any

Ar atom receives during its transit through the plasma column falls off as the Ar flow rate is increased (blue squares of Figure 4). This might seem surprising considering there were fewer atoms to absorb this energy at any given time, but it really is not when looking at it in terms of power since, over the course of each second, the 300 W is shared among an increasing number of Ar atoms flowing through the plasma. Consequently, when viewing the neutral gas temperature as a representation of the average neutral thermal energy, it certainly is coherent to observe an overall lowering of  $T_g$ .

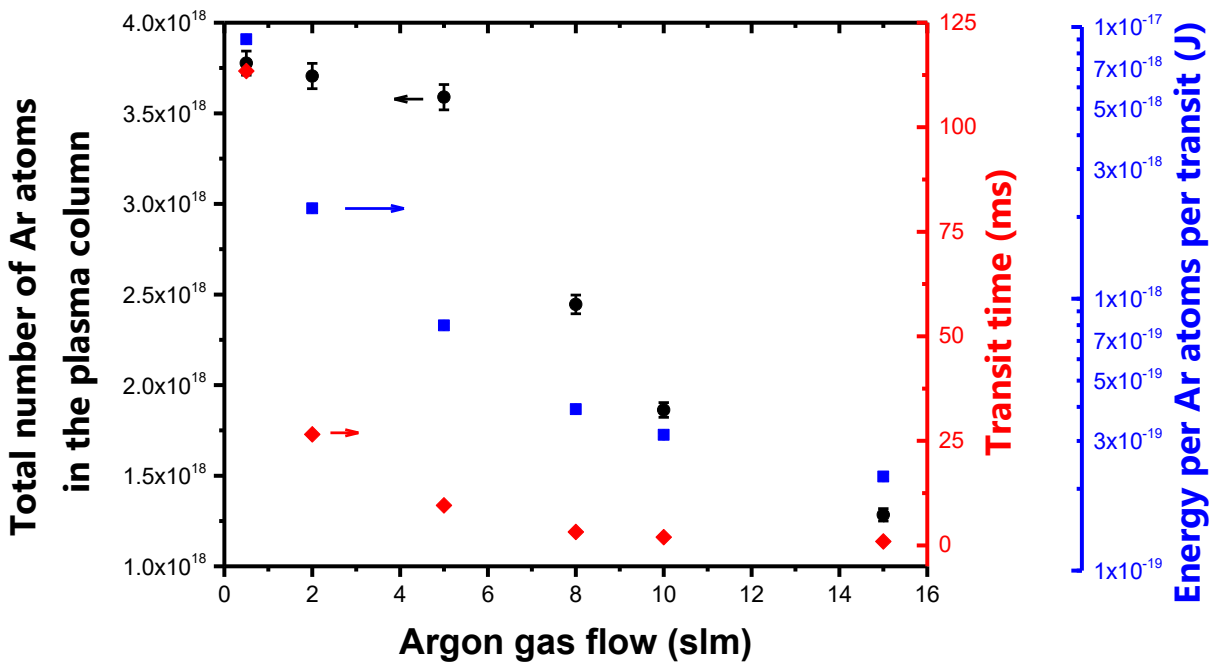


Fig. 4: Total number of Ar atoms in the plasmas column (left axis), transit time of the Ar atoms through the plasma (right axis), and energy gained by an Ar atom during its transit through the plasma (far-right axis) as a function of the gas flow rate.

Besides, the change in the  $T_g$  trend observed in the downstream plasma columns between the low flow rates (<5 slm) and the high flow rates (>5 slm) can be ascribed to a change in the flow regime, as already hinted by Martínez *et al* [175]. Indeed, over the range of experimental conditions examined in this paper, the Reynolds number is below 2000 (laminar flow) as long as the Ar flow rate is under 5 slm. Correspondingly, 8 slm yields to a Reynolds number  $\sim 2800$ , which correlates

to a transitional flow, and 10 slm and 15 slm yields Reynold numbers above 3000, resulting in turbulent flows. In the upcoming Figures, results pertaining to laminar flows will be graphed using filled markers while data sets related to transitional and turbulent flows will correspond to empty ones.

This being said, such macroscopic descriptions of the microwave plasma columns cannot explain the increasingly asymmetrical profiles of  $T_g$  between the upstream and downstream plasma regions. Therefore, a more refined analysis of the neutral gas heating mechanisms, and especially neutral gas heating through elastic electron-Ar collisions, has been performed. Figure 5 a) shows  $I_{avg}$  as a function of the position in the microwave plasma columns for various Ar gas flow rates. Since the measured spectra (and thus the emission line intensities) were recorded on a relative scale, the  $I_{avg}$  values have been normalized. As expected, the intensity is always maximal closest to the surfaguide wave launcher and decreases toward both ends of the plasma columns (upstream and downstream). Interestingly, increased flow rates up to the transition to the turbulent regime result in brighter plasmas, but then the intensity falls back and does so pretty steeply. As mentioned previously,  $I_{avg}$  is linked to both the neutral gas and electron number densities. Therefore, Figure 5 b) presents  $T_g \times I_{avg} / P$  as a function of the position along the microwave plasma column to account for local variations of  $n_g$  and thus obtain a parameter which is exclusively related to  $n_{e_{rel}}$ . As often reported in the literature, surface-wave plasmas are noticeably characterized by a mostly linear decrease of the electron number density starting from the wave launcher down to the end of the plasma column [22,39,179,180]. Consequently, since the same is observed in Figure 5b), it can be considered a trustworthy representation of the evolution of the electron number density along the microwave plasmas columns, especially when compared to the numerical results obtained by Kabouzi *et al* when increasing the gas flow rate from 0.25 slm to 3 slm [157].

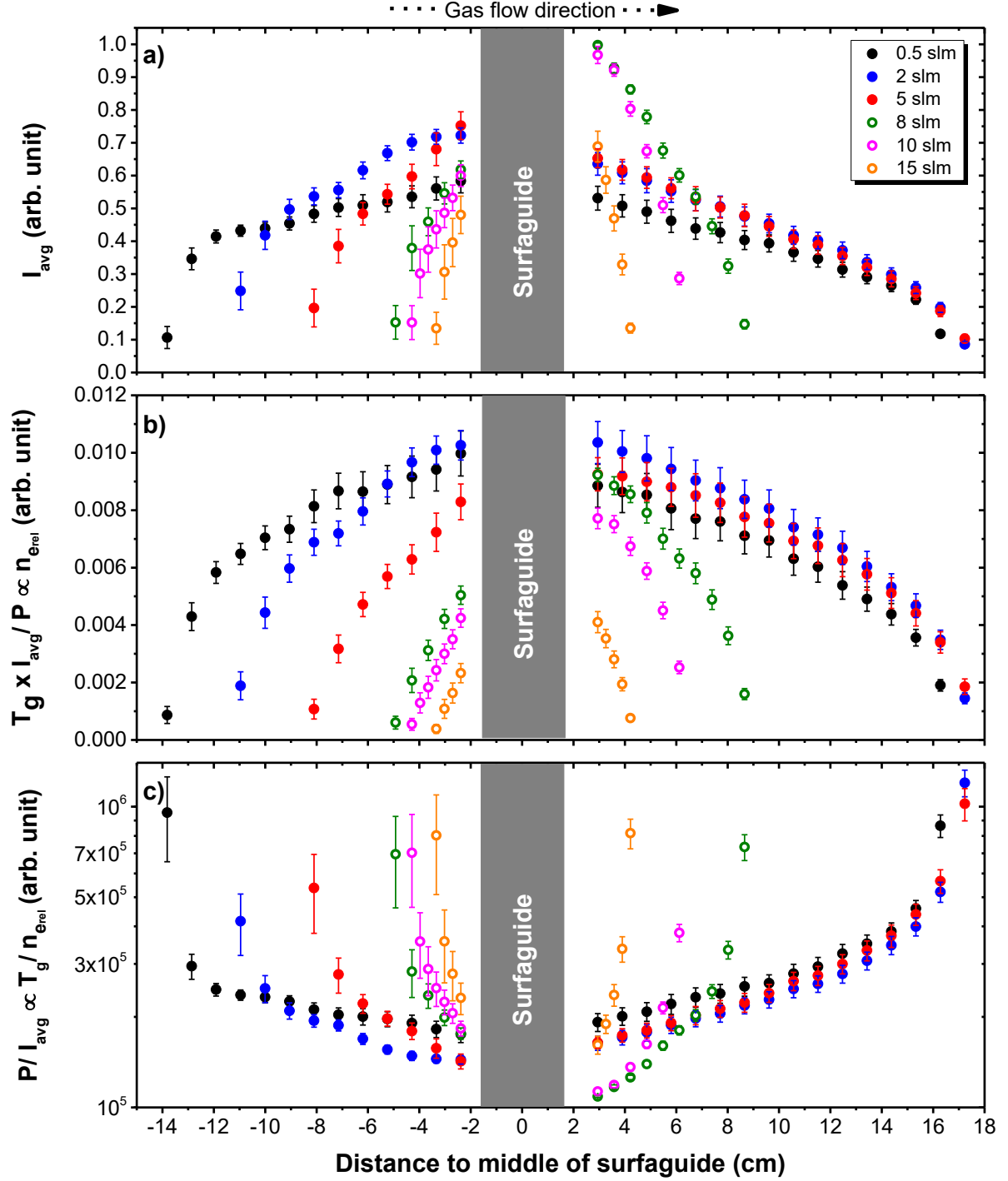


Fig. 5: Axial profiles along the Ar plasma columns of a) the averaged and normalized emission line intensity, b) the neutral gas temperature multiplied by the averaged and normalized emission line intensity divided by the pressure (this ratio is representative of  $n_{e,\text{rel}}$ ) and c) the pressure divided by the averaged and normalized emission line intensity ( $T_g/n_{e,\text{rel}}$ ).

With this feature related to the electron number density being validated, Figure 5 c) depicts the axial profiles of  $P/I_{avg}$ , a parameter linked to  $T_g/n_{e_{rel}}$ . This parameter is expected to remain constant if neutral gas heating remains a strictly local process involving elastic collisions between electron and argons atoms. Indeed, the amount of energy given per second by electrons to a single neutral argon atom via this process ( $W_{elastic}$ ) can be calculated as [22]:

$$W_{elastic} = k_{el}(T_e) n_e \frac{3m_e M_{Ar}}{(m_e + M_{Ar})} (T_e - T_g) \quad (2)$$

where  $k_{el}(T_e)$  is the reaction rate for elastic electron-Ar collisions, and  $m_e$  and  $M_{Ar}$  are the electron and atom argon masses, respectively. Since  $T_e$  can safely be assumed relatively constant over the whole microwave column length [64], a variation of  $n_e$  will result in the same variation of  $W_{elastic}$ , which in turn will concomitantly impact  $T_g$ . Hence,  $T_g/n_{e_{rel}}$  would become a constant. This statement holds as long as elastic electron-Ar collisions remain the only factor driving neutral gas heating. Such a behavior can be observed in Figure 5 c) near the wave launcher for laminar flows (0.5 to 5 slm). However transitional and turbulent flows (8 to 15 slm) reveal a decrease of  $T_g/n_{e_{rel}}$  with the position on the upstream and an increase on the downstream plasma column. Interestingly, the further from the surfaguide, the less the ratio remains constant. From this set of data, it can be concluded that neutral gas heating occurs locally only for the low flow rate conditions near the wave launcher, and other factors start to play an important role at higher flow rates when the energy input given by Equation (2) becomes shared between a bigger amount of Ar atoms. In such conditions, thermal diffusion (due to a spatial gradient of  $T_g$  along the gas flow lines) and convection (due to the directional gas flow) are hinted to become important. This conclusion holds considering that these additional mechanisms should result in a gradual increase of  $T_g$  as the argon atoms go across the plasma since they both tend to push hot neutral atoms further downstream. Additionnaly, the values of  $T_g/n_{e_{rel}}$  are the same on the downstream plasma column for laminar flows, meaning that neutral gas heating is done from the same mechanism.

According to Eq 9 of Kabouzi et al, the neutral gas heating equation can be written as

$$\frac{3}{2} \delta_{Ar} k_B v_{en} n_e (T_e - T_g) = \rho C_p (\vec{u} \cdot \vec{\nabla}) T_g - \vec{\nabla} \cdot (\lambda_g \vec{\nabla} T_g) + p \vec{\nabla} \cdot \vec{u}$$

where the left-hand side term accounts for neutral gas heating from elastic collisions with electrons, while the right-hand side terms are respectively the convection, thermal conduction and compression terms. Assuming a cylindrical symmetry, this vectorial equation can be simplified to

$$\underbrace{\frac{3}{2} \delta_{Ar} k_B v_{en} n_e (T_e - T_g)}_{\text{Local heating}} = \underbrace{\rho C_p u_z \frac{\partial T_g}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial z} \left( \lambda_g \frac{\partial T_g}{\partial z} \right) + p \frac{\partial u_z}{\partial z}}_{\text{Non-local (heat transport) terms}} - \underbrace{\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \lambda_g \frac{\partial T_g}{\partial r} \right)}_{\text{Local cooling}}$$

which consists of a local heating term (elastic collisions with electrons), a local cooling term (thermal conductivity in the radial direction, the discharge tube acting as a heat sink), and non-local (heat-transport) terms, namely convection, thermal conductivity in the axial direction and compression. If neutral gas heating was strictly a local thing, the local cooling term would equal the local heating term and the  $T_g$  profile would globally follow the  $n_e$  profile. When comparing Fig 5b to Fig 3, a similarity can be observed upstream but certainly not downstream, especially for the high flow rates. Therefore, the heat transport terms must somehow contribute to the equation instead of being dominated by the local terms. This is shown in Fig 6, where convection, compression and radial thermal conduction are plotted as a function of position in the a), b) and c) panels respectively. The axial thermal conduction is voluntarily omitted since it has been calculated to be in the  $10^4$ - $10^5$  W/m<sup>3</sup> range for all position, and thus negligible when compared to the other terms. Due to the high flow rates in this study being in the turbulent regime (10 and 15 slm), it was preferred to avoid them in order to limit the complexity of having to include recirculation in the calculations. In Fig 6 d), the sum of the convection, compression, and axial thermal conduction has been divided by the radial conduction term in order to present a ratio of the heat transport terms over the local heat dissipation (cooling) term. Clearly, this ratio is close to, and even less than 1 for the low flow rates, which means that neutral gas heating occurs mostly locally in these conditions. However, as the gas flow rate is increased and especially at the beginning of the plasma columns, the non-local term quickly start dominating and consequently this leads to the conclusions that for these conditions, heat transport is certainly not negligible, thus explaining the  $T_g$  profiles depicted in Fig. 3.

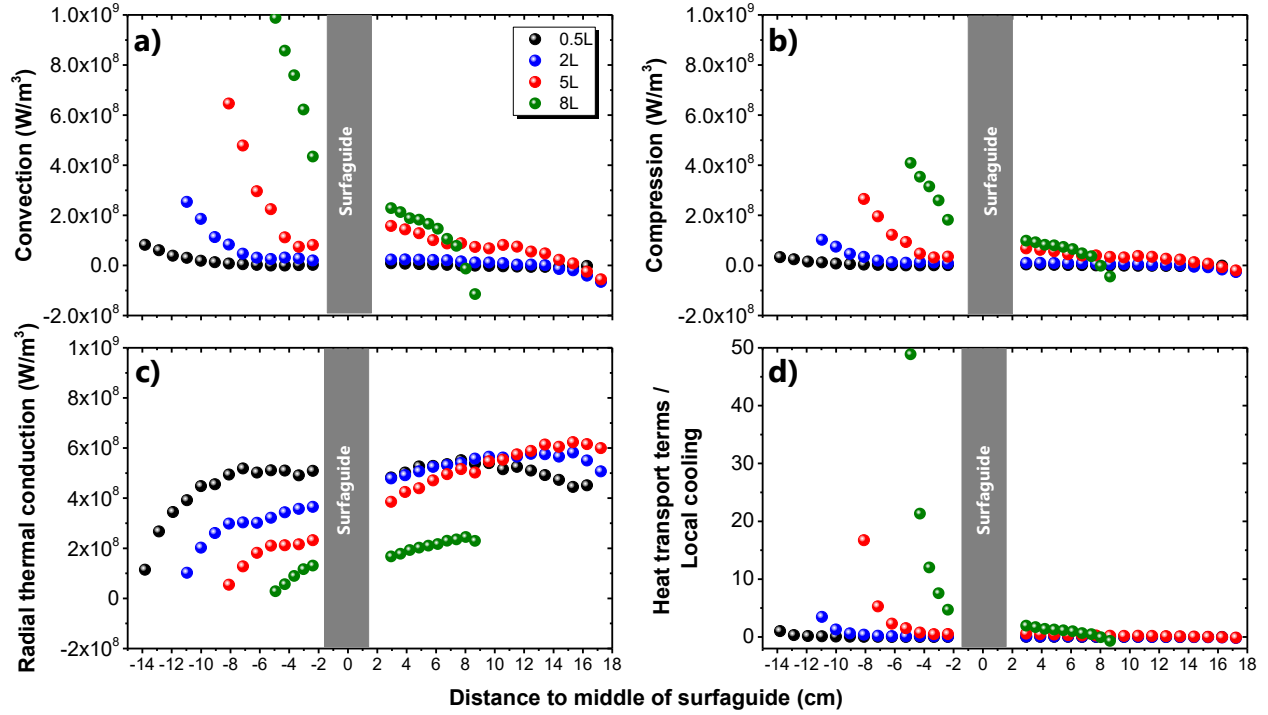


Fig. 6: Axial profiles along the Ar plasma columns of a) convection, b) compression, c) radial thermal conduction and d) heat transport terms.

The results for the Ar+CO<sub>2</sub> plasma conditions are presented in Fig. 7, starting with the neutral gas temperature in Fig. 7 a). The impact of adding CO<sub>2</sub> is first to increase  $T_g$  values for every given position and second to drastically shorten the plasma column lengths. Such results were already observed in other simple molecular gases such as N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub> [22].



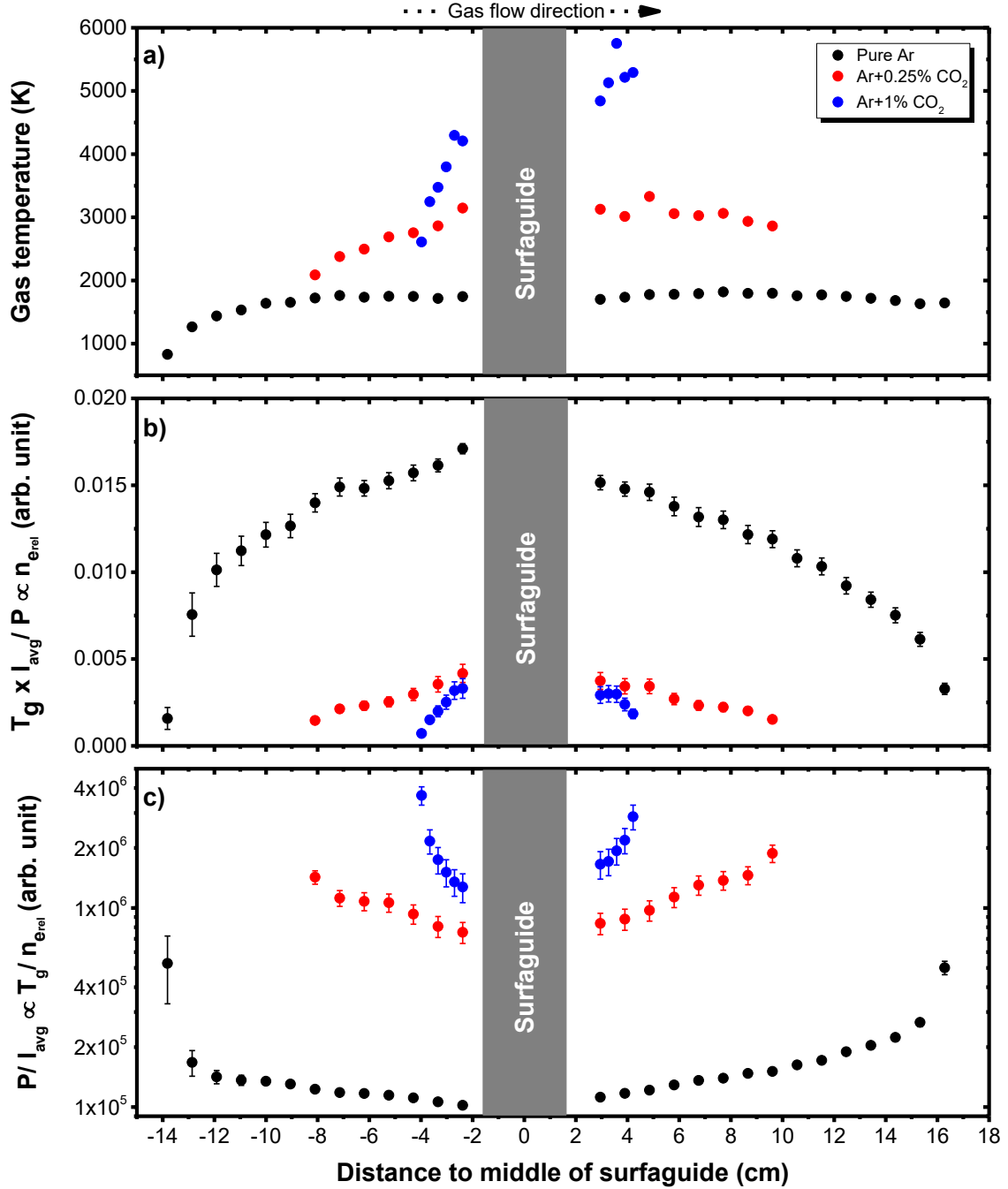


Fig. 7: Profiles along the Ar+CO<sub>2</sub> plasma column of a) the gas temperature b) the gas temperature multiplied by the averaged and normalized emission line intensity divided by the pressure (this ratio is representative of  $n_{\text{rel}}$ ) and c) the pressure divided by the averaged and normalized emission line intensity (this ratio is representative of  $T_g/n_{\text{rel}}$ )

It was further reported in reference [22] that the addition of admixtures to a nominally pure argon plasma results in a reduction of the electron number density; this aspect is confirmed in Figure 7 b) for the Ar+CO<sub>2</sub> plasma. The rise of  $T_g$  combined with the decrease of  $n_e$  can be attributed to the influence of molecular rotation. Indeed, on the one side, the fact that electrons could now dissipate energy into the excitation of rotational levels results in less energy available for ionization (smaller electron number densities). On the other side, the energy gained by these rotational levels can afterward be transferred to translation by collisions (higher neutral gas temperatures). In fact, it was evidenced in reference [22] that up to 80% of the total energy transferred into thermal agitation was through this rotation-translation mechanism even for concentrations of admixtures as low as 1%. This additional neutral gas heating path is clearly illustrated in Figure 7 c), where the  $T_g/n_{e_{rel}}$  ratio increases almost by an order of magnitude between the nominally pure Ar and the conditions with CO<sub>2</sub> admixtures.

## 5. Conclusion

In this work, neutral gas heating in non-thermal, argon-based microwave plasmas at atmospheric pressure was investigated.  $T_g$  values obtained from the line broadening of selected Ar emission lines were obtained along the axis of microwave plasma columns for different Ar flow rates and CO<sub>2</sub> admixtures. An increase in the gas flow rate was observed to reduce the total length of the plasma column length and to globally decrease  $T_g$ . This was ascribed to a shortened transit time across the plasma and a higher number of Ar atoms flowing through it, thus reducing the energy received by each atom during its transit in the plasma column. The transition from a laminar flow to a turbulent one was also found to affect the values and trends of  $T_g$  along the downstream plasma columns. Additionally, it was determined that for flow rates in the laminar regime (i.e. for relatively long gas residence times), most of the neutral gas heating occurred locally through elastic electrons-Ar collisions. At higher flow rates (i.e. for shorter gas residence times), other mechanisms such as convection and thermal diffusion play a significant role on the increasingly asymmetrical  $T_g$  profiles between the upstream and downstream plasma columns. As for the addition of CO<sub>2</sub> admixtures,  $T_g$  values were found to concomitantly rise with the concentration fraction of CO<sub>2</sub> despite a reduction in the electron number density. This result was ascribed to an additional heating mechanism in molecular plasmas, namely electron-impact excitation of rotational levels and the corresponding rotational-translational energy transfers.

## **Acknowledgments**

The authors wish to deeply thank LightMachinery Inc for the HyperFine spectrometer. The other equipments used in this work were acquired through the Leaders Opportunity Fund of the Canadian Foundation for Innovation (CFI). Financial support from the National Science and Engineering Research Council (NSERC) is acknowledged. A. Durocher-Jean is also grateful to MITACS for the financial support through their MITACS Accelerate Fellowship program.

### 3.3 Effet du champ électrique sur la température du gaz dans les plasmas micro-ondes à la pression atmosphérique

Sur la même lancée que les deux précédents articles, inspirés de travaux récents [39], nous désirons examiner dans cette sous-section la température du gaz dans les plasmas micro-ondes dans diverses configurations de champs électriques. En particulier, nous avons enregistré le profil axial de  $T_g$  en fonction de la longueur de la cage de Faraday placée autour du tube de silice fondue. Comme précédemment, le plasma MW dans l'argon à la pression atmosphérique est créé à partir d'un excitateur de type surfaguide à une fréquence d'oscillation du champ électrique de 2.45 GHz. De plus, un flux de 0.5 slm d'argon est utilisé avec une trace de 0.5% d'H<sub>2</sub>. La température des neutres est déterminée selon la méthode présentée à la section 2.3 de ce mémoire. En plus de  $T_g$ , la densité des électrons dans le plasma est calculée à partir de l'élargissement Stark de la raie  $H_\beta$  de la série de Balmer de l'hydrogène, connaissant déjà préalablement la valeur de la température du gaz qui intervient dans le calcul de  $n_e$ .

La figure 16 présente le profil axial de la densité électronique en a) ainsi que celui de la température du gaz en b) selon différentes longueurs de la cage de Faraday, soit 1.42 cm, 5.56 cm et 35.56 cm pour une puissance absorbée de 200 W. Le même graphique pour une puissance absorbée de 300 W est présenté à la figure 17.

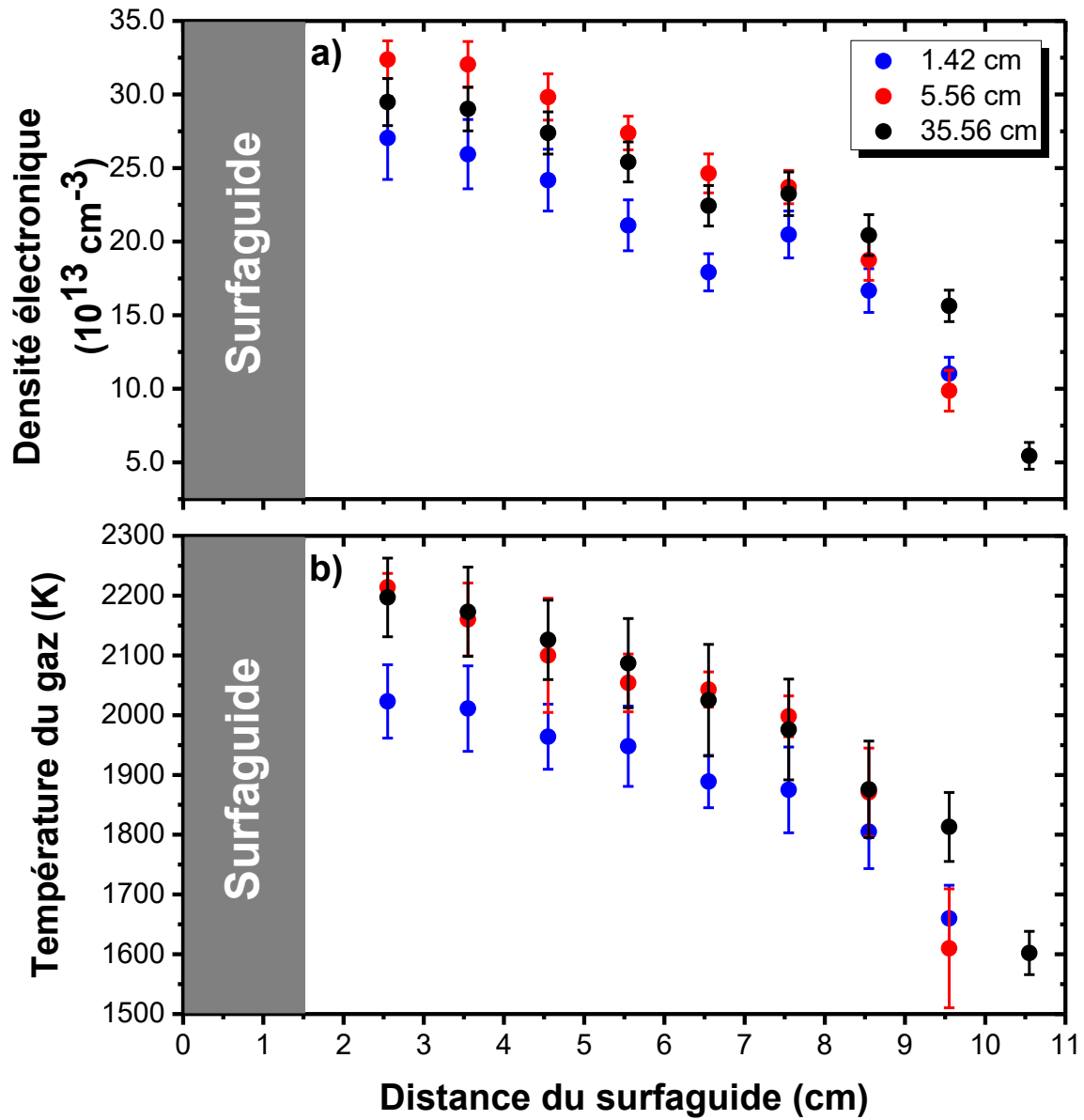


Figure 16. – Profil axial de : a) la densité électronique et b) la température du gaz dans un plasma micro-onde d'argon avec une puissance absorbée de 200 W à la pression atmosphérique pour plusieurs longueurs de cages de Faraday

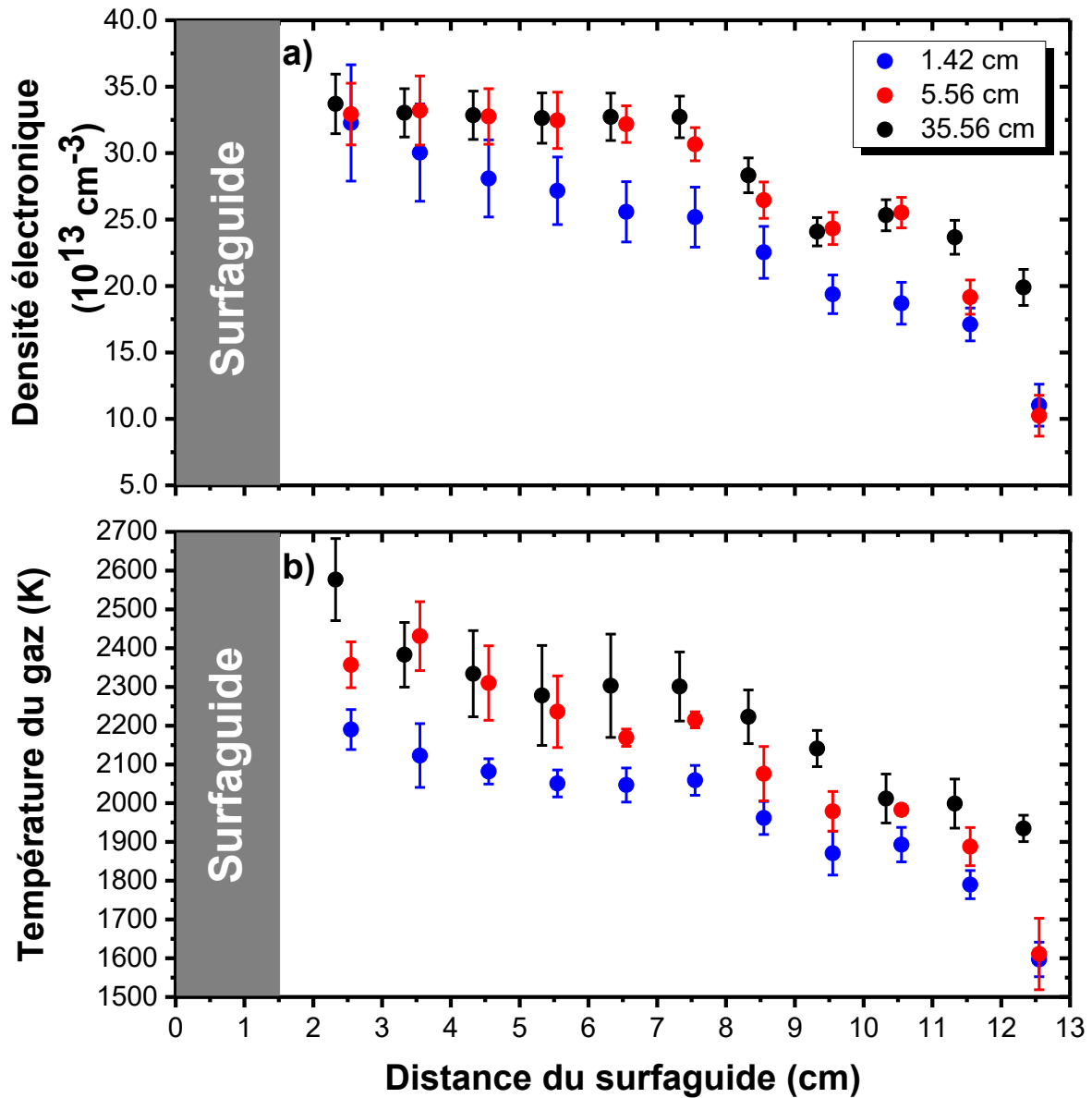


Figure 17. – Profil axial de : a) la densité électronique et b) la température du gaz dans un plasma micro-onde d'argon avec une puissance absorbée de 300 W à la pression atmosphérique pour plusieurs longueurs de cages de Faraday

À la figure 16, les densités électroniques s'avèrent similaires d'une condition à l'autre. Chacune d'elles diminue en s'éloignant de l'excitateur, ce qui est conforme aux attentes pour les plasmas produits par des ondes électromagnétiques de surface [105]. En effet, les valeurs de  $n_e$

diminuent d'environ  $3 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$  à  $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$  pour les trois cages. Des valeurs et tendances similaires ont été observées par Durocher-Jean *et coll.* pour un plasma micro-onde d'argon à la pression atmosphérique avec 1% de  $\text{H}_2$  [22]. Pour ce qui est de la température du gaz, elle diminue également en s'éloignant du surfaguide. Dans ce cas-ci, les valeurs de  $T_g$  pour une cage de 1.42 cm de long sont plus faibles que celles pour 5.56 cm et 35.56 cm. En effet,  $T_g$  diminue de  $\sim 2000$  K à  $\sim 1650$  K pour la cage de 1.42 cm tandis qu'elle diminue de  $\sim 2200$  K à  $\sim 1600$  K pour les deux autres. Des valeurs similaires de la température du gaz ont été obtenues pour un plasma MW d'argon à la pression atmosphérique contenant des traces de vapeurs d'eau dans le premier article présenté à la section 3.1. En regardant de plus près, une augmentation de la longueur de la cage de Faraday mène à une colonne à plasma plus longue, ce qui est le cas pour la cage de 35.56 cm de longueur et une puissance absorbée de 200 W. Ce phénomène est cohérent avec celui rapporté par Moisan *et coll.* [39].

Concernant les mesures à 300 W de la figure 17, les densités électroniques suivent les mêmes valeurs et tendances pour les cages de 5.56 cm et 35.56 cm. Pour ce qui est de celle de 1.42 cm,  $n_e$  est plus faible et suit plutôt une tendance linéaire. Similairement à la densité électronique, la température du gaz diminue avec la distance le long de la colonne à plasma. Encore une fois, la température est plus faible avec une cage de 1.42 cm que celle de 35.56 cm. Les valeurs sont aussi faiblement diminuées pour la cage de 5.56 cm.

Inspirés par nos analyses de la Section 3.2, la prochaine figure présente le rapport de la température du gaz sur la densité électronique pour des puissances absorbées de 200 W (symboles pleins) et 300 W (symboles ouverts) pour différentes longueurs de la cage de Faraday. On note un comportement unique pour toutes ces courbes. Ainsi, malgré les changements anticipés dans la distribution du champ électrique avec la longueur de la cage (différentes contributions de l'onde de radiation par rapport à l'onde de surface guidée [39]), le rapport  $T_g/n_e$  ne fait qu'augmenter avec la position axiale avec des valeurs comparables d'une condition à l'autre. Dans l'article de la Section 3.2, ce phénomène a été attribué au fait que le transport de chaleur devient de plus en plus important par rapport au chauffage local du gaz par les électrons. Les variations demeurent néanmoins assez faibles par rapport à celles observées à plus hauts débits de gaz ou encore en présence de  $\text{CO}_2$ .

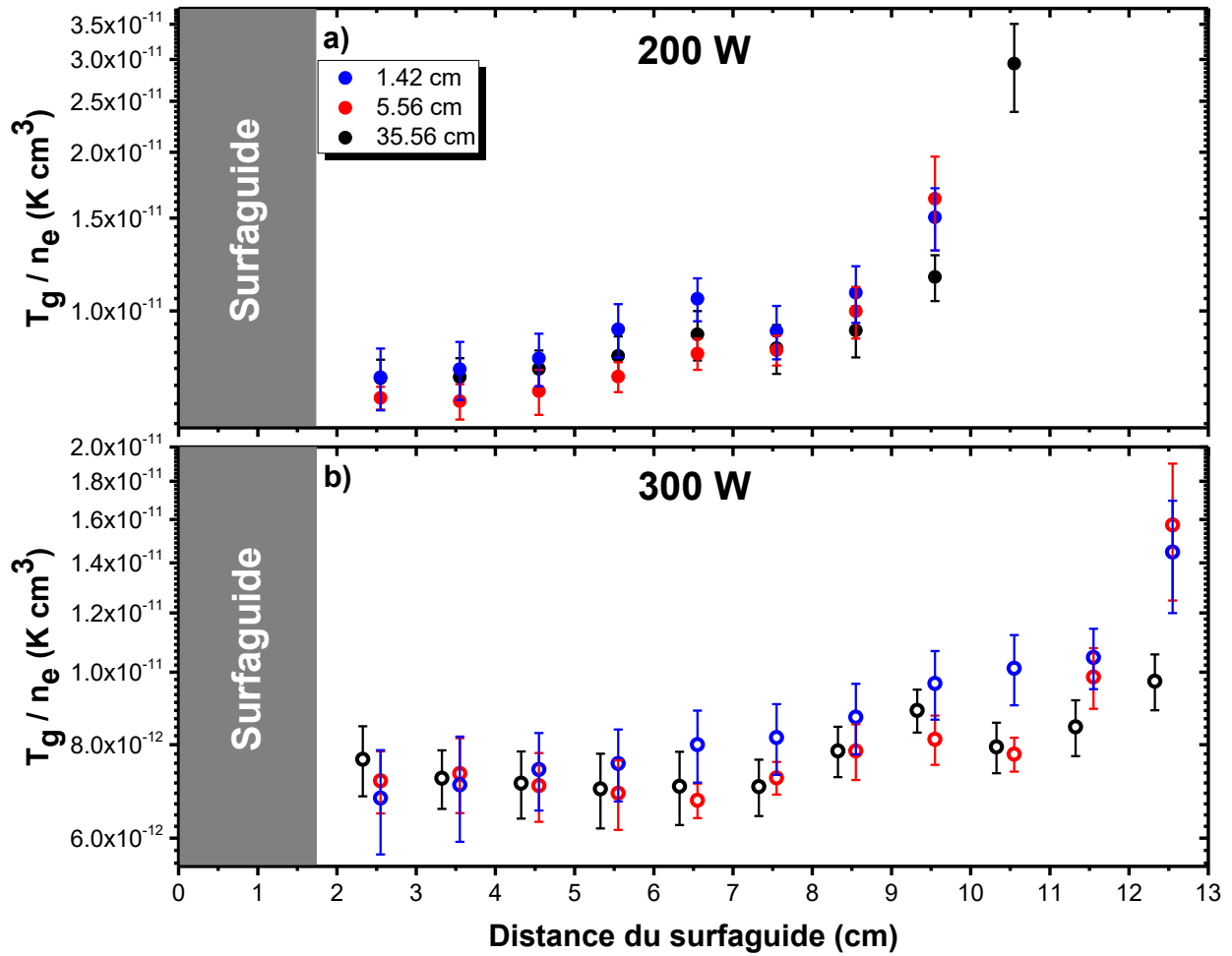


Figure 18. – Rapport de la température du gaz sur la densité électronique pour un plasma micro-onde d'argon avec une puissance absorbée de : a) 200 W et b) 300 W pour différentes longueurs de cages de Faraday



## Conclusion et perspectives

Dans ce mémoire, les bases théoriques et expérimentales ont d'abord été fournies afin de mieux comprendre la production et les propriétés fondamentales des plasmas non thermiques à la pression atmosphérique. Ce survol a été divisé en trois parties selon plusieurs ordres de grandeur de la fréquence d'oscillation du champ électrique : basse fréquence pour les décharges à barrières diélectriques (3 KHz à 30 KHz), fréquence intermédiaire pour les plasmas RF en régime capacitif (3 MHz à 30 MHz) et fréquence micro-onde pour les plasmas produits par des ondes électromagnétiques de surface (300 MHz à 30 GHz). À partir de la revue de plusieurs travaux décrits dans la littérature, nous avons noté que les facteurs gouvernant le chauffage du gaz dans les plasmas produits par des champs électriques de haute fréquence demeurent peu documentés. De plus, certaines méthodes de détermination de cette température du gaz reposent sur des hypothèses qui n'ont pas nécessairement été validées.

C'est en réponse à ces aspects que nous avons fixé nos objectifs de recherche. Premièrement, nous avons réalisé des mesures de spectroscopie optiques d'émission pour la détermination de la température rotationnelle et de la température du gaz pour différentes configurations de plasmas non thermiques à la pression atmosphérique (plasma RF et plasma MW). Dans le plasma RF, la température rotationnelle, mesurée à partir du spectre de la structure rotationnelle du système de OH ( $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_i$ ), surestime la valeur de la température du gaz, mesurée à partir de l'élargissement van der Waals et résonant des raies  $2p_2-1s_2$  et  $2p_3-1s_2$  de l'argon. Dans le plasma MW, la température rotationnelle a été déterminée à partir du spectre des structures rotationnelles des systèmes de OH ( $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_i$ ) et de  $N_2^+$  ( $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$ ). Dans ces conditions, nous avons noté que la température rotationnelle dans le plasma d'argon avec vapeurs d'eau sous-estimait la valeur de la température du gaz tandis qu'elle surestimait  $T_g$  pour le plasma d'argon avec trace de  $N_2$ . Dans chacune des mesures réalisées, l'équilibre rotation-translation n'était jamais atteint. Cet écart entre  $T_g$  et  $T_{rot}$  (autant dans les plasmas relativement froids que dans ceux relativement plus chauds) a été associé à l'influence des électrons, en

compétition avec les atomes neutres, imposant leur propre température sur la distribution en énergie des niveaux rotationnels. L'équilibre rotation-translation n'est donc pas justifié.

Deuxièmement, des mesures de spectroscopie optique d'émission pour la détermination de la température du gaz ont été réalisées pour un plasma MW d'argon à la pression atmosphérique selon différents flux gazeux et de concentrations relatives de CO<sub>2</sub> dans le plasma d'argon. Nous avons noté des changements importants dans les profils axiaux de T<sub>g</sub> en amont et en aval de l'excitateur à onde de surface selon les conditions opératoires. Pour séparer les facteurs gouvernant le chauffage du gaz à ceux associés au dépôt de puissance par l'onde électromagnétique, nous avons normalisé nos valeurs de T<sub>g</sub> aux intensités des émissions de l'argon liées aux transitions 2p-1s entre 700 et 900 nm. Pour des temps de résidence dans le plasma d'argon suffisamment longs (et donc de faibles débits de gaz), les valeurs de T<sub>g</sub> normalisées montrent un comportement assez constant, ce qui indique que le chauffage s'effectue principalement de manière locale. Au contraire, pour des temps plus longs (et donc des débits de gaz plus importants), les valeurs de T<sub>g</sub> normalisées augmentent le long de la colonne à plasma, ce qui révèle que les phénomènes de transport commencent à jouer un rôle important. On note aussi un changement de comportement à plus hauts débits de gaz dû au passage d'un régime d'écoulement laminaire à un régime turbulent. En présence de CO<sub>2</sub>, dû aux mécanismes de chauffage additionnels, les valeurs de T<sub>g</sub> normalisées sont systématiquement plus élevées. Des conclusions similaires ont été déduites de mesures réalisées en faisant varier la longueur de la cage de Faraday autour du tube de silice fondue et donc de la distribution du champ électrique (variation de la contribution de l'onde de radiation par rapport à l'onde de surface guidée).

Parmi les multiples perspectives de recherche s'inscrivant à la suite de ce travail, il serait tout d'abord intéressant de comparer la température du gaz avec la température rotationnelle pour des plasmas de plus basses fréquences d'oscillations du champ électrique. En effet, cet équilibre rotation-translation est aussi couramment utilisé dans ces configurations pour la détermination de T<sub>g</sub>. De plus, une étude du profil radial de la température du gaz et rotationnelle pourrait être pertinente, étant donné que la structure rotationnelle du système OH ( $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_i$ ) est reconnue pour émettre plutôt vers les bords du tube que vers le centre.

## Références bibliographiques

- [1] M. C. García, M. Mora, D. Esquivel, J. E. Foster, A. Roderó, C. Jiménez-Sanchidrián, and F. J. Romero-Salguero, *Chemosphere* **180**, 239 (2017).
- [2] A. Hamdan, C. Gagnon, M. Aykul, and J. Profili, *Plasma Process. Polym.* **17**, 1 (2020).
- [3] J. C. Whitehead, *Pure Appl. Chem.* **82**, 1329 (2010).
- [4] J. Hong, S. Pancheshnyi, E. Tam, J. J. Lowke, S. Prawer, and A. B. Murphy, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50**, 154005 (2017).
- [5] M. B. Chang and H. M. Lee, *Catal. Today* **89**, 109 (2004).
- [6] L. F. Spencer and A. D. Gallimore, *Plasma Sources Sci. Technol.* **22**, 015019 (2012).
- [7] C. L. Ricketts, A. E. Wallis, J. C. Whitehead, and K. Zhang, *J. Phys. Chem. A* **108**, 8341 (2004).
- [8] Y. Hsu, H.-C. Li, Y.-J. Yang, and C. Hsu, *Thin Solid Films* **519**, 3095 (2011).
- [9] F. Massines, N. Gherardi, A. Fornelli, and S. Martin, *Surf. Coatings Technol.* **200**, 1855 (2005).
- [10] S. Bornholdt, M. Wolter, and H. Kersten, *Eur. Phys. J. D* **60**, 653 (2010).
- [11] J. Kim, H. Sakakita, H. Ohsaki, and M. Katsurai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **54**, 01AA02 (2015).
- [12] D. Mariotti and R. M. Sankaran, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43**, 323001 (2010).
- [13] D. Z. Pai, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44**, 174024 (2011).
- [14] D. Mariotti, J. Patel, V. Švrček, and P. Maguire, *Plasma Process. Polym.* **9**, 1074 (2012).
- [15] P. J. Bruggeman, N. Sadeghi, D. C. Schram, and V. Linss, *Plasma Sources Sci. Technol.* **23**, 023001 (2014).
- [16] R. B. Miles, W. R. Lempert, and J. N. Forkey, *Meas. Sci. Technol.* **12**, R33 (2001).
- [17] T. Verreycken, A. F. H. Van Gessel, A. Pageau, and P. Bruggeman, *Plasma Sources Sci.*

- Technol. **20**, 024002 (2011).
- [18] I. Marawi, B. A. Bielski, J. A. Caruso, and F. R. Meeks, *J. Anal. At. Spectrom.* **7**, 899 (1992).
- [19] J. M. Workman, P. A. Fleitz, H. B. Fannin, J. A. Caruso, and C. J. Seliskar, *Appl. Spectrosc.* **42**, 96 (1988).
- [20] S. Pellerin, J. M. Cormier, F. Richard, K. Musiol, and J. Chapelle, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **29**, 726 (1996).
- [21] M. C. Garcia, C. Yubero, and A. Rodero, *Plasma Sources Sci. Technol.* **29**, 055006 (2020).
- [22] A. Durocher-Jean, N. Delnour, and L. Stafford, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **52**, 475201 (2019).
- [23] B. Eliasson and U. Kogelschatz, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **19**, 1063 (1991).
- [24] J.-P. Borra, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **39**, R19 (2006).
- [25] F. Massines, N. Gherardi, N. Naudé, and P. Ségur, *Plasma Phys. Control. Fusion* **47**, B577 (2005).
- [26] H.-E. Wagner, R. Brandenburg, K. V. Kozlov, A. Sonnenfeld, P. Michel, and J. F. Behnke, *Vacuum* **71**, 417 (2003).
- [27] A. Durocher-Jean, *Diagnosics Spectroscopiques de Plasmas d'argon à La Pression Atmosphérique En Présence d'espèces Réactives*, Université de Montréal, 2019.
- [28] M. Chérif Bouzidi, *Étude d'une Décharge à Barrière Diélectrique (DBD) Homogène Dans l'azote à Pression Atmosphérique: Effet Mémoire et Optimisation Du Transfert de Puissance*, Université Toulouse 3 Paul Sabatier, 2013.
- [29] J.-S. Boisvert, *Transition Des Basses Fréquences Aux Hautes Fréquences d'une Décharge à Barrière Diélectrique En Hélium à La Pression Atmosphérique*, Université de Montréal, 2016.
- [30] J.-S. Boisvert, N. Sadeghi, J. Margot, and F. Massines, *J. Appl. Phys.* **121**, 043302 (2017).
- [31] M. I. Boulos, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **19**, 1078 (1991).

- [32] M. I. Boulos, *Pure Appl. Chem.* **57**, 1321 (1985).
- [33] J. Mostaghimi, P. Proulx, and M. I. Boulos, *Plasma Chem. Plasma Process.* **4**, 199 (1984).
- [34] J.-S. Boisvert, J. Margot, and F. Massines, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **49**, 325201 (2016).
- [35] R. Bazinette, R. Subileau, J. Paillol, and F. Massines, *Plasma Sources Sci. Technol.* **23**, 035008 (2014).
- [36] D. W. Liu, F. Iza, and M. G. Kong, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 261503 (2008).
- [37] T. Fleisch, Y. Kabouzi, M. Moisan, J. Pollak, E. Castañós-Martínez, H. Nowakowska, and Z. Zakrzewski, *Plasma Sources Sci. Technol.* **16**, 173 (2007).
- [38] H. Nowakowska, Z. Zakrzewski, M. Moisan, and M. Lubanski, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **31**, 1422 (1998).
- [39] M. Moisan and H. Nowakowska, *Plasma Sources Sci. Technol.* **27**, 73001 (2018).
- [40] M. Moisan and Z. Zakrzewski, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **24**, 1025 (1991).
- [41] M. Moisan, Z. Zakrzewski, R. Pantel, and P. Leprince, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **12**, 203 (1984).
- [42] M. Moisan, Z. Zakrzewski, and J. C. Rostaing, *Plasma Sources Sci. Technol.* **10**, 387 (2001).
- [43] E. Castañós-Martínez, M. Moisan, and Y. Kabouzi, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **42**, 012003 (2009).
- [44] A. Durocher-Jean, I. R. Durán, S. Asadollahi, G. Laroche, and L. Stafford, *Plasma Process. Polym.* e1900229 (2020).
- [45] Y. Gorbanev, C. C. W. Verlackt, S. Tinck, E. Tuenter, K. Foubert, P. Cos, and A. Bogaerts, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 2797 (2018).
- [46] A. F. H. van Gessel, K. M. J. Alards, and P. J. Bruggeman, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **46**, 265202 (2013).
- [47] T. Verreycken, R. Mensink, R. van der Horst, N. Sadeghi, and P. J. Bruggeman, *Plasma Sources Sci. Technol.* **22**, 055014 (2013).
- [48] Q. Xiong, A. Y. Nikiforov, L. Li, P. Vanraes, N. Britun, R. Snyders, X. P. Lu, and C. Leys, *Eur.*

- Phys. J. D **66**, 281 (2012).
- [49] F. P. Sainct, A. Durocher-Jean, R. K. Gangwar, N. Y. Mendoza Gonzalez, S. Coulombe, and L. Stafford, *Plasma* **3**, 38 (2020).
- [50] S. Hofmann, A. F. H. Van Gessel, T. Verreycken, and P. Bruggeman, *Plasma Sources Sci. Technol.* **20**, 065010 (2011).
- [51] C. A. J. Van Gils, S. Hofmann, B. K. H. L. Boekema, R. Brandenburg, and P. J. Bruggeman, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **46**, (2013).
- [52] K. Warner and G. M. Hieftje, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **57**, 201 (2002).
- [53] G. Gregori, J. Schein, P. Schwendinger, U. Kortshagen, J. Heberlein, and E. Pfender, *Phys. Rev. E* **59**, 2286 (1999).
- [54] J. M. Palomares, E. Iordanova, E. M. van Veldhuizen, L. Baede, A. Gamero, A. Sola, and J. J. A. M. van der Mullen, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **65**, 225 (2010).
- [55] D. L. Crintea, U. Czarnetzki, S. Iordanova, I. Koleva, and D. Luggenhölscher, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **42**, 045208 (2009).
- [56] R. F. G. Meulenbroeks, M. F. M. Steenbakkens, Z. Qing, M. C. M. van de Sanden, and D. C. Schram, *Phys. Rev. E* **49**, 2272 (1994).
- [57] S. Hübner, J. S. Sousa, J. van der Mullen, and W. G. Graham, *Plasma Sources Sci. Technol.* **24**, 054005 (2017).
- [58] M. Laroussi, *Int. J. Infrared Millimeter Waves* **20**, 1501 (1999).
- [59] F. Massines, C. Sarra-Bournet, F. Fanelli, N. Naudé, and N. Gherardi, *Plasma Process. Polym.* **9**, 1041 (2012).
- [60] N. Konjević, M. Ivković, and N. Sakan, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **76**, 16 (2012).
- [61] N. K. Podder, J. A. Johnson, C. T. Raynor, S. D. Loch, C. P. Ballance, and M. S. Pindzola, *Phys. Plasmas* **11**, 5436 (2004).

- [62] R. Shrestha, R. Tyata, and D. Subedi, Kathmandu Univ. J. Sci. Eng. Technol. **8**, 37 (2013).
- [63] R. F. Boivin, J. L. Kline, and E. E. Scime, Phys. Plasmas **8**, 5303 (2001).
- [64] A. Durocher-Jean, E. Desjardins, and L. Stafford, Phys. Plasmas **26**, 063516 (2019).
- [65] M. A. Gigosos and V. Cardeñoso, J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys. **29**, 4795 (1996).
- [66] Z. Qiuping, C. Cheng, and M. Yuedong, Plasma Sci. Technol. **11**, 560 (2009).
- [67] J. Torres, J. M. Palomares, A. Sola, J. J. A. M. van der Mullen, and A. Gamero, J. Phys. D. Appl. Phys. **40**, 5929 (2007).
- [68] D. R. Luque, J., & Crosley, SRI Int. Rep. MP **99**, (1999).
- [69] C. O. Laux, Von Karman Inst. Lect. Ser. 2002-07, Physico-Chemical Model. High Enthalpy Plasma Flows, Eds. D. Fletcher, J.-M. Charbon. G.S.R. Sarma, T. Magin, Rhode-Saint-Genèse, Belgium (2002).
- [70] P. Bruggeman, F. Iza, P. Guns, D. Lauwers, M. G. Kong, Y. A. Gonzalvo, C. Leys, and D. C. Schram, Plasma Sources Sci. Technol. **19**, 015016 (2010).
- [71] J.-S. Poirier, P.-M. Bérubé, J. Muñoz, J. Margot, L. Stafford, and M. Chaker, Plasma Sources Sci. Technol. **20**, 035016 (2011).
- [72] N. Masoud, K. Martus, M. Figus, and K. Becker, Contrib. to Plasma Phys. **45**, 32 (2005).
- [73] J. Florian, N. Merbahi, G. Wattieaux, J.-M. Plewa, and M. Yousfi, IEEE Trans. Plasma Sci. **43**, 3332 (2015).
- [74] E. Castañós-Martínez and M. Moisan, Spectrochim. Acta Part B **65**, 199 (2010).
- [75] A. Rodero and M. C. García, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. **198**, 93 (2017).
- [76] A. V. Pipa, Y. Z. Ionikh, V. M. Chekichev, M. Dünnbier, and S. Reuter, Appl. Phys. Lett. **106**, 244104 (2015).
- [77] <https://lightmachinery.com/media/1959/hf-white-paper-principles-of-operation.pdf>, (2020).

- [78] J. Annaloro, P. Teulet, A. Bultel, Y. Cressault, and A. Gleizes, *Eur. Phys. J. D* **71**, 342 (2017).
- [79] A. Gleizes, J. J. Gonzalez, and P. Freton, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **38**, R153 (2005).
- [80] O. Levasseur, L. Stafford, N. Gherardi, N. Naudé, V. Blanchard, P. Blanchet, B. Riedl, and A. Sarkissian, *Plasma Process. Polym.* **9**, 1168 (2012).
- [81] T. Oshita, H. Kawano, T. Takamatsu, H. Miyahara, and A. Okino, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **43**, 1987 (2015).
- [82] J. Profili, S. Rousselot, E. Tomassi, E. Briqueler, D. Aymé-Perrot, L. Stafford, and M. Dollé, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **8**, 4728 (2020).
- [83] A. Berthelot and A. Bogaerts, *J. Phys. Chem. C* **121**, 8236 (2017).
- [84] T. Silva, N. Britun, T. Godfroid, and R. Snyders, *Plasma Sources Sci. Technol.* **23**, 025009 (2014).
- [85] W. Bongers, H. Bouwmeester, B. Wolf, F. Peeters, S. Welzel, D. van den Bekerom, N. den Harder, A. Goede, M. Graswinckel, P. W. Groen, J. Kopecki, M. Leins, G. van Rooij, A. Schulz, M. Walker, and R. van de Sanden, *Plasma Process. Polym.* **14**, e1600126 (2017).
- [86] X. Landreau, C. Dublanche-Tixier, C. Jaoul, C. Le Niniven, N. Lory, and P. Tristant, *Surf. Coatings Technol.* **205**, S335 (2011).
- [87] J. Petersen, J. Bardon, A. Dinia, D. Ruch, and N. Gherardi, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **4**, 5872 (2012).
- [88] S. Y. Moon and W. Choe, *Spectrochim. Acta Part B* **58**, 249 (2003).
- [89] A. F. H. van Gessel, E. A. D. Carbone, P. J. Bruggeman, and J. J. A. M. van der Mullen, *Plasma Sources Sci. Technol.* **21**, 15003 (2012).
- [90] E. Carbone, F. D'Isa, A. Hecimovic, and U. Fantz, *Plasma Sources Sci. Technol.* **29**, 055003 (2020).
- [91] A. Greig, C. Charles, and R. W. Boswell, *Phys. Plasmas* **23**, 013508 (2016).



- [92] T. D. Nguyen and N. Sadeghi, Chem. Phys. **79**, 41 (1983).
- [93] J. S. Boisvert, F. Montpetit, F. Vidal, J. Margot, and L. Stafford, J. Phys. D. Appl. Phys. **52**, 245202 (2019).
- [94] R. Bazinette, J. Paillol, and F. Massines, Plasma Sources Sci. Technol. **24**, 055021 (2015).
- [95] A. Fateev, F. Leipold, Y. Kusano, B. Stenum, E. Tsakadze, and H. Bindslev, Plasma Process. Polym. **2**, 193 (2005).
- [96] P. Kloc, H. E. Wagner, D. Trunec, Z. Navrátil, and G. Fedoseev, J. Phys. D. Appl. Phys. **43**, 345205 (2010).
- [97] E. Desjardins, M. Laurent, A. Durocher-Jean, G. Laroche, N. Gherardi, N. Naudé, and L. Stafford, Plasma Sources Sci. Technol. **27**, 015015 (2018).
- [98] T. N. Olney, N. M. Cann, G. Cooper, and C. E. Brion, Chem. Phys. **223**, 59 (1997).
- [99] T. Belmonte, C. Noël, T. Gries, J. Martin, and G. Henrion, Plasma Sources Sci. Technol. **24**, 064003 (2015).
- [100] G. H. Dieke and H. M. Crosswhite, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. **2**, 97 (1962).
- [101] I. Kovács, *Rotational Structure in the Spectra of Diatomic Molecules* (American Elsevier Publishing, 1969).
- [102] C. Yubero, M. S. Dimitrijević, M. C. García, and M. D. Calzada, Spectrochim. Acta Part B **62**, 169 (2007).
- [103] M. D. Calzada, M. Moisan, A. Gamero, and A. Sola, J. Appl. Phys. **80**, 46 (1996).
- [104] M. . García, A. Rodero, A. Sola, and A. Gamero, Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc. **55**, 1733 (2000).
- [105] M. Moisan, C. M. Ferreira, Y. Hajlaoui, D. Henry, J. Hubert, R. Pantel, A. Ricard, and Z. Zakrzewski, Rev. Phys. Appliquée **17**, 707 (1982).
- [106] A. Ionascut-Nedelcescu, C. Carlone, U. Kogelschatz, D. V. Gravelle, and M. I. Boulos, J. Appl.

- Phys. **103**, (2008).
- [107] M. D. Calzada, M. Saez, and M. C. García, J. Appl. Phys. **88**, 34 (2000).
- [108] A. Ricard, L. St-Onge, H. Malvos, A. Gicquel, J. Hubert, and M. Moisan, J. Phys. III **5**, 1269 (1995).
- [109] P. Bruggeman, D. Schram, M. Á. González, R. Rego, M. G. Kong, and C. Leys, Plasma Sources Sci. Technol. **18**, 025017 (2009).
- [110] P. Bruggeman, D. C. Schram, M. G. Kong, and C. Leys, Plasma Process. Polym. **6**, 751 (2009).
- [111] V. Guerra, P. A. Sa, and J. Loureiro, Eur. Phys. J. Appl. Phys. **28**, 125 (2004).
- [112] K. R. German, J. Chem. Phys **62**, 2584 (1975).
- [113] P. H. Paul, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. **51**, 511 (1994).
- [114] H. Kutz and H. D. Meyer, Phys. Rev. A **51**, 3819 (1995).
- [115] A. Hamdan, J. L. Liu, and M. S. Cha, Plasma Chem. Plasma Process. **38**, 1003 (2018).
- [116] B. Wang, B. Sun, X. Zhu, Z. Yan, Y. Liu, and H. Liu, Contrib. to Plasma Phys. **53**, 697 (2013).
- [117] M. Moisan, J. Barbeau, M.-C. Crevier, J. Pelletier, N. Philip, and B. Saoudi, Pure Appl. Chem. **74**, 349 (2002).
- [118] B. J. Park, D. H. Lee, J.-C. Park, I.-S. Lee, K.-Y. Lee, S. O. Hyun, M.-S. Chun, and K.-H. Chung, Phys. Plasmas **10**, 4539 (2003).
- [119] K.-Y. Lee, B. Joo Park, D. Hee Lee, I.-S. Lee, S. O. Hyun, K.-H. Chung, and J.-C. Park, Surf. Coatings Technol. **193**, 35 (2005).
- [120] J. C. Park, B. J. Park, D. W. Han, D. H. Lee, I. S. Lee, S. O. Hyun, M. S. Chun, K. H. Chung, M. Aihara, and K. Takatori, J. Microbiol. Biotechnol. **14**, 188 (2004).
- [121] M. DEILMANN, H. HALFMANN, N. BIBINOV, J. WUNDERLICH, and P. AWAKOWICZ, J. Food Prot. **71**, 2119 (2008).
- [122] Y. Mitsuda, Y. Kojima, T. Yoshida, and K. Akashi, J. Mater. Sci. **22**, 1557 (1987).

- [123] K. Kobashi, K. Nishimura, Y. Kawate, and T. Horiuchi, *Phys. Rev. B* **38**, 4067 (1988).
- [124] Y. Saito, K. Sato, H. Tanaka, K. Fujita, and S. Matuda, *J. Mater. Sci.* **23**, 842 (1988).
- [125] M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto, and N. Setaka, *J. Cryst. Growth* **62**, 642 (1983).
- [126] M. Fünér, C. Wild, and P. Koidl, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1149 (1998).
- [127] Y. Muranaka, H. Yamashita, K. Sato, and H. Miyadera, *J. Appl. Phys.* **67**, 6247 (1990).
- [128] T. Belmonte, G. Henrion, and T. Gries, *J. Therm. Spray Technol.* **20**, 744 (2011).
- [129] R. P. Cardoso, T. Belmonte, F. Kosior, G. Henrion, and E. Tixhon, *Thin Solid Films* **519**, 4177 (2011).
- [130] A. Pfuch and R. Cihar, *Surf. Coatings Technol.* **183**, 134 (2004).
- [131] J. Schäfer, J. Hnilica, J. Šperka, A. Quade, V. Kudrle, R. Foest, J. Vodák, and L. Zajičková, *Surf. Coatings Technol.* **295**, 112 (2015).
- [132] A. Kilicaslan, O. Levasseur, V. Roy-Garofano, J. Profili, M. Moisan, C. Côté, A. Sarkissian, and L. Stafford, *J. Appl. Phys.* **115**, 113301 (2014).
- [133] J. Mizeraczyk, M. Jasiński, H. Nowakowska, and M. Dors, *Nukleonika* **57**, 241 (2011).
- [134] H. Nowakowska, D. Czyrkowski, B. Hrycak, and M. Jasiński, *Plasma Sources Sci. Technol.* **27**, 085008 (2018).
- [135] O. Boudreault, S. Mattei, L. Stafford, J. Margot, M. Moisan, R. Khare, and V. M. Donnelly, *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.* **86**, (2012).
- [136] S. Boivin, X. Glad, J.-P. Boeuf, and L. Stafford, *Plasma Sources Sci. Technol.* (2018).
- [137] A. Durocher-Jean, L. Stafford, S. Dap, K. Makasheva, and R. Clergereaux, *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.* **90**, 033106 (2014).
- [138] E. A. D. Carbone, S. Hubner, E. Iordanova, J. M. Palomares, and J. J. A. M. van der Mullen, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **39**, 2558 (2011).
- [139] E. Iordanova, N. de Vries, M. Guillemier, and J. J. A. M. van der Mullen, *J. Phys. D: Appl.*

- Phys. **41**, 015208 (2008).
- [140] S. Jovičević, M. Ivković, Z. Pavlović, and N. Konjević, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **55**, 1879 (2000).
- [141] L. Taghizadeh, J. van der Mullen, A. Nikiforov, and C. Leys, *Plasma Process. Polym.* **12**, 799 (2015).
- [142] J. Jonkers, J. M. de Regt, J. A. M. van der Mullen, H. P. C. Vos, F. P. J. de Groote, and E. A. H. Timmermans, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **51**, 1385 (1996).
- [143] J. Torres, M. J. van de Sande, J. J. A. M. van der Mullen, A. Gamero, and A. Sola, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **61**, 58 (2006).
- [144] S. Hübner, J. M. Palomares, E. A. D. Carbone, and J. J. A. M. van der Mullen, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **45**, 055203 (2012).
- [145] C. Lao, J. Cotrino, A. Palmero, A. Gamero, and A. R. González-Elipe, *Eur. Phys. J. D* **14**, 361 (2001).
- [146] E. Iordanova, S. Hübner, E. A. D. Carbone, J. M. Palomares, and J. J. A. M. van der Mullen, *J. Instrum.* **7**, C02032 (2012).
- [147] S. Hübner, N. Sadeghi, E. A. D. Carbone, and J. J. A. M. van der Mullen, *J. Appl. Phys.* **113**, 143306 (2013).
- [148] S. Hübner, E. Iordanova, J. M. Palomares, E. A. D. Carbone, and J. J. A. M. van der Mullen, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **58**, 20802 (2012).
- [149] C. Lao, A. Gamero, A. Sola, T. Petrova, E. Benova, G. M. Petrov, and I. Zhelyazkov, *J. Appl. Phys.* **87**, 7652 (2000).
- [150] H. Nowakowska, M. Jasiński, J. Mizeraczyk, Z. Zakrzewski, Y. Kabouzi, E. Castañós-Martínez, and M. Moisan, *Czechoslov. J. Phys.* **56**, B964 (2006).
- [151] H. Nowakowska, M. Jasiński, and J. Mizeraczyk, *Eur. Phys. J. D* **67**, 133 (2013).
- [152] H. Nowakowska, Z. Zakrzewski, and M. Moisan, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **23**, 789 (1990).

- [153] V. Georgieva, A. Berthelot, T. Silva, S. Kolev, W. Graef, N. Britun, G. Chen, J. van der Mullen, T. Godfroid, D. Mihailova, J. van Dijk, R. Snyders, A. Bogaerts, and M.-P. Delplancke-Ogletree, *Plasma Process. Polym.* **14**, 1600185 (2017).
- [154] M. Jimenez-Diaz, E. A. D. Carbone, J. van Dijk, and J. J. A. M. van der Mullen, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **45**, 335204 (2012).
- [155] H. Nowakowska, D. Czylkowski, and Z. Zakrzewski, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **7**, 2427 (2005).
- [156] E. Benova, P. Marinova, and M. Atanasova, *J. Phys D Appl. Phys.* **51**, 474004 (2018).
- [157] Y. Kabouzi, D. B. Graves, E. Castaños-Martínez, and M. Moisan, *Phys. Rev. E* **75**, 016402 (2007).
- [158] H. Nowakowska, M. Jasiński, and J. Mizeraczyk, *Eur. Phys. J. D* **54**, 511 (2009).
- [159] H. Nowakowska, M. Jasinski, and J. Mizeraczyk, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **39**, 2906 (2011).
- [160] H. Nowakowska, M. Jasinski, P. S. Debicki, and J. Mizeraczyk, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **39**, 1935 (2011).
- [161] M. Nowakowska, H., Zakrzewski, Z., & Moisan, J. *Phys. D: Appl. Phys.* **34**, 1474 (2001).
- [162] L. Stafford, J. Margot, and T. W. Johnston, *J. Plasma Phys.* **66**, (2001).
- [163] E. Carbone and S. Nijdam, *Plasma Sources Sci. Technol.* **23**, 012001 (2013).
- [164] A. Hamdan, F. Valade, J. Margot, F. Vidal, and J. P. Matte, *Plasma Sources Sci. Technol.* **26**, 015001 (2017).
- [165] E. Carbone, N. Sadeghi, E. Vos, S. Hübner, E. van Veldhuizen, J. van Dijk, S. Nijdam, and G. Kroesen, *Plasma Sources Sci. Technol.* **24**, 015015 (2014).
- [166] S.-Z. Li, X. Zhang, C.-J. Chen, J. Zhang, Y.-X. Wang, and G.-Q. Xia, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **42**, 2776 (2014).
- [167] E. Bluem, S. Bechu, C. Boisse-Laporte, P. Leprince, and J. Marec, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **28**,

- 1529 (1995).
- [168] J. Margot-Chaker, M. Moisan, M. Chaker, V. M. M. Glaude, P. Lauque, J. Paraszczak, and G. Sauve, *J. Appl. Phys.* **66**, 4134 (1989).
- [169] M. D. Calzada, M. Saez, and M. C. Garcia, *J. Appl. Phys.* **88**, 34 (2000).
- [170] M. . García, A. Rodero, A. Sola, and A. Gamero, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **55**, 1611 (2000).
- [171] M. . García, A. Rodero, A. Sola, and A. Gamero, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **57**, 1727 (2002).
- [172] E. A. D. Carbone, S. Hübner, J. M. Palomares, and J. J. A. M. van der Mullen, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **45**, 345203 (2012).
- [173] Y. Kabouzi, M. D. Calzada, M. Moisan, K. C. Tran, and C. Trassy, *J. Appl. Phys.* **91**, 1008 (2002).
- [174] E. Castaños Martínez, Y. Kabouzi, K. Makasheva, and M. Moisan, *Phys. Rev. E* **70**, 66405 (2004).
- [175] J. Martínez, E. Castaños-Martínez, C. González-Gago, R. Rincón, M. D. Calzada, and J. Muñoz, *Plasma Sources Sci. Technol.* **27**, 077001 (2018).
- [176] G. Arnoult, R. P. Cardoso, T. Belmonte, and G. Henrion, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 191507 (2008).
- [177] F. Labelle, A. Durocher-Jean, and L. Stafford, *Plasma Sources Sci. Technol.* (2020).
- [178] D. Czyilkowski, M. Jasiński, J. Mizeraczyk, and Z. Zakrzewski, *Czechoslov. J. Phys.* **56**, B684 (2006).
- [179] M. Christova, E. Castanos-Martinez, M. D. Calzada, Y. Kabouzi, J. M. Luque, and M. Moisan, *Appl. Spectrosc.* **58**, 1032 (2004).
- [180] M. Moisan, R. Pantel, and J. Hubert, *Contrib. to Plasma Phys.* **30**, 293 (1990).

