



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *Université Toulouse III - Paul Sabatier*

Discipline ou spécialité : *Ingénierie des Plasmas*

Présentée et soutenue par :

Estelle LEYSSENNE

Le

15 novembre 2013

Titre :

Analyse de la phase d'excitation des décharges à barrière diélectriques (DBD) dans le xénon : rôle des états excités supérieurs

JURY

N. MERBAHI Professeur d'Université, LAPLACE, Université de Toulouse (Président)

N. BONIFAC Chargée de Recherche CNRS, G2Elab, Université de Grenoble (Rapporteur)

A. RHALLABI Professeur d'Université, IMN Jean Rouxel, Université de Nantes (Rapporteur)

M-C. BORDAGE Chargée de Recherche CNRS, LAPLACE, Université de Toulouse (Examinateur)

F. MARCHAL Maître de Conférences, LAPLACE, Université de Toulouse (Examinateur)

D. HONG Professeur d'Université, GREMI, Université d'Orléans (Examinateur)

N. SEWRAJ Maître de Conférences, LAPLACE, Université de Toulouse (Membre invité)

Ecole doctorale : *Génie Electrique, Electronique et Télécommunications (GEET)*

Unité de recherche : *LAPLACE - Laboratoire PLAsma et Conversion d'Energie*

Directeur(s) de Thèse : *Mme M-C. BORDAGE et M. N. SEWRAJ*

Rapporteurs : *Mme N. BONIFACI et M. A. RHALLABI*

A mon « vieux »

REMERCIEMENTS

A l'issue de la rédaction de ce mémoire de recherche, je suis convaincue que la thèse est loin d'être un travail solitaire. En effet, je n'aurais jamais pu réaliser ce travail doctoral sans le soutien d'un grand nombre de personnes dont la générosité, la bonne humeur et l'intérêt manifesté à mon égard m'ont permis de progresser dans cette phase délicate de « l'apprenti-chercheur ».

En premier lieu, je tiens à exprimer toute ma gratitude à Madame Nelly BONIFACI, Chargée de Recherche CNRS (G2Elab, Université de Grenoble) ainsi qu'à Monsieur Ahmed RHALLABI, Professeur des Universités (IMN Jean Rouxel, Université de Nantes) pour la confiance qu'ils m'ont accordée en acceptant à la fois de juger ce travail et de participer à mon jury en tant que rapporteurs.

J'adresse également mes vifs remerciements à Monsieur Dupin HONG, Professeur des Universités (GREMI, Université d'Orléans) pour l'honneur qu'il m'a fait en consentant à examiner ces travaux et s'être rendu disponible pour ma soutenance.

Je souhaite remercier très sincèrement Monsieur Nofel MERBAHI, Professeur des Universités (LAPLACE, Université Toulouse III) d'avoir accepté d'être Président de mon jury. Mais surtout, je tiens à lui adresser plus particulièrement un « énorme merci » pour s'être impliqué dans ma thèse au moment le plus critique ; je sais que sans son soutien il m'aurait été très difficile de terminer « ces trois années dans les temps ». Je lui souhaite de très nombreuses escapades sous-marines !

Ma reconnaissance s'adresse également à Madame Marie-Claude BORDAGE, Chargée de Recherche CNRS (LAPLACE, Université Toulouse III) ainsi qu'à Monsieur Frédéric MARCHAL, Maître de Conférences (LAPLACE, Université Toulouse III) pour leur soutien depuis avril dernier, m'ayant ainsi permis d'espérer pouvoir terminer cette thèse à temps et dans les meilleures conditions possibles au vu des circonstances. Je remercie Monsieur Frédéric MARCHAL pour son regard sur l'expérimentation laser et pour son appui très précieux sur la partie modélisation. Comment ne pas remercier Madame Marie-Claude BORDAGE pour ses relectures et pour son aide inestimable concernant toute la partie administrative.

Je remercie également Monsieur Olivier EICHWALD, Professeur des Universités (LAPLACE, Université Toulouse III) et Monsieur Gaëtan WATTIEUX, Maître de Conférences (LAPLACE, Université Toulouse III) pour leurs conseils avisés respectivement pour la modélisation et pour la calibration du système optique. Une attention particulière est adressée à Monsieur Julien HUNEL, Assistant Ingénieur en techniques expérimentales (LAPLACE, Université Toulouse III) pour son aide sur les bancs d'expérimentation, pour sa disponibilité et ses compétences sur le réglage du laser. Enfin je remercie les membres du groupe P.R.H.E. de m'avoir accueilli au sein de leur équipe.

Je profite de ces quelques pages pour adresser, à nouveau, toute ma gratitude et mon respect à Monsieur Nicolas CHAUVEAU, Ingénieur de Recherche INSERM (UMR 825, CHU Purpan) pour avoir cru en moi, pour avoir su m'encourager et m'avoir donné envie de poursuivre en thèse au cours de mon stage de Master 2. De la même façon, je souhaite remercier très chaleureusement Monsieur Xavier FRANCERIES, Maître de Conférences (LAPLACE, Université Toulouse III) pour ses multiples encouragements malgré mon « caractère bien trempé ».

Comme le travail de thèse demande, d'une part, rigueur et méthodologie pour sa bonne conduite, et qu'il est fait, d'autre part, de nombreuses déconvenues pour quelques résultats efficaces, je ne saurais oublier le soutien de nombreux Maîtres de Conférences et Professeurs du LAPLACE. Concernant l'équipe L.M., un énorme merci à Monsieur Marc TERNISIEN (pour m'avoir surtout appris ce que « mangent les chiens »), mon très cher tuteur Monsieur David BUSO (qui a supporté mes apparitions dans son bureau du temps où nous cohabitons dans le même bâtiment), Monsieur Gérard LEDRU (pour avoir pris le temps de m'apprendre à me servir du laser, pour ses nombreux conseils, sa disponibilité, son aide, sa présence et pour les « maracas » dixit qui il sait). Dans l'équipe A.E.P.P.T., je tiens à remercier sincèrement : Monsieur Mathieu MASQUERE (pour sa bonne humeur et son sarcasme), Monsieur le Professeur Philippe TEULET (pour son extrême gentillesse et pour les « croissants du corbeau »), Monsieur Jean-Jacques GONZALEZ (pour son mail d'avant soutenance et son soutien), et Messieurs Pierre FRETON et Yann CRESSAULT (pour leur accueil, bien que n'étant pas de leur équipe). Enfin, j'adresse aussi un grand merci aux membres de l'équipe G.R.E.P.H. pour leur gentillesse, particulièrement à Messieurs Thierry CALLEGARI, Laurent GARRIGUES et Freddy GABORIAU.

Ces remerciements seraient incomplets si je n'adressais pas un merci particulier à celles qui font vivre le laboratoire et dont il nous faut prendre grand soin : Mesdames Myriam DZIADOWIEC, Viviane NEFF et Agnès GAUNIE-PICART pour leur aide et leur disponibilité ainsi qu'à Lucile et Cathy, nos chères agents d'entretien. Merci à Cathy pour ses petites attentions de tous les jours et d'avoir supporté mon « foutoire » pendant la phase de rédaction (et pour moi ce n'est pas rien !). Très bonne continuation à toutes. Un merci particulier s'adresse également à Madame Marie ESTRUGA, secrétaire de l'école doctorale GEET, pour son aide et sa gentillesse.

Mais «faire une thèse» est une échappée solitaire au milieu de compagnons de fortune (ou d'infortune). On ne se rend pas toujours compte à quel point ils peuvent être importants dans le travail et dans la vie, jusqu'au jour où nos chemins se séparent. Aussi ces prochaines lignes s'adressent à mes acolytes et camarades de galère.

Fix, (François-Xavier ARNAUD) ces premières lignes sont pour toi ! Au cap toujours gardé, à notre amitié, à la Grave, aux crevasses, et au « Free Ride » et surtout au bout du tunnel que nous atteignons enfin ! Quel périple ! J'ai été ravie de partager tout cela avec toi El Fixou, les joies comme les peines mais surtout les saisons de ski ! Que de galères mais en récompense une très belle amitié ! Moi non plus, sois en certain, je n'oublierai pas. Bon courage à toi, tu me manqueras mon ami...

Chichou (Alexandre CHICHEPORTICHE) qui doit m'en vouloir que ce surnom soit passé dans les mœurs ! Merci de m'avoir supporté lors de notre collocation du milieu de couloir, beaucoup de rigolade et de « craquage », enfin surtout pour toi, je n'ai jamais craqué moi ! Ou si peu... Je te souhaite énormément de courage El Chich' pour le « cœur de meule » qu'est la dernière année de thèse ! Le meilleur reste à venir...

Et voici le paragraphe pour la fine équipe qui a su s'agrandir au fil des années ! Tout d'abord un merci général pour la collection complète des 4 *fantastiques*, il me fallait bien l'intégral !!! Ce cadeau me va droit au cœur ! Dans l'ordre d'apparition, je souhaite remercier très sincèrement chacun de vous pour votre soutien : John (Dr MOUGENOT), saches que je n'oublierai jamais les « pâtes d'ours » et autres douceurs lors des séances de sophro, ton soutien, ta joie de vivre, tes blagues, la rigueur avec laquelle tu assures tes cours et tyrannises tes étudiants mais surtout tes séances de découpage que certains incultes qualifieraient de « perverses ». Tommy (Dr BILLOUX), merci à toi d'être inlassablement en opposition avec mes idées, grâce à toi j'ai pu peaufiner mes débats politiques et ainsi ne pas perdre trop la main. Chris (Dr JAN), même si les débuts ont été électriques, merci pour ton humour décalé et d'avoir partagé ces trois années de thèse. Marco (FOLETTTO), merci pour ces échanges « engagés » même si nous n'étions pas toujours en accord sur la façon de parvenir à notre idéal. Romain (BAUDE), merci à toi pour ta gentillesse, ton aide notamment pour porter la cuve et pour tes connaissances en mécanique. Marinette (STADLER) merci à toi pour ta gentillesse, ton soutien et ta compréhension. Je te souhaite bon courage dans cette aventure « expérimentale » et de t'épanouir dans ta vie. Gaëtan (SARY), certes tu fus l'un des derniers à rejoindre le cercle très fermé des thésards du Laplace, mais tu auras vraiment marqué cette aventure. Merci à toi pour tout, et surtout d'avoir été là. Je n'oublierai pas ton soutien. Enfin merci à Loïc HERMETTE, Malyk BENMOUFFOK et Jean QUEMENEUR, bon courage à vous. Bref, merci à toute l'équipe de thésards pour les prises de gueules, les débats très vifs, les crises de rire, les moments de complicité, en un mot, d'avoir été à mes côtés et d'avoir fait partie de ma vie ! Très bonne continuation à vous tous, une page se tourne (et quelle page !) mais je ne vous oublierai pas. Au revoir à vous tous... Enfin un merci particulier aux Malgaches de passage en France pour leur gentillesse et leur générosité : Dannet RANDRIANARIVAO, Ravo RAMANANTSOA, Hery-Zo RANDRIANANDRAINAINA, Zo Alain RANARIJAONA, Pascal RATOVOSON, Mustapha ZAKARI ..., aux anciens doctorants : Hugues Hingana, Philippe Coche, Jo (Jonathan Claustre), Mohamed Meziane, Karina Hernandez... et à Moïse notre cher mexicain !

Je remercie également ici les personnes qui m'ont supportée à l'extérieur du labo (libre à chacun de donner à ce verbe le sens qu'il lui convient) durant ces 38 mois. Un grand merci en particulier aux personnes qui sont naturelles, vraies, il me fut très agréable de les côtoyer et en espérant qu'elles se reconnaîtront, je leur souhaite très sincèrement de le rester. L'une d'entre elle sortant du lot malgré sa « petite taille », je souhaite lui témoigner tout mon respect, toute mon admiration et surtout toute mon affection... Oui, tu t'es bien reconnu, merci à toi pour la confiance que tu as en moi, pour la force que tu m'as transmise et surtout pour la patience que tu as eu à mon égard (même si je reste très franchement convaincue de n'être absolument pas ch.....!). Bref, malgré les dires des « mauvaises langues », je trouve que tu es un « Grand Homme » alors je te dis, si tu le veux bien, rendez-vous dans dix ans...

Enfin, je souhaite remercier mon père pour tout ce qu'il sait, tout ce qu'il est et surtout d'être tout simplement mon père.

Table des matières

Glossaire	17
Introduction	20
I Généralités	25
I.1 Les décharges électriques	27
I.1.1 Les décharges électriques dans les gaz	28
I.1.1.1 Décharges hors équilibre à basses pressions	31
I.1.1.2 Décharges hors équilibre à pression atmosphérique ou hautes pressions	33
I.1.2 Les décharges à barrières diélectriques	36
I.1.2.1 Loi de Paschen	36
I.1.2.2 Fonctionnement détaillé des DBD	37
I.2 Les décharges à barrières diélectriques dans le xénon	41
I.2.1 Choix du gaz	41
I.2.2 Le xénon	42
I.2.2.1 Généralités	43
I.2.2.2 Structure atomique du xénon	44
I.2.2.3 Structure moléculaire du xénon	47
I.2.2.4 Schéma réactionnel et équations de réaction	48
I.3 Excitation multi-photonique	51
I.4 État de l’art des travaux de l’équipe	54
I.4.1 Excitation multi-photonique par laser pulsé	55

I.4.2	Excitation contrôlée par décharges à barrières diélectriques . . .	56
II	Matériels et méthodes	59
II.1	Dispositif expérimental	61
II.1.1	Excitation contrôlée par décharges à barrières diélectriques . . .	61
II.1.1.1	La cellule d'analyse	62
II.1.1.2	Les électrodes	63
II.1.1.3	Banc de pompage et remplissage du gaz	63
II.1.1.4	Différents types d'alimentation	64
II.1.2	Excitation sélective par laser pulsé	66
II.1.2.1	Procédé d'excitation	67
II.1.2.2	Cellule d'analyse et banc de pompage	72
II.1.3	Systèmes de détection de la luminescence	72
II.1.3.1	Le monochromateur	73
II.1.3.2	Le photo-multiplicateur	75
II.1.3.3	Le discriminateur à fraction constante	78
II.1.3.4	L'analyseur multi-échelle	78
II.1.3.5	Le spectromètre dédié à l'étude spectroscopique	79
II.1.3.6	La caméra dédiée à l'étude spatio-temporelle	81
II.2	Traitement des données	82
II.2.1	Étude temporelle de la luminescence	82
II.2.1.1	Méthode de détection lumineuse	82
II.2.1.2	Traitement des déclins de luminescence	83
II.2.1.3	Analyse des fréquences de disparition	85
II.2.2	Expressions des estimations des incertitudes de mesure	86
II.2.2.1	Sources d'incertitudes	86
II.2.2.2	Incetitudes combinées	89
II.2.2.3	Incetitude élargie	90
II.3	Méthode de calibration du système optique en spectroscopie et calcul de la densité d'espèces	91

II.3.1	Calibration du système optique en spectroscopie	91
II.3.2	Estimation de la densité de population des états émetteurs atomiques	93
II.4	Modèle électrique	94
III Étude de l'excitation par DBD mono-filamentaire sous alimentation		
	sinusoïdale	100
III.1	Analyse électrique	102
III.1.1	Évolution temporelle des courants et tensions	102
III.1.1.1	Généralités sur le courant et la tension de cellule . . .	103
III.1.1.2	Analyse temporelle des courants et tensions	105
III.1.1.3	Caractéristique courant-tension de la décharge	109
III.1.2	Étude paramétrique de la décharge	110
III.1.2.1	Tension u_{cell} et courant i_{cell} aux bornes de la cellule . .	110
III.1.2.2	Tension d'amorçage V_B	112
III.1.2.3	Courant maximal de décharge $(i_{dis})_{max}$	114
III.1.2.4	Puissance moyenne dissipée	116
III.1.2.5	Énergie injectée	117
III.1.2.6	Charge injectée	118
III.2	Analyse spectroscopique	119
III.2.1	Spectres d'émission en intensité relative	120
III.2.1.1	Spectres entre 200 et 900 nm	121
III.2.1.2	Influence de la pression et de la distance	126
III.2.2	Spectres d'émission en intensité absolue	130
III.2.2.1	Puissance spectrique absolue	130
III.2.2.2	Influence de la pression sur la puissance rayonnée . . .	133
III.2.2.3	Estimation de la densité des états émetteurs	134
III.2.3	Analyse cinétique	139
IV Étude de l'excitation sélective par laser pulsé		
IV.1	Analyse spectroscopique	147
IV.1.1	Spectroscopie d'excitation	147

IV.1.2	Spectroscopie d'émission UVL	151
IV.1.2.1	Excitation de l'état $6p[1/2]_0$	152
IV.1.2.2	Excitation de l'état $6p[3/2]_2$	153
IV.1.3	Spectroscopie d'émission dans le visible-IR	155
IV.1.3.1	Excitation de l'état $6p[1/2]_0$	155
IV.1.3.2	Excitation de l'état $6p[3/2]_2$	157
IV.1.4	Discussion	159
IV.2	Mécanismes de disparition des états atomiques $6p[1/2]_0$ et $6p[3/2]_2$. . .	161
IV.2.1	Analyse temporelle de la désexcitation des états $6p[1/2]_0$ et $6p[3/2]_2$ dans l'UVL	162
IV.2.1.1	Excitation de l'état $6p[1/2]_0$	163
IV.2.1.2	Excitation de l'état $6p[3/2]_2$	173
IV.2.2	Analyse temporelle de la désexcitation des états $6p[1/2]_0$ et $6p[3/2]_2$ dans le visible-IR	178
IV.3	Mécanismes de disparition des états atomiques d'énergies supérieures .	186
IV.3.1	Analyse spectroscopique	186
IV.3.1.1	Spectroscopie d'excitation	186
IV.3.1.2	Spectroscopie d'émission	188
IV.3.2	Mécanisme de disparition de l'état atomique $6p'[3/2]_2$	190
IV.3.2.1	Analyse dans l'UVL	191
IV.3.2.2	Analyse dans le visible-IR	192
V	Modélisation des phénomènes	196
V.1	Modélisation numérique	198
V.1.1	Principe du programme	198
V.1.2	Paramètres en entrée	200
V.1.2.1	Schéma cinétique	200
V.1.2.2	Digramme récapitulatif	206
V.1.2.3	Autres données nécessaires en entrée	209
V.1.3	Paramètres en sortie	215

V.2	Phase de validation : excitation sélective des états $6p[1/2]_0$ et $6p[3/2]_2$.	216
V.2.1	Étude temporelle des émissions	216
V.2.2	Étude temporelle des densités d'espèces	219
V.3	Modélisation des DBD	221
V.3.1	Étude dans l'UVL	221
V.3.2	Étude dans le visible-IR	222
V.3.3	Comparaison des émissions UVL, visible et visible-IR	223
V.3.4	Évolution temporelle des densités d'espèces	225
V.3.5	Évolution des densités d'espèces avec la pression	226
Conclusions et perspectives		228
Annexes		237
Bibliographie		253

Liste des tableaux

I-1	Propriétés du xénon [Lide, 2009],[Ramsay and Travers, 1898].	43
I-2	Niveaux d'énergie et limites d'ionisation, inspiré de [Moore, 1958].	44
I-3	Transitions atomiques observables dans le xénon entre 450 et 900 nm. ..	46
II-1	Quantités maximales d'impuretés présentes dans le xénon 5.0.	64
II-2	Caractéristiques des colorants utilisés.	71
II-3	Caractéristiques des deux monochromateurs.	75
II-4	Caractéristiques des deux photo-multiplicateurs.	77
II-5	Caractéristiques de l'analyseur SR430.	79
II-6	Caractéristiques du monochromateur Acton SP2750.	80
II-7	Conditions de manipulations spectroscopiques.	81
II-8	Caractéristiques obtenues par le programme électrique.	99
III-1	Protocoles de mesures spectroscopiques en DBD.	120
III-2	Transitions optiques observées dans le xénon, à $f \simeq 10$ kHz, $P = 400$ Torr, $d = 2$ mm et $\Delta\lambda = 0,2$ nm.	125
III-3	Flux spectriques maximaux (W/m) de quelques transitions observées dans la DBD dans le xénon, pour $f = 10$ kHz, $P = 400$ Torr et $d = 2$ mm.	131
III-4	Puissance visible absolue entre 450 et 960 nm dans le xénon, en régime sinusoïdal, à pression variable, $f = 10$ kHz et $d = 2$ mm.	133
III-5	Caractéristiques spectrales de quelques transitions atomiques de la DBD dans le xénon, provenant des états $6p$ et $6p'$, avec τ_u les durées de vie de l'état supérieur, issues de [Radzig and Sminov, 1985].	135

III-6	Densités de quelques états 6p et 6p' de la DBD dans le xénon, pour $f = 10$ kHz, $P = 400$ Torr et $d = 2$ mm.	136
III-7	Flux spectriques maximaux (W/m) de quelques transitions 6p et 6p' de la DBD dans le xénon, pour $f = 10$ kHz, à pression variable et $d = 2$ mm.	136
III-8	Densités moyennes ($\times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$) de quelques transitions 6p et 6p' de la DBD dans le xénon, pour $f = 10$ kHz, à pression variable et $d = 2$ mm.	137
IV-1	Valeurs théoriques et expérimentales des longueurs d'onde d'excitation des états étudiés dans le xénon.	150
IV-2	Taux de réaction (en $10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) obtenus par [Böwering et al., 1986a] après excitation des états $Xe(6p[1/2]_0)$ et $Xe(6p[3/2]_2)$	160
IV-3	Émissions à observer dans le visible-IR après excitation des états $Xe(6p)$	161
IV-4	Valeurs expérimentales des fréquences de disparition τ_1^{-1} , τ_2^{-1} , τ_3^{-1} et τ_4^{-1} des 1^{er} et 2^{nd} continua dans le xénon, après excitation de l'état $6p[1/2]_0$	164
IV-5	Constantes radiative, de collisions à 2 et 3 corps, relatives à la disparition de l'état résonnant $Xe(6s[3/2]_1^o)$, excitation de l'état $6p[1/2]_0$, 1^{er} continuum, dans le xénon.	167
IV-6	Résultats de l'exploitation de τ_3^{-1} , excitation de l'état $6p[1/2]_0$, émissions à 152 et 172 nm.	168
IV-7	Constante de collision à 3 corps, relative à la disparition de l'état résonnant $Xe(6s[3/2]_2^o)$, excitation de l'état $6p[1/2]_0$, 1^{er} et 2^{nd} continua, dans le xénon.	169
IV-8	Résultats de l'exploitation de τ_2^{-1} , excitation de l'état $6p[1/2]_0$, émission à 172 nm.	170
IV-9	Durée de vie radiative de l'excimère $Xe_2[1_u(^3P_2)]_b$, excitation de l'état $6p[1/2]_0$, 2^{nd} continuum, dans le xénon.	170
IV-10	Résultats de l'exploitation de τ_1^{-1} , excitation de l'état $6p[1/2]_0$, émission à 172 nm.	171

IV-11	Durées de vie des états 5d du xénon selon [Allen et al., 1969].	172
IV-12	Valeurs expérimentales des fréquences de disparition $\tau_1'^{-1}$, $\tau_2'^{-1}$, $\tau_3'^{-1}$ et $\tau_4'^{-1}$ des 1 ^{er} et 2 nd continua dans le xénon, après excitation de l'état 6p[3/2] ₂ .	174
IV-13	Résultats de l'exploitation de $\tau_3'^{-1}$, excitation de l'état 6p[3/2] ₂ , émis- sions à 152 et 172 nm.	176
IV-14	Résultats de l'exploitation de $\tau_2'^{-1}$, excitation de l'état 6p[3/2] ₂ , émission à 172 nm.	177
IV-15	Résultats de l'exploitation de $\tau_1'^{-1}$, excitation de l'état 6p[3/2] ₂ , émission à 172 nm.	177
IV-16	Durées de vie et coefficients de réaction des états 6p et 6s' du xénon....	180
IV-17	Coefficients de transfert entre états 6p et 6s' du xénon, issus de [Alford, 1992].	181
IV-18	Résultats de l'exploitation visible-IR de τ^{-1} et $\tau^{-1'}$, excitation des états 6p[1/2] ₀ et 6p[3/2] ₂ , émissions respectives à 828 et 823 nm.	182
IV-19	Résultats de l'exploitation UVL de τ_1^{-1} et τ_2^{-1} , excitation de l'état 6p'[3/2] ₂ , émission à 150 nm.	192
IV-20	Résultats de l'exploitation visible-IR de τ_1^{-1} et τ_2^{-1} pour l'émission à 828 nm et de $\tau_1'^{-1}$ et $\tau_2'^{-1}$ pour celle à 823 nm, excitation de l'état 6p'[3/2] ₂ .	194
V-1	Récapitulatif des résultats de l'analyse cinétique après excitation laser des états 6p[1/2] ₀ et 6p[3/2] ₂ dans l'UVL.	230
V-2	Récapitulatif des résultats de l'analyse cinétique après excitation laser des états 6p[1/2] ₀ et 6p[3/2] ₂ dans le visible-IR.	231
V-3	Récapitulatif des résultats de l'analyse cinétique après excitation laser de l'état 6p'[3/2] ₂ dans l'UVL.	231
V-4	Récapitulatif des résultats de l'analyse cinétique après excitation laser de l'état 6p'[3/2] ₂ dans le visible-IR.	232

Table des figures

I-1	Schéma caractérisant la différence entre gaz neutre et plasma, inspiré des travaux de [Allégraud, 2008].	27
I-2	Caractéristiques courant-tension de différents types de décharges dans les gaz, inspiré de [Sublet, 2007].	29
I-3	Représentation des courbes de Paschen pour le néon, le xénon et des mélanges néon-xénon, issue des travaux de Bhattacharya, [Bhattacharya, 1976].	37
I-4	Principe de fonctionnement de la DBD, inspiré [Allégraud, 2008].	38
I-5	Deux principaux types de décharges en DBD, inspiré de [Allégraud, 2008].	39
I-6	Décharge mono-filamentaire dans le xénon, P.R.H.E.	40
I-7	Diagramme simplifié des premiers états atomiques du xénon.	45
I-8	Courbe d'énergie potentielle du xénon, inspiré de [Jonin et al., 2002].	49
I-9	Principe de l'absorption multi-photonique à deux photons.	52
II-1	Schéma simplifié du dispositif DBD, avec CFD : Discriminateur à Fraction Constante, PM : Photo-Multiplicateur et HT : Haute-Tension.	61
II-2	Schéma simplifié de la cellule d'analyse.	62
II-3	Schéma simplifié des électrodes.	63
II-4	Circuit électrique simplifié.	65
II-5	Dispositif expérimental pour l'excitation sélective.	67
II-6	Différents niveaux de l'ion néodyme, issue de [Balembois, 2011].	68
II-7	Dispositif du laser à colorant, inspiré des travaux de [Ledru, 2005].	70

II-8	Configuration Czerny-Turner du monochromateur Jarrell Ash.....	74
II-9	Configuration Czerny-Turner du monochromateur Mac Pherson.....	74
II-10	Courbe de réponse du photo-multiplicateur UVL.....	76
II-11	Courbe de réponse du photo-multiplicateur visible-IR.	77
II-12	Diagramme de cause à effet identifiant les principales sources d'incerti- tude relatives à l'estimation des constantes $k_{1,2,3}$	87
II-13	Schéma électrique simplifié de la décharge.	95
III-1	Évolution temporelle de u_{cell} et i_{cell} mesurés sur une période, dans le xénon, à $f \simeq 10$ kHz, $P = 400$ Torr et $d = 2$ mm.....	104
III-2	Agrandissement de u_{cell} et i_{cell} , dans le xénon, à $f \simeq 10$ kHz, $P = 400$ Torr et $d = 2$ mm.	105
III-3	Évolution temporelle de u_{cell} , u_{dis} , u_{die} , i_{cell} , i_{dis} et i_{gap} lors de la décharge, dans le xénon, à $f \simeq 10$ kHz, $P = 400$ Torr et $d = 2$ mm.	106
III-4	Évolution temporelle de i_{cell} , i_{dis} , i_{gap} lors de la décharge, dans le xénon, à $f \simeq 10$ kHz, $P = 400$ Torr et $d = 2$ mm.....	108
III-5	Caractéristique courant-tension dans le xénon, à $f \simeq 10$ kHz, $P = 400$ Torr et $d = 2$ mm.	109
III-6	Influence de la pression sur u_{cell} et i_{cell} , dans le xénon, à $f \simeq 10$ kHz et $d = 2$ mm.....	111
III-7	Influence de la distance sur u_{cell} et i_{cell} , dans le xénon, à $f \simeq 10$ kHz et $P = 400$ Torr.	112
III-8	Évolution de la tension d'amorçage dans le xénon en fonction du produit $p \times d$ et courbe de Paschen, d'après [Kruithof, 1940], [Schönhuber, 1969] et [Bhattacharya, 1976].....	113
III-9	Évolution de la tension d'amorçage en fonction de la pression et de la distance, dans le xénon, à $f \simeq 10$ kHz.	114
III-10	Évolution du courant maximal de décharge en fonction de la pression et de la distance, dans le xénon, à $f \simeq 10$ kHz.	115

III-11	Évolution de la puissance en fonction de la pression et de la distance, dans le xénon, à $f \simeq 10$ kHz.....	116
III-12	Évolution de l'énergie injectée en fonction de la pression et de la distance, dans le xénon, à $f \simeq 10$ kHz.	117
III-13	Évolution de la charge injectée en fonction de la pression et de la distance, dans le xénon, à $f \simeq 10$ kHz.	118
III-14	Spectre dans la gamme des faibles longueurs d'onde, dans le xénon, à $f \simeq 10$ kHz, $P = 400$ Torr, $d = 2$ mm et $\Delta\lambda = 0,2$ nm.	121
III-15	Agrandissement du spectre dans la gamme des faibles longueurs d'onde, dans le xénon, à $f \simeq 10$ kHz, $P = 400$ Torr, $d = 2$ mm et $\Delta\lambda = 0,2$ nm.	122
III-16	Spectre dans la gamme des hautes longueurs d'onde, dans le xénon, à $f \simeq 10$ kHz, $P = 400$ Torr, $d = 2$ mm et $\Delta\lambda = 0,2$ nm.	123
III-17	Agrandissement du spectre dans la gamme des hautes longueurs d'onde, dans le xénon, à $f \simeq 10$ kHz, $P = 400$ Torr, $d = 2$ mm et $\Delta\lambda = 0,2$ nm.	124
III-18	Spectres centrés sur 823 et 828 nm, dans le xénon, à $f \simeq 10$ kHz, $d = 2$ mm et $\Delta\lambda = 0,2$ nm.	126
III-19	Influence de la pression et de la distance sur l'intensité de la raie à 823 nm, dans le xénon, à $f \simeq 10$ kHz.	127
III-20	Influence de la pression et de la distance sur la LTMH de la raie à 823 nm, dans le xénon, à $f \simeq 10$ kHz et $\Delta\lambda = 0,2$ nm.	129
III-21	Flux spectrique absolu entre 445 et 500 nm de la DBD dans le xénon, en régime sinusoïdal, $V_{cc} = 4636$ V, $f = 10$ kHz, $P = 400$ Torr et $d = 2$ mm.	132
III-22	Flux spectrique absolu entre 600 et 960 nm de la DBD dans le xénon, en régime sinusoïdal, $V_{cc} = 4636$ V, $f = 10$ kHz, $P = 400$ Torr et $d = 2$ mm.	132
III-23	Puissances spectrales maximales (W/m) des émissions à 823, 882 et 904 nm, dans le xénon, pour $f = 10$ kHz, à pression variable et $d = 2$ mm.	137

III-24	Densités moyennes ($\times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$) des états $Xe(6p[3/2]_2)$, $Xe(6p[5/2]_3)$ et $Xe(6p[5/2]_2)$, dans le xénon, pour $f = 10 \text{ kHz}$, à pression variable et $d = 2 \text{ mm}$	138
III-25	Déclin de luminescence de l'état $6p[3/2]_2$ à 823 nm , dans le xénon à $f \simeq 10 \text{ kHz}$, $P = 400 \text{ Torr}$, $d = 2 \text{ mm}$ et $\Delta\lambda = 0,6 \text{ nm}$	140
III-26	Déclin de luminescence de l'état $6p[1/2]_0$ à 828 nm , dans le xénon à $f \simeq 10 \text{ kHz}$, $P = 400 \text{ Torr}$, $d = 2 \text{ mm}$ et $\Delta\lambda = 0,6 \text{ nm}$	140
III-27	Évolution temporelle des états $6p$ et $6s$, dans le xénon à $f \simeq 10 \text{ kHz}$, $P = 400 \text{ Torr}$ et $d = 2 \text{ mm}$	141
III-28	Déclin de luminescence, dans le xénon à $f \simeq 10 \text{ kHz}$, $P = 400 \text{ Torr}$ et $d = 2 \text{ mm}$	142
III-29	Évolution temporelle de l'état $7p[3/2]_2$, dans le xénon à $f \simeq 10 \text{ kHz}$, $P = 400 \text{ Torr}$ et $d = 2 \text{ mm}$	143
IV-1	Voies de désexcitation radiative de l'état $6p[1/2]_0$ du xénon étudiés.	148
IV-2	Voies de désexcitation radiative de l'état $6p[3/2]_2$ du xénon étudiés.	148
IV-3	Spectres d'excitation, en fonction de la pression, des états $6p[1/2]_0$ et $6p[3/2]_2$ du xénon, dans l'UVL, $\lambda_{\text{émission}}=172 \text{ nm}$, pas = $0,005 \text{ nm}$	149
IV-4	Spectres d'excitation, en fonction de la pression, des états $6p[1/2]_0$ et $6p[3/2]_2$ du xénon, dans le visible-IR, $\lambda_{\text{émission}}=828 \text{ et } 823 \text{ nm}$, pas = $0,005 \text{ nm}$	149
IV-5	Spectres d'émission UVL du xénon après excitation de l'état $6p[1/2]_0$, à basses pressions, $\Delta\lambda = 1,6 \text{ nm}$ de 5 à 60 Torr et $\Delta\lambda = 5,2 \text{ nm}$ à 1 Torr .152	
IV-6	Spectres d'émission UVL du xénon après excitation de l'état $6p[1/2]_0$, à hautes pressions, $\Delta\lambda = 0,3 \text{ nm}$	153
IV-7	Spectre d'émission UVL du xénon après excitation de l'état $6p[3/2]_2$, à basses pressions, $\Delta\lambda = 1,6 \text{ nm}$ de 5 à 60 Torr et $\Delta\lambda = 5,2 \text{ nm}$ à 1 Torr ..154	
IV-8	Spectre d'émission UVL du xénon après excitation de l'état $6p[3/2]_2$, à hautes pressions, $\Delta\lambda = 0,3 \text{ nm}$	154

IV-9	Spectre d'émission du xénon, dans le visible-IR, à hautes pressions après excitation de l'état $6p[1/2]_0$, $\Delta\lambda = 0,8$ nm.	156
IV-10	Spectre d'émission du xénon, dans le visible-IR, à basses pressions après excitation de l'état $6p[1/2]_0$, $\Delta\lambda = 0,8$ nm.	157
IV-11	Spectre d'émission du xénon, dans le visible-IR, à hautes pressions après excitation de l'état $6p[3/2]_2$, $\Delta\lambda = 0,8$ nm.	158
IV-12	Spectre d'émission du xénon, dans le visible-IR, à basses pressions après excitation de l'état $6p[3/2]_2$, $\Delta\lambda = 0,8$ nm.	158
IV-13	Déclins de luminescence du 1 ^{er} continuum du xénon après excitation sélective des états $6p[1/2]_0$ et $6p[3/2]_2$ à 60 Torr, $\lambda_{\text{émission}} = 152$ nm et $\Delta\lambda = 0,5$ nm.	162
IV-14	Déclins de luminescence du 2 nd continuum du xénon après excitation sélective des états $6p[1/2]_0$ et $6p[3/2]_2$ à 400 Torr, $\lambda_{\text{émission}} = 172$ nm et $\Delta\lambda = 0,3$ nm.	163
IV-15	Variation des fréquences de disparition de l'état $6p[1/2]_0$ du xénon en fonction de la pression, émissions à 152 et 172 nm.	165
IV-16	Variation des fréquences de disparition de l'état $6p[3/2]_2$ du xénon en fonction de la pression, émissions à 152 et 172 nm.	175
IV-17	Déclins de luminescence du xénon, à 828 nm pour l'excitation de l'état $6p[1/2]_0$ et à 823 nm pour celle de l'état $6p[3/2]_2$, $P = 0,5$ Torr et $\Delta\lambda = 0,6$ nm.	179
IV-18	Comparaison des déclins de luminescence du xénon, à 828 et 152 nm après excitation de l'état $6p[1/2]_0$ à 100 Torr.	183
IV-19	Comparaison des déclins de luminescence du xénon, à 823 et 152 nm après excitation de l'état $6p[3/2]_2$ à 100 Torr.	183
IV-20	Comparaison des fréquences de disparition de l'état $6p[1/2]_0$ du xénon en fonction de la pression, émission à 828 nm.	184
IV-21	Comparaison des fréquences de disparition de l'état $6p[3/2]_2$ du xénon en fonction de la pression, émission à 823 nm.	185

IV-22	Spectre d'excitation entre 223,5 et 227,5 nm du xénon, $P = 10$ Torr, $\lambda_{\text{émission}} = 145$ nm, pas = 0,005 nm et $\Delta\lambda_{\text{filtre}} = 18$ nm.	187
IV-23	Spectre d'excitation de l'état $6p'[3/2]_2$ du xénon, centré à 225,3345 nm, $P = 10$ Torr, $\lambda_{\text{émission}} = 145$ nm, pas = 0,005 nm et $\Delta\lambda_{\text{filtre}} = 18$ nm..	187
IV-24	Spectre d'excitation de l'état $6p'[3/2]_2$ du xénon, dans le visible, $P = 10$ Torr, $\Delta\lambda = 1,5$ nm.	188
IV-25	Spectre d'excitation de l'état $6p'[3/2]_2$ du xénon, dans le visible-IR, $P = 10$ Torr, $\Delta\lambda = 0,8$ nm.	189
IV-26	Déclins de luminescence après excitation de l'état $6p'[3/2]_2$ du xénon, à 100 Torr, émission à $\lambda = 152$ nm avec $\Delta\lambda = 0,3$ nm et à $\lambda = 828$ et 823 nm avec $\Delta\lambda = 1,5$ nm.	190
IV-27	Variation des fréquences de disparition de l'état $6p'[3/2]_2$ du xénon en fonction de la pression, émission à 152 nm, $\Delta\lambda = 0,3$ nm.	191
IV-28	Variation des fréquences de disparition de l'état $6p'[3/2]_2$ du xénon en fonction de la pression, émissions à 828 et 823 nm, $\Delta\lambda = 1,5$ nm.	193
V-1	Schéma cinétique simplifié des disparitions collisionnelles dans le xénon.	207
V-2	Schéma cinétique simplifié des disparitions radiatives dans le xénon.	208
V-3	Variations en fonction de l'énergie électronique incidente des sections efficaces d'excitation des états 6s, 6s', 6p, 7p, 5d, 7s, 6p' et d'ionisation du xénon, calculées par Zatsarinny et Bartschat (issu de LXCat).	210
V-4	Variations en fonction du champ électrique réduit des fréquences d'excitation et d'ionisation du xénon, calculées par résolution de l'équation de Boltzmann.	211
V-5	Agrandissement de la figure V-4 (échelle linéaire).	212
V-6	Variations en fonction du champ électrique réduit des fréquences d'excitation des niveaux 6p du xénon, calculées par résolution de l'équation de Boltzmann.	213

V-7	Variations en fonction du champ électrique réduit des pourcentages des fréquences d'excitation des niveaux 6p du xénon, calculées par résolution de l'équation de Boltzmann.	214
V-8	Variations en fonction du champ électrique réduit de de l'énergie moyenne, calculée par résolution de l'équation de Boltzmann.	215
V-9	Excitation de l'état $6p[1/2]_0$ du xénon, visualisation du 2^{nd} continuum (172 nm), P = 400 Torr.	217
V-10	Excitation de l'état $6p[1/2]_0$ du xénon, visualisation du 1^{er} continuum (152 nm), P = 20 Torr.	217
V-11	Excitation de l'état $6p[3/2]_2$ du xénon, visualisation du 2^{nd} continuum (172 nm), P = 400 Torr.	218
V-12	Excitation de l'état $6p[3/2]_2$ du xénon, visualisation du 1^{er} continuum (152 nm), P = 20 Torr.	218
V-13	Évolution des densités d'espèces présentes après excitation de l'état $6p[1/2]_0$ à 400 Torr.....	219
V-14	Évolution des densités d'espèces présentes après excitation de l'état $6p[3/2]_2$ à 400 Torr.....	220
V-15	Modélisation d'une DBD dans le xénon, émission du 2^{nd} continuum (172 nm), P = 300 Torr.	221
V-16	Modélisation d'une DBD dans le xénon, émission à 828 nm, P = 300 Torr.	223
V-17	Modélisation d'une DBD dans le xénon, comparaison des émissions UVL, visible et visible-IR à 300 Torr.....	224
V-18	Évolution temporelle des densités après modélisation d'une DBD dans le xénon, P = 300 Torr.	225
V-19	Évolution en fonction de la pression des densités d'espèces du visible-IR après modélisation d'une DBD dans le xénon.....	226
V-20	Evolution spatio-temporelle de la DBD en régime impulsif, dans le xénon, à 400 Torr, d = 3 mm et $\tau_{imp} = 125$ ns.....	235

VI-21	Courbes de potentiels des états 6p du xénon corrélés aux états $6s'[1/2]_1$, $6s'[1/2]_0$ et 5d ainsi que quelques courbes de l'états $6s[3/2]_2$ et de ses excimères, issu de [Böwering et al., 1986a].	237
VI-22	Courbes de potentiels des états 6p du xénon corrélés aux états $6s'[1/2]_1$ et $6s'[1/2]_0$ ainsi que quelques courbes de l'états $6s[3/2]_2$ et de ses excimères, issu de [Böwering et al., 1986b].	238
VI-23	Schéma de l'énergie de relaxation de l'état $5d[1/2]_1$, issu de [Museum et al., 1994].	239

Glossaire

Acronymes :

DBD	Décharges à barrières diélectriques
LTE	Équilibre thermodynamique
UV	Ultraviolet (de 100 à 400 nm soit de 3,10 à 12,4 eV)
UVL	Ultraviolet Lointain (de 122 à 200 nm soit de 6,20 à 10,16 eV)
IR	Infra-Rouge (de 750 nm à 0,1 mm soit de 1,7 eV à 12,4 meV)
PM	Photo-multiplicateur
TALIF	Two-Photon Absorption Laser Induced Fluorescence
LIF	Laser-Induced Fluorescence
CFD	Discriminateur à fraction constante
HT	Haute tension
LTMH	Largeur totale à mi-hauteur
E	Énergie

Notations :

n	Nombre quantique principal
l	Nombre quantique orbital ou secondaire
S	Nombre quantique moment cinétique total de spin
J	Nombre quantique moment cinétique total

P	Pression (Torr)
d	Distance inter-électrodes (mm)
f	Fréquence de l'alimentation de la DBD (kHz)
λ	Longueur d'onde (nm)
V_a	Tension d'amorçage (V)
t_a	Durée d'amorçage (s)
V_e	Tension d'extinction (V)
t_e	Durée d'extinction (s)
t_{rise}	Temps de montée du courant de décharge (s)
t_{fall}	Temps de descente du courant de décharge (s)
u_{sup}	Tension d'alimentation (V)
i_{sup}	Courant d'alimentation (A)
u_{cell}	Tension aux bornes de la cellule (V)
i_{cell}	Courant aux bornes de la cellule (A)
u_{dis}	Tension de décharge (V)
i_{dis}	Courant de décharge (A)
u_{die}	Tension aux bornes du diélectrique (V)
i_{die}	Courant aux bornes du diélectrique (A)
e_{dis}	Énergie injectée (J)
p_{dis}	Puissance dissipée (W)
q_{dis}	Charge délivrée (C)
E_a/N	Champ électrique réduit à l'allumage (Td)
E_e/N	Champ électrique réduit à l'extinction (Td)
C_{die}	Capacité équivalente aux deux diélectriques (= 1 pF)
C_{gap}	Capacité équivalente à l'espace inter-électrodes (= 0,25 pF)
C_p	Capacité parasite équivalente aux câbles électriques (= 0,1 pF)
C_{cell}	Capacité totale de la cellule (= 0,2 pF)
E/N	Champ électrique réduit
τ_i^{-1}	Fréquence de disparition de l'espèce i (en s)

k_{1i}	Constante de disparition radiative de l'espèce i (en s ⁻¹)
k_{2i}	Constante de disparition collisionnelle à 2 corps de l'espèce i (en Torr ⁻¹ .s ⁻¹)
k_{3i}	Constante de disparition collisionnelle à 3 corps de l'espèce i (en Torr ⁻² .s ⁻¹)

Introduction

Dans l’ultraviolet lointain (UVL), les émissions des gaz rares furent identifiées en 1955 par [Tanaka, 1955]. Celles-ci, aussi bien issues de décharges que d’excitations sélectives, ont fait l’objet de nombreuses recherches. Dans les années 80, la mise au point de lasers à excimères ainsi que les perspectives d’applications des lampes à excimères ont donné un nouvel envol à ce type de recherches. Actuellement les lampes à excimères dans les gaz rares sont très prisées du fait de leur excellent rendement et de l’intensité de leurs émissions dans une bande UV étroite à basse température, [Eliasson and Kogelschatz, 1991]. Ces lampes ont des domaines d’application variés : dépôts de matériaux, traitements de surfaces, destruction de polluants ou encore décontamination... Les décharges à barrières diélectriques dans les gaz rares, et notamment celles fonctionnant à pression proche de la pression atmosphérique, sont très utilisées dans l’industrie pour la réalisation du rayonnement ultraviolet des lampes à excimères ; à de telles pressions, ces décharges sont filamenteuses.

A l’heure actuelle, le plasma biomédical est un sujet de recherche interdisciplinaire émergent avec notamment l’utilisation de jets de plasma issus de décharges à barrières diélectriques (DBD) [Yousfi et al., 2013] pour la cicatrisation, la coagulation du sang et même pour l’inactivation de cellules cancéreuses [Morfill et al., 2009] et [Lloyd et al., 2010]. Les résultats et conclusions de ces travaux sont spécifiques de la source de plasma utilisée (type de décharge, de gaz...) ; l’optimisation des DBDs dans le xénon est donc importante. Dans les gaz rares, la caractérisation des DBD a été essentiellement effectuée en régime multi-filamenteux [K. Stockwald, 1995] et [Mildren and Carman, 2001]. Il aura fallu attendre [Liu and Neiger, 2003] ainsi que [Carman and Mildren, 2003] pour observer le régime filamenteux et homogène dans le xénon. Seuls [Adler and Müller, 2000] ont étudié une micro-décharge isolée dans les gaz rares. Concernant le type d’alimentation, pour de nombreux auteurs, le régime impulsionnel permet d’optimiser l’injection d’énergie ([Adler and Müller, 2000], [Carman and Mildren, 2003] et [Vollkommer and Hitzschke, 1998] et donc d’obtenir une meilleure efficacité de l’excitation.

C’est dans ce cadre et dans la continuité des travaux du laboratoire sur la luminescence UVL dans les gaz rares que se situe cette étude. Dans les années 80, l’excitation

sélective des gaz rares était effectuée à l'aide de particules alpha [Millet, 1979], [Montagné, 1979], [Dijols, 1980], [Pons-Germain, 1978]... La variété des espèces initialement créées compliquait l'interprétation des résultats. Pour y remédier, [Salamero, 1984] développa alors une excitation sélective par absorption multi-photonique au sein de l'équipe. Ses travaux s'intéressèrent essentiellement au xénon et plus particulièrement les états métastable $Xe(6s[3/2]_2)$ et résonnant $Xe(6s[3/2]_1)$ (de plus faible énergie). Par la suite, [Berejny, 1993], [Marchal, 1996], [Gardou, 1998] et [Ledru, 2005] étudièrent les excitations et ionisations multi-photoniques des mélanges krypton-xénon.

Parallèlement, une étude des excimères de gaz rares dans des conditions réelles de fonctionnement des décharges à barrières diélectriques a débuté au sein de l'équipe. Grâce aux travaux de [Merbahi, 2004], un dispositif expérimental permettant l'obtention d'une micro-décharge mono-filamentaire, en régime sinusoïdal, a été mis en place. L'originalité de ce travail réside dans la comparaison des résultats obtenus dans l'argon et dans le xénon par plusieurs moyens de diagnostic (études électrique, spectroscopique, temporelle, spatio-temporelle...). Dans le xénon pur, premier et second continua (respectivement $\lambda = 152$ et 172 nm) ont été observés ; deux constantes de temps ont pu être déterminées, correspondant à la formation des excimères via l'état résonant $Xe(6s[3/2]_1)$ (appelé encore $Xe(^3P_1)$), ou par l'intermédiaire de l'état métastable $Xe(6s[3/2]_2)$ (nommé aussi $Xe(^3P_2)$). A partir de la luminescence du second continuum, la durée de vie radiative de l'excimère $Xe_2[1_u(^3P_2)]_h$ ainsi que la constante de formation par collision à trois corps ont été obtenues. Deux phases sont apparues durant la décharge. Une phase brève (100 ns) au terme de laquelle l'excitation initiale des états atomiques précurseurs des excimères se produit. Au delà, le déclin de luminescence est exponentiel ; l'excitation électronique est alors achevée, les collisions entre espèces excitées sont peu fréquentes tout comme les collisions des états excités avec des électrons [Merbahi, 2004].

Le présent travail fait suite à cette dynamique. Au départ, nous souhaitons identifier expérimentalement les termes sources de production des états $Xe(6s[3/2]_1)$ et $Xe(6s[3/2]_2)$ ainsi que les voies de peuplement de ces derniers au sein d'une micro-décharge mono-filamentaire à barrières diélectriques (DBD). Pour ce faire, nous avons étudié les émissions présentes dans le visible-IR, puisqu'issues des états 6p et autres

états de plus haute énergie. La tâche s'avérant compliquée du fait de la rapidité de désexcitation des états précurseurs des états 6s (définis précédemment) devant la phase d'excitation, nous nous sommes tournés vers un autre moyen de diagnostic : l'excitation sélective, multi-photonique à laser pulsé (TALIF). L'avantage de cette technique, en plus d'être disponible au sein de l'équipe, est qu'elle permet d'exciter sélectivement chacun des états souhaités, tout en diminuant la durée de la phase d'excitation. Par la suite, nous avons cherché à coupler l'ensemble des résultats obtenus par DBD et par excitation multi-photonique à d'autres issus de modélisation. Pour cela, nous avons eu recours à un modèle cinétique 0-D, développé par l'équipe, afin de conforter nos résultats.

Le chapitre I, intitulé *Généralités*, a pour but d'introduire les notions fondamentales concernant les décharges à barrières diélectriques ainsi que l'excitation sélective par laser pulsé. Dans un second temps, nous ferons un état de l'art des différents travaux réalisés au sein de l'équipe sur ces deux thématiques.

A travers le chapitre II, *Matériels et méthodes*, une description des bancs expérimentaux (bancs DBD et d'excitation multi-photonique, monochromateur, photomultiplicateurs, spectromètre, matériel de détection...) est d'abord réalisée. Puis nous présenterons les méthodes d'analyse de la luminescence, de traitement des données et d'estimation des incertitudes de mesures.

L'étude de l'excitation par DBD mono-filamentaire sous alimentation sinusoïdale sera réalisée au sein du chapitre III. Dans un premier temps nous ferons une analyse électrique de notre banc d'expérimentation dans le but de vérifier que les modifications (telles que l'ajout d'une colonne Z axiale permettant un déplacement millimétrique des électrodes) apportées sur celui-ci ne perturbent pas les résultats. Puis nous aurons recours à une étude spectroscopique au sein de la DBD dans le xénon, sous régime sinusoïdal.

Afin de mieux comprendre les mécanismes de production des émissions visible-IR et UVL, présentes dans la DBD, nous travaillerons sur une excitation sélective par laser pulsé ; il s'agit du sujet du chapitre IV, nommé *Étude de l'excitation sélective par laser pulsé*. L'analyse cinétique de la fluorescence induite par laser nous permettra

de déterminer plus précisément les constantes de réaction de désexcitation des états $6p[1/2]_0$, $6p[3/2]_2$ et $6p'[3/2]_2$, accessibles par absorption de deux photons.

Enfin, le chapitre V, *Modélisation des phénomènes*, est une ébauche d'analyse numérique des voies de désexcitation des états de haute énergie du xénon. Ce chapitre a pour but de mieux appréhender les phénomènes expérimentaux observés à la fois dans les décharges à barrières diélectriques mais aussi après excitation multi-photonique par laser pulsé.

Par le couplage de la modélisation aux différents résultats expérimentaux issus des excitations par DBD et multi-photonique, nous avons pu compléter le schéma cinétique proposé par [Merbahi, 2004] dans le xénon.

Chapitre I

Généralités

Le terme plasma a été introduit en 1928 par le physicien américain Irving Langmuir (1881–1957) pour désigner, dans les tubes à décharges, certaines régions équipotentiellles contenant un gaz ionisé électriquement neutre, [Delcroix and Bers, 1966]. Par la suite, les propriétés uniques des plasmas ont amené les scientifiques à nommer celui-ci le quatrième état de la matière, faisant suite aux trois états classiques : solide, liquide et gaz.

Au sein de notre équipe (Plasmas Réactifs Hors Équilibre, P.R.H.E.), des plasmas hors équilibre thermodynamique sont entre autres générés à l’aide de décharges à barrières diélectriques (DBD) à des pressions proches de la pression atmosphérique. Le choix de ce mode d’excitation tient aux nombreux avantages que présentent les DBD vis-à-vis des décharges d’arc plus classiques. Plus particulièrement nous avons étudié les DBD dans un gaz rare pur : le xénon, puisqu’il s’agit du gaz le plus utilisé dans les lampes à excimères.

Ce chapitre *Généralités* a pour but d’introduire notre travail en présentant dans un premier temps les décharges électriques avant de s’intéresser au cas particulier des DBD dans le xénon. Par la suite nous nous plongerons dans un autre mode d’excitation, lui aussi présent au sein de l’équipe : l’excitation sélective par laser pulsé. Enfin nous feront un point bref sur les différents travaux menés au sein de l’équipe sur les DBD et excitation par laser, le tout dans le xénon.

I.1 Les décharges électriques

Un plasma est un ensemble d'électrons, de radicaux libres, d'ions positifs et négatifs, de photons de diverses énergies allant de l'ultraviolet ($\lambda \simeq 10$ nm, $E \simeq 124$ eV) à l'infrarouge ($\lambda \simeq 0,1$ mm, $E \simeq 12,4$ meV), de molécules et d'atomes libres aussi bien neutres qu'excités, dans le but de conserver une neutralité électrique globale (figure I-1).

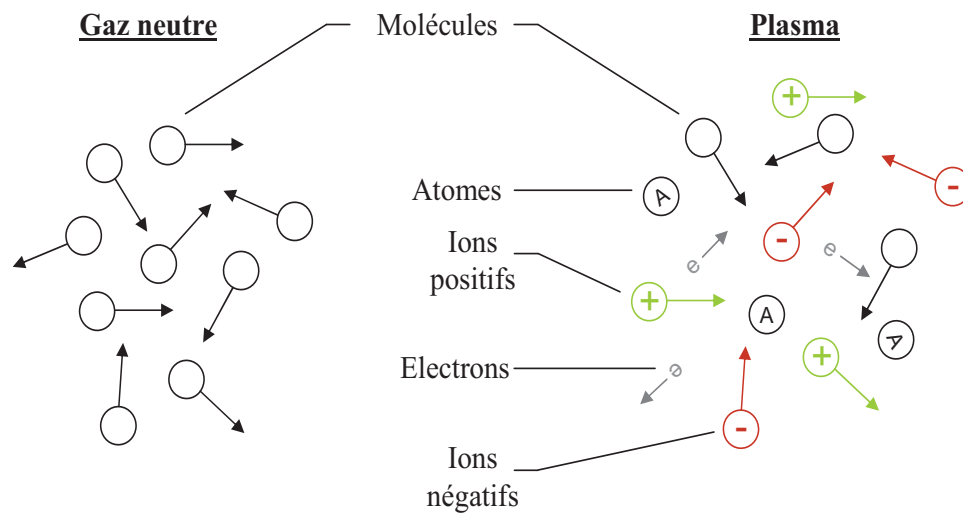


Figure I-1: Schéma caractérisant la différence entre gaz neutre et plasma, inspiré des travaux de [Allégraud, 2008].

Dans un plasma, chaque particule chargée interagit simultanément avec les autres grâce au long rayon d'action de la force électrique entre particules chargées : il s'agit de la force coulombienne. De ces interactions naît un comportement collectif spécifique aux plasmas, tout en leur procurant des propriétés uniques. En effet, dans un gaz neutre, la dynamique globale du fluide est régie par les nombreuses collisions entre particules neutres. On ne s'écarte pratiquement pas de l'équilibre. Dans un plasma, les interactions qui interviennent entre particules sont électromagnétiques. A la différence des interactions intervenant entre particules neutres, celles-ci sont à longue portée. Une particule donnée peut être sensible à un voisin très proche mais aussi à toutes les autres via les champs électromagnétiques qu'elles créent.

A l'état naturel, les plasmas sont partout dans l'univers : vent solaire, aurores boréales... Au niveau de l'ionosphère, ils sont partiellement ionisés ; plus loin de nous

dans l'univers, la température étant plus élevée, l'ionisation est totale. Les plasmas artificiels sont, quant à eux, généralement faiblement ionisés. Étant donné leur faible densité, leurs propriétés physiques sont analogues à celles des gaz neutres : grande compressibilité, énergie interne et pression liées à la température absolue, écoulements, ondes acoustiques, etc... tandis que leurs propriétés électromagnétiques sont différentes de celles des gaz neutres puisque dues à la présence d'électrons libres : conductivité électrique, indice de réfraction, etc...

Pour produire un plasma en laboratoire, l'ionisation des atomes ou molécules est requise. Celle-ci se produit lorsqu'un atome ou une molécule gagne assez d'énergie d'une source extérieure d'excitation ou via une collision avec une autre particule. Les charges libres présentes naturellement dans le gaz (quelques ions et électrons) vont être accélérées par le champ électrique créant, par collisions, de nouvelles particules chargées. Une avalanche de particules est générée, un état plasmatique se développe.

Il est possible de diviser les plasmas en deux catégories. La première concerne les plasmas Ω thermiques Ω ou dits en équilibre thermodynamique local (LTE). Ils sont caractérisés par une densité d'énergie élevée et une température égale pour toutes les espèces (ions, électrons, neutres). Dans ce type de plasmas, les ions sont considérés comme Ω chauds Ω et sont donc plus réactifs. La deuxième catégorie de plasmas porte le nom de plasmas Ω froids Ω et appartient aux plasmas hors équilibre thermodynamique. L'énergie des électrons est très supérieure à celle des ions, dits dans ce cas Ω froids Ω . Cette dénomination plasmas Ω froids Ω / Ω chauds Ω fait référence à l'énergie des ions, atomes, molécules puisqu'en physique des plasmas l'énergie cinétique des électrons et des ions se mesure via leurs températures. Tout au long de ce travail, nous ne nous intéresserons qu'aux plasmas Ω froids Ω ou hors équilibre.

I.1.1 Les décharges électriques dans les gaz

Au XIX^e siècle, les expériences sur les décharges électriques dans les gaz ont conduit à la découverte de l'électron et des rayons X. Le principe d'une décharge électrique est simple, une tension est appliquée entre deux électrodes placées dans un

gaz. L'ionisation du gaz et le passage du courant ont lieu dès que la différence de potentiel est suffisante. Toute décharge électrique s'établissant dans un espace gazeux soumis à un potentiel, nécessite la présence de charges libres dans le milieu : ce sont les électrons germes, présents naturellement dans le gaz. Ceux-ci gagneront de l'énergie sous l'action du champ électrique. Ils entreront en collision avec les molécules et / ou atomes de gaz et perdront de l'énergie du fait des collisions inélastiques : excitations, dissociation et ionisation. Chacun de ces phénomènes permet la formation d'un nouvel électron qui sera accéléré à son tour avant de nouvelles collisions. La répétition de ce processus entraîne une croissance exponentielle du nombre d'électrons et d'ions positifs. C'est le principe des avalanches électroniques dans les décharges électriques dans les gaz.

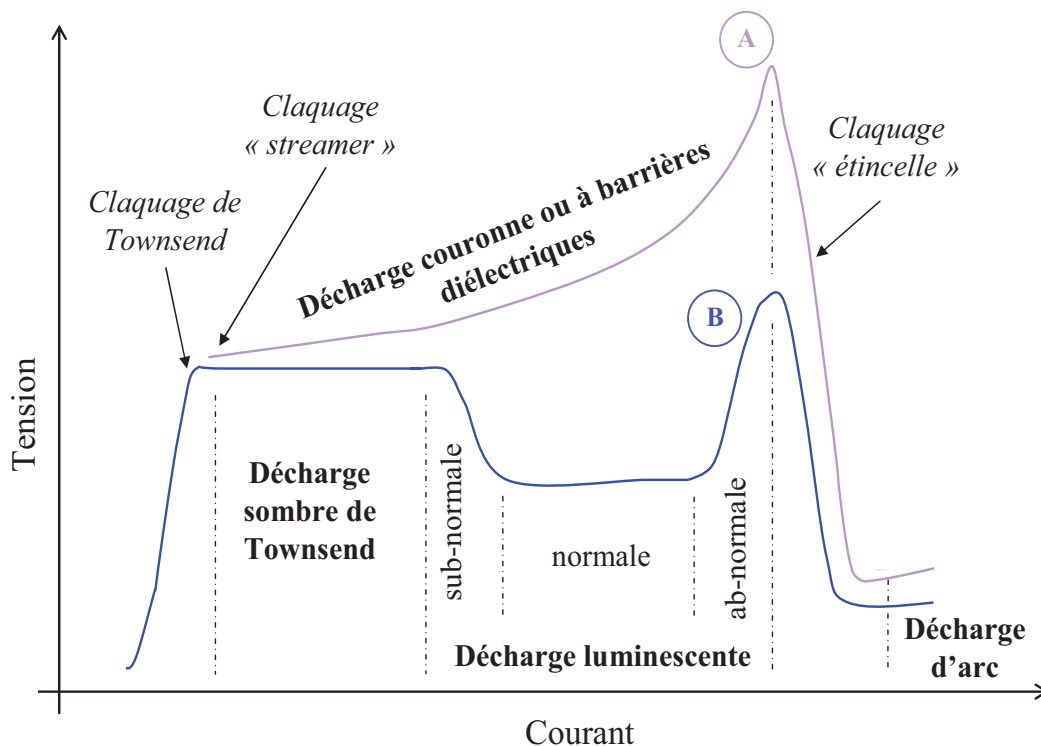


Figure I-2: Caractéristiques courant-tension de différents types de décharges dans les gaz, inspiré de [Sublet, 2007].

En fonction de la pression du gaz, de la distance inter-électrodes, du matériau et de la forme des électrodes, nous pouvons distinguer différents types de décharges. La

figure I-2 les représente en fonction de leurs caractéristiques courant-tension. La courbe supérieure (A), en violet, correspond aux décharges observées à haute pression c'est-à-dire autour de la pression atmosphérique. Ce sont les décharges couronnes et à barrières diélectriques. Ces décharges sont rencontrées généralement à pression atmosphérique, pour un courant faible ($\sim \text{mA}$) et se développe localement sous un champ électrique non uniforme. C'est ce type de décharges qui nous intéresse, et plus particulièrement la décharge à barrières diélectriques.

La courbe inférieure (B), en bleu, est représentative des basses pressions. Trois types de décharges sont possibles dans ce cas :

- la décharge sombre de Townsend obtenue pour un courant très faible, de l'ordre de 10^{-8} A ,
- la décharge luminescente atteinte lors de faibles courants ($\sim 10^{-2} \text{ A}$) et une tension moyenne ($\sim 1 \text{ kV}$). Le plasma est faiblement ionisé et hors équilibre et les électrons émis par impact ionique à la cathode,
- la décharge d'arc caractérisée par un fort courant ($> \text{qqs A}$), une faible tension ($< \text{kV}$) et une émission lumineuse très intense. A la différence de la décharge luminescente, les électrons sont émis par un procédé thermo-ionique dû au chauffage de la cathode.

L'amorçage est défini comme le seuil de tension à partir duquel la décharge sera auto-entretenu. Il en existe trois types : le claquage de Townsend (entraînant une décharge Townsend ou luminescente), de type $\Omega\text{streamer}\Omega$ (à l'origine des décharges filamenteuses et couronnes) ou de type $\Omega\text{étincelle}\Omega$ (avant les décharges d'arc). Quel que soit le type de claquage à l'origine de la décharge, le *processus primaire* est une avalanche électronique.

La distinction entre claquage de Townsend et claquage $\Omega\text{streamer}\Omega$ provient des différents *processus secondaires*, issus de l'avalanche primaire, qui vont gouverner la décharge. Les paragraphes suivants expliquent comment se développe une décharge électrique, le premier concernant les phénomènes basses pressions, le second ceux obtenus à pression atmosphérique.

I.1.1.1 Décharges hors équilibre à basses pressions

Afin d'expliquer la formation des décharges à basses pressions, un important travail expérimental a été réalisé par [Loeb, 1965],[Raether, 1964]. Ces travaux se situent dans la continuité de ceux de Townsend. Il a été alors possible de mettre en évidence trois types de phénomènes au cours des décharges : les avalanches, les avalanches successives et les ondes d'ionisation appelées également streamer. Nous allons rapidement expliquer ces trois mécanismes.

Les avalanches

Il s'agit du même phénomène que celui mis en évidence par Townsend dans les décharges basse pression. Une avalanche se déclenche dans un gaz lorsqu'un champ électrique suffisamment intense est appliqué. C'est le processus primaire à l'origine du claquage. Le développement d'un électron germe a lieu grâce à l'ionisation par impact d'électrons et à la diffusion radiale du nuage électronique en cours de formation. La croissance de l'avalanche sera limitée par les réactions d'attachement ou de recombinaison dans le gaz. Au cours de son développement, une avalanche est caractérisée par le diamètre en tête d'avalanche et le nombre d'ions qu'elle contient. La durée de vie de l'avalanche est conditionnée par les valeurs relatives des coefficients d'attachement et d'ionisation, dépendant eux-mêmes fortement du champ électrique réduit (c'est-à-dire le champ électrique par unité de densité de particules du gaz) et du type de gaz. L'initiation et le développement d'une avalanche constitue l'étape première du mécanisme de claquage.

Les avalanches successives

Le claquage a lieu grâce à un champ électrique intense, issu du passage de plusieurs avalanches successives. Lors du développement des avalanches, les ions produits restent quasiment immobiles dans l'espace inter-électrodes alors que les électrons dérivent rapidement jusqu'à l'anode. Ce mécanisme d'avalanches successives nécessite l'application d'un champ relativement important dans l'espace inter-électrodes et entraîne une grande différence de mobilité (dûe à la masse) entre électrons et ions. Une fois la décharge

amorcée, une onde d'ionisation se crée.

Les ondes d'ionisation ou streamer

Le streamer est une onde d'ionisation créée par des processus collectifs microscopiques, tels que les collisions ionisantes entre électrons, molécules et molécules chargées. Le champ appliqué dans l'espace inter-électrodes permet aux électrons germes d'acquérir de l'énergie et créer des avalanches électroniques. Dès que la densité de paire électron-ion sera suffisante, le champ appliqué sera modifié. Ainsi il se formera une zone à chaque extrémité de l'avalanche où le champ appliqué deviendra moins important que le champ électrique induit. La différence de mobilité entre électrons et ions va induire une charge d'espace qui grandit au fur et à mesure du développement de l'avalanche. Sous l'effet de ce champ de charge d'espace, il va se propager une onde d'ionisation ou streamer. Un apport d'électrons se dirigeant de la zone cathodique vers la tête du streamer est nécessaire [Hassouni et al., 2004] pour que le streamer puisse se propager vers la cathode ; on parle alors de streamer positif. Ces électrons issus d'effets photo-électriques ou photo-ionisations sur la cathode vont produire des avalanches secondaires qui se dirigeront vers la tête du streamer. En effet, les électrons nouvellement créés vont neutraliser la charge d'espace positive due à l'avalanche primaire et laisser derrière eux une nouvelle charge d'espace positive plus près de la cathode. On dit que ces avalanches sont drainées vers la zone de charge d'espace positive et laisse derrière elle une Ω rainée Ω positive. Lorsque le streamer atteint la cathode, le filament finit par court-circuiter l'espace gazeux puisque les électrodes se trouvent en contact électrostatique à travers le streamer : il s'agit d'une micro-décharge. L'essentiel de la variation de potentiel entre les deux électrodes se situe au point de contact entre micro-décharge et cathode. A cet endroit, le champ électrique devient intense entraînant une ionisation importante à l'origine de l'extraction d'un important flux d'électrons de la cathode. Une nouvelle ionisation va alors se propager de la cathode vers l'anode pour équilibrer le potentiel entre électrodes. Cette onde va transformer la micro-décharge en une décharge luminescence transitoire où auront lieu des phénomènes d'ionisation supplémentaires. Il en résulte une augmentation de la densité d'électrons et un échauffement du gaz qui amplifient le phénomène d'ionisation

puisque le gaz devient plus réactif. Il se forme alors un arc électrique.

I.1.1.2 Décharges hors équilibre à pression atmosphérique ou hautes pressions

Il s'agit du type de décharges qui nous intéresse. Elles sont bien plus difficiles à obtenir. Il existe deux catégories de décharges lorsque la pression est située autour de la pression atmosphérique : les décharges couronnes et les décharges à barrières diélectriques.

Décharges couronnes

Les décharges couronnes, encore appelées « décharges à effet corona » sont faiblement lumineuses. Leur caractéristique principale est la présence d'une zone de champ intense proche d'une ou des deux électrodes où les charges sont créées et d'une zone de dérive où les charges se déplacent. Généralement, ces décharges ont lieu entre une électrode de faible rayon de courbure (par exemple une pointe à laquelle est appliqué un haut potentiel électrique) et une autre électrode de rayon de courbure important (telle une plaque métallique reliée à la masse). Le fait d'utiliser une pointe permet que le champ électrique à proximité soit suffisamment important pour permettre l'ionisation des espèces. De plus, la dissymétrie des électrodes conduit à un champ électrique inhomogène dans l'espace inter-électrodes. L'électrode plane est dite passive et sert, quant à elle, à collecter les charges. Nous ne nous attarderons pas sur leur mode de fonctionnement.

Décharges à barrières diélectriques

Les décharges à barrières diélectriques ou DBD sont les décharges sur lesquels nous allons travailler. Un problème majeur apparaît lorsqu'à pression atmosphérique la tension devient trop importante ; en effet, dans ce cas il y a formation de nombreuses charges d'espaces pouvant conduire à des mécanismes d'arcs. L'augmentation du courant entre deux électrodes métalliques entraîne généralement le passage vers un régime d'arc, synonyme de « plasma en équilibre thermodynamique » et de détérioration des électrodes

et du diélectrique les recouvrant. La présence d'un diélectrique entre les électrodes peut être considérée comme une capacité en série avec le gaz. Suite à l'application d'une tension sur les électrodes, le claquage du gaz induit une accumulation de charges sur la surface du diélectrique. Cette accumulation de charges sur le diélectrique au fur et à mesure du développement de la décharge entraîne l'apparition d'un champ électrique de charge d'espace s'opposant au champ électrique appliqué, conduisant à l'extinction de la décharge. Le rôle du diélectrique est donc de limiter la charge afin d'éviter la formation d'un arc lorsque le champ électrique est fort et de favoriser également une répartition uniforme des micro-décharges sur toute la surface. En contre partie, cela impose d'utiliser une excitation électrique alternative afin d'éviter que l'accumulation excessive de charges électriques à la surface du diélectrique ne neutralise la décharge.

La décharge à barrière diélectrique dite aussi Ωdécharge silencieuseΩ permet de générer un plasma hors-équilibre thermodynamique à des pressions proches de la pression atmosphérique. Lorsqu'une tension suffisamment élevée est appliquée entre les électrodes, le claquage du gaz conduit à la formation d'un canal conducteur ou micro-décharge. La cellule de décharge peut être assimilée à un condensateur. Le diélectrique en vis-à-vis de la décharge joue le rôle d'isolant du condensateur alors que ses armatures sont représentées par la décharge d'un côté et l'électrode de l'autre. Le passage du courant entraîne une accumulation de charges à la surface du diélectrique face au canal de décharge. Cela se traduit par une augmentation de la tension aux bornes du diélectrique. Au fur et à mesure du développement de la décharge, si l'augmentation de la tension aux bornes du diélectrique est plus rapide que celle de la tension appliquée sur la cellule de décharge, il se produit une chute de tension aux bornes du gaz. Il s'en suit alors l'extinction de la micro-décharge bien avant que celle-ci n'ait atteint un degré d'ionisation suffisant pour transiter en régime d'arc. Puis en augmentant la tension appliquée, de nouvelles micro-décharges s'initient à des positions différentes le long du diélectrique. Ceci n'est possible que grâce à la présence de charges résiduelles sur le diélectrique qui diminuent le champ électrique appliqué sur le gaz aux positions où des micro-décharges ont déjà eu lieu.

Il existe trois types de décharges à barrières diélectriques : filamentaire, homogène

et multi-pics. Ces différents régimes de décharge se distinguent par leurs caractéristiques électriques.

Le régime filamentaire

Nous avons vu précédemment que le mécanisme de rupture d'un gaz dépend du produit *pression* \times *distance inter – électrodes* (P.d) ; pour des valeurs du produit P.d élevées, nous obtenons le régime filamentaire, [Raizer, 1997]. Il se caractérise par une multitude de décharges ou micro-filaments initiés par un claquage de type streamers. Ces décharges sont de courte durée (quelques nano-secondes) dans l'espace inter-électrodes, distribuées de façon aléatoire et se développent indépendamment les unes des autres. Il résulte de chaque micro-décharge une impulsion de courant de très courte durée, dont la distribution est non reproductible d'une décharge à l'autre. On dit que ce type de décharges est fortement non-homogène. Ainsi l'oscillogramme du courant sera constitué d'une multitude d'impulsions du fait de l'indépendance du développement de ces micro-décharges.

Le régime diffus

Lorsque le produit P.d est faible et donc que la distance inter-électrodes est petite, il est possible d'obtenir une décharge homogène à pression atmosphérique. Il existe deux familles de décharges dites homogènes suivant le type de claquage : le régime luminescent et le régime homogène par couplage de streamers. Leur homogénéité spatiale est semblable mais les mécanismes physiques responsables de leur propagation sont différents.

Les décharges par couplage de streamers sont formées à partir du couplage d'avalanches. De nombreuses micro-décharges réparties de manière aléatoire à la surface des électrodes vont avoir lieu. Si le nombre d'électrons germes est élevé, un nombre important de filaments va se développer. Du fait de leur grande proximité, les avalanches vont se chevaucher, donnant l'impression d'une avalanche initiale unique de grand rayon, [Palmer, 1974].

La décharge luminescente est caractérisée par une seule impulsion de courant par

semi-période, d'une durée de quelques micro-secondes, c'est-à-dire moins étendue que pour la décharge par couplage de streamers. Cette caractéristique, typique de ce type de décharges, suggère un développement unique de la décharge dans tout l'espace inter-électrodes.

Le régime multi-pics

Ce régime se caractérise par la multiplication des décharges au sein même d'une demi-période. Contrairement au régime filamentaire, ce phénomène est tout à fait reproductible d'une demi-période à l'autre. De plus, la durée des multi-pics est relativement longue par rapport au régime filamentaire. L'intensité du courant semble être du même ordre de grandeur qu'en régime diffus. Ce régime, observé pour la première fois par [Bartnikas, 1968] est une dégénérescence du régime homogène lorsque la tension appliquée au gaz est augmentée ou que des impuretés sont ajoutées au gaz, [Brandenburg et al., 2005], [Radzig and Sminov, 1985].

Les différentes décharges électriques possible dans les gaz ayant été présentées, nous allons désormais étudier avec plus de précision les décharges à barrières diélectriques puisqu'il s'agit des décharges sur lesquelles porteront nos travaux.

I.1.2 Les décharges à barrières diélectriques

Nous avons écrit que les décharges à barrières diélectriques sont obtenues lorsque la pression est située aux alentours de la pression atmosphérique. Cependant, les caractéristiques des décharges dépendent de nombreux paramètres comme la nature du champ électrique, la nature et la pression du gaz ou même les distances inter-électrodes [Schönhuber, 1969]. Dans cette partie nous allons rappeler la loi de Paschen avant de définir le fonctionnement des décharges à barrières diélectriques.

I.1.2.1 Loi de Paschen

Selon la loi de Paschen, il est clairement admis que la tension à partir de laquelle la décharge intervient dépend essentiellement du produit de la pression par la distance

entre les électrodes (P.d), et ce en présence d'un champ électrique uniforme entre les électrodes. La figure I-3 représente l'évolution graphique du potentiel de décharge en fonction du produit P.d. et ce pour différents gaz.

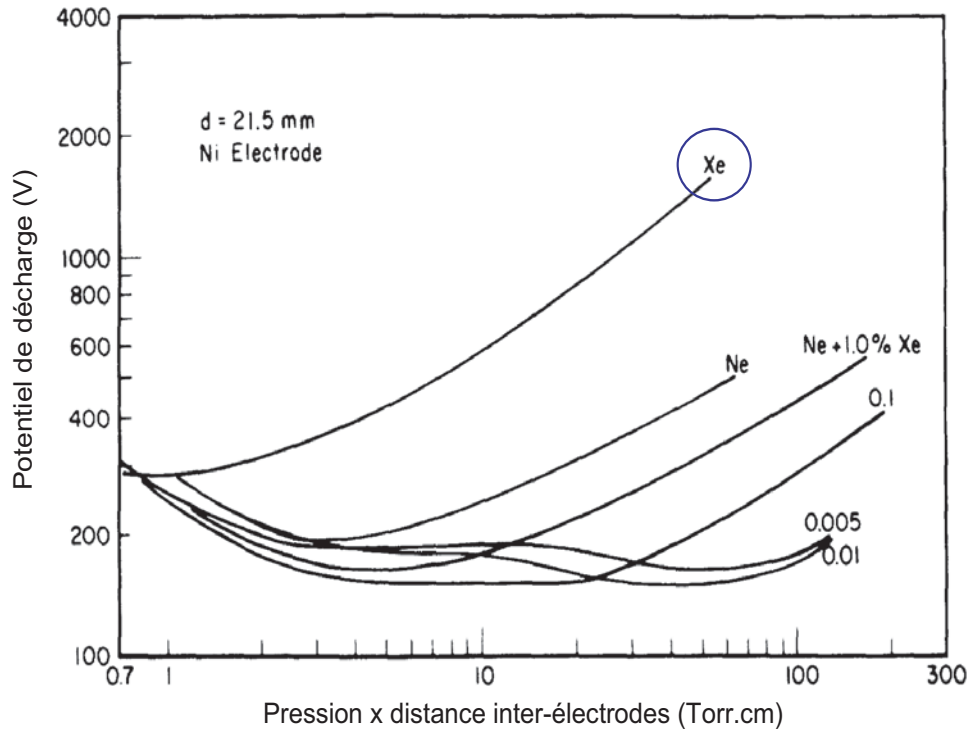


Figure I-3: Représentation des courbes de Paschen pour le néon, le xénon et des mélanges néon-xénon, issue des travaux de Bhattacharya, [Bhattacharya, 1976].

Il est évident, que plus la pression du gaz et/ou la distance inter-électrodes croissent, plus la tension de claquage sera importante. Dans ce cas là, il sera nécessaire d'augmenter la différence de potentiels (d.d.p.) appliquée aux bornes des électrodes pour observer la décharge, tout en s'assurant que le régime d'arc n'est pas atteint. Pour cela, nous utiliserons des électrodes recouvertes de diélectrique.

I.1.2.2 Fonctionnement détaillé des DBD

Dans un gaz neutre, les radiations cosmiques vont produire des électrons libres, avec un taux de 1 électron par cm^3 et par seconde, [Allégraud, 2008]. L'application d'une différence de potentiel ou d'un champ électrique appliqué \vec{E}_0 entre les deux électrodes

recouvertes de diélectrique, va permettre d'accélérer les électrons libres environnants : l'amorçage a lieu. Lorsque les premiers électrons ont acquis suffisamment d'énergie, ils ionisent les molécules de gaz ce qui va produire de nouveaux électrons : l'avalanche électronique primaire se produit. Les électrons ainsi créés sont fortement accélérés par le champ électrique. Ils laissent derrière eux les ions positifs bien trop lourds pour pouvoir suffisamment se mouvoir, [Allégraud, 2008]. Une avalanche intense se forme alors et croît très rapidement de la cathode vers l'anode. Les charges d'espace forment une sorte de dipôle au sein même de l'avalanche, avec les électrons en tête et les ions positifs en queue d'avalanche. Cette séparation des charges engendre la création d'une charge d'espace, considérée comme un dipôle capable de distordre localement le champ appliqué. Il y a création d'une onde d'ionisation, la décharge est auto-entretenu. Tout ceci est résumé sur les figures I-4 et I-5.

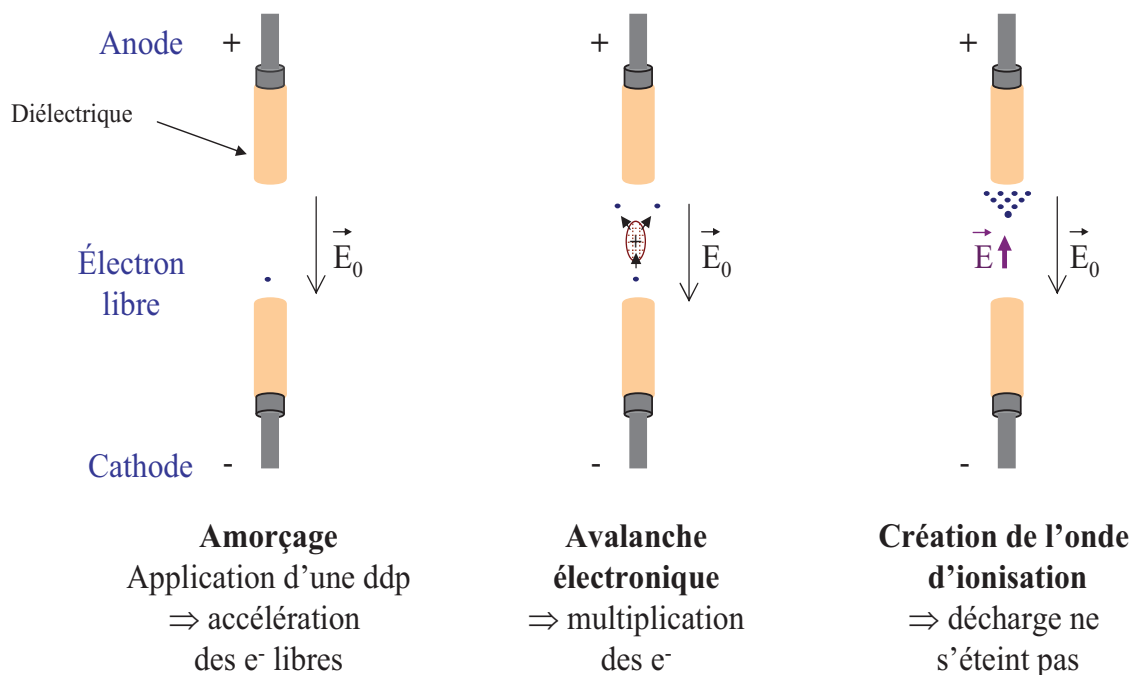


Figure I-4: Principe de fonctionnement de la DBD, inspiré [Allégraud, 2008].

Il est aisé de constater que ce dipôle génère son propre champ électrique \vec{E} qui s'oppose au champ appliqué dans la zone entre les parties positives et négatives du dipôle. La croissance rapide de l'avalanche et son amplification lui permettent d'atteindre

une taille telle que le champ de ces charges d'espace va devenir aussi important que le champ appliqué. Dès lors, le nombre d'électrons atteint son seuil critique. Lorsque l'avalanche atteint l'anode, il ne reste plus que des charges d'espace positives de la queue de l'avalanche dans l'espace inter-électrodes, [Sublet, 2007]. Pour que l'avalanche primaire se transforme en Ω streamer Ω , il lui faut acquérir une amplification suffisante, c'est-à-dire que le champ de charge d'espace atteigne la valeur du champ appliqué. Cette condition est atteinte lorsque l'avalanche primaire a généré 10^8 électrons. Il s'agit du « critère de Meek », [Meek and Craggs, 1953].

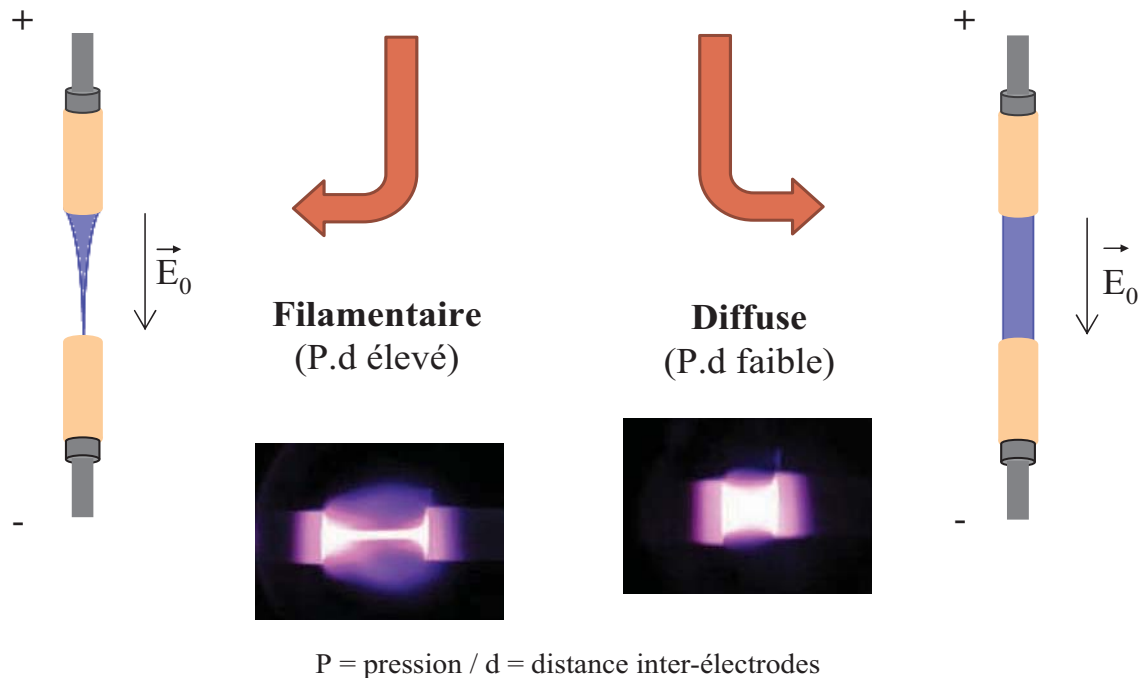


Figure I-5: Deux principaux types de décharges en DBD, inspiré de [Allégraud, 2008].

Lorsque l'avalanche primaire rejoint l'anode, c'est-à-dire quand son amplification est maximum et que la zone faiblement ionisée se crée, une décharge va apparaître de l'anode vers la cathode par l'intermédiaire d'avalanches dites secondaires. Deux types de décharges peuvent se créer, elles se distinguent par leurs caractéristiques électriques. La première catégorie est la décharge diffuse ou homogène qui est caractérisée par un produit P.d faible. Ici la décharge se développe uniformément sur toute la surface définie par les électrodes. La seconde est la décharge dite filamentaire dont le produit P.d est élevé.

Une décharge filamentaire consiste en la création d'une multitude de micro-décharges localisées et indépendantes les unes des autres, aussi appelées streamers. Ces décharges sont initiées, tout comme les décharges diffuses, par une avalanche électronique primaire. Mais du fait du fort champ perçu par les électrons, ils subissent une accélération bien plus importante et donc une plus forte ionisation.

Dans notre étude, nous nous intéresserons aux décharges filamentaires puisqu'elles se caractérisent par une multitude de micro-décharges de courte durée (quelques ns) et de faible diamètre ($\simeq 100 \mu\text{m}$), réparties sur la surface de la zone de création du plasma.



Figure I-6: Décharge mono-filamentaire dans le xénon, P.R.H.E.

Afin de pouvoir réaliser une analyse fine de la décharge, nous chercherons à travailler sur des décharges mono-filamentaires, comme présentée sur la figure I-6. Pour cela, nous utiliserons des électrodes étroites afin de s'assurer de ne visualiser qu'un seul filament par alternance de courant et donc une seule micro-décharge sous différentes conditions d'alimentation.

Pour conclure sur ce paragraphe, le développement d'une décharge contrôlée par barrière diélectrique peut donc se diviser en trois grandes étapes : la phase d'amorçage et avalanche qui dure quelques ns, la phase de transport de charges s'étalant de 10 à 100 ns et la phase d'excitation du gaz, la plus longue, durant quelques μs . L'intérêt des DBD réside dans le fait que l'énergie sera injectée dans le système de façon rapide c'est-à-dire durant les deux premières phases, alors que le rayonnement résultant sera émis pendant un temps beaucoup plus long, c'est la troisième phase.

Maintenant que nous avons expliqué ce qu'est un plasma ainsi qu'une DBD, quelles sont les différentes décharges possibles et exposé plus en détails le fonctionnement des décharges à barrières diélectriques, étudions le gaz utilisé : le xénon.

I.2 Les décharges à barrières diélectriques dans le xénon

Les premières expériences à base de décharges à barrières diélectriques à pression atmosphérique furent réalisées par Siemens en 1857. C'est la première synthèse de l'ozone dans l'air à partir d'une décharges à barrières diélectriques [Siemens, 1857]. De nos jours, ce type de réacteurs est largement utilisé dans l'industrie [Eliasson et al., 1987]. Au cours de ces dernières décennies les applications des décharges à barrières diélectriques ont été diversifiées, notamment les décharges à barrières diélectriques dans l'azote ont été développées pour le traitement de films polymères [Massines and Gouda, 1998]. Très vite il est apparu que les décharges à barrières diélectriques constituaient un moyen privilégié de créer des excimères de gaz rares [Tanaka, 1955].

I.2.1 Choix du gaz

Les gaz rares ou mélanges de gaz rares halogènes sous excitation DBD sont très prisés permettant ainsi l'obtention de sources intenses de rayonnement dans l'ultraviolet lointain (UVL). Les lampes à excimères et exciplèxes sont aussi connues pour leur bonne efficacité ($> 10\%$) [Adler and Müller, 2000] et [Mildren and Carman, 2001] et leur forte intensité [Carman et al., 2004] puisque les émissions proviennent de transitions liée-libre [Merbahi, 2004] de réabsorption négligeable. De plus, les rayonnements obtenus sont de faibles largeurs spectrales (environ 10 à 15 nm) et dans des gammes de longueurs d'onde intéressantes pour des applications industrielles comme le dépôt de couches minces en micro-électronique [Kogelschatz et al., 1997], le traitement de surface [Goossens et al., 2001], la photo-oxydation du silicium à basses température [Zhang and Boyd,

2002], la photo-dégradation de micropolluants [Mildren and Carman, 2001] ou encore le traitement de l'eau et des gaz d'échappement [Xu, 2001]. Enfin, les gaz rares suscitent de l'intérêt du fait de leur faible taux d'impuretés rendant ainsi le gaz non réactif. L'utilisation de l'argon dans les décharges à barrières diélectriques permet d'obtenir des rayonnement très énergétiques. De plus, les transferts d'énergie vers les impuretés sont importants dans ces gaz et nécessite donc un temps de pompage très long. Le krypton, quant à lui, n'est pas très avantageux puisque les décharges à barrières diélectriques dans ce gaz ont un rendement assez faible. L'excitation du xénon par décharges à barrières diélectriques est par contre reconnue pour l'intensité de son rayonnement dans une bande UV étroite autour de 172 nm et pour son excellent rendement lumineux autour de 147 nm (jusqu'à 70%) [Eliasson and Kogelschatz, 1991]. Leur grande efficacité résulte de la présence d'émissions UV intenses à basse température et pression atmosphérique (essentiellement autour du 2nd continuum). D'un point de vue économique, le xénon est intéressant puisque de tous les gaz rares, même s'il est l'un des plus chers, il est le seul à émettre intensément au-dessus de 160 nm. Ainsi une paroi en silice autour de la lampe est suffisante. Pour les autres gaz il faut en effet recouvrir la paroi de MgF_2 afin de pouvoir laisser passer le rayonnement, ce qui est très onéreux. C'est la raison pour laquelle nous avons fait le choix d'étudier les décharges à barrières diélectriques dans le xénon.

I.2.2 Le xénon

A travers ce travail, nous avons essentiellement étudié le comportement spectroscopique temporel de la luminescence UVL et visible-IR émise par le xénon dans une micro-décharge filamentaire à barrières diélectriques. Initialement, l'excitation concerne les atomes et/ou molécules du milieu gazeux, il est donc important de préciser les niveaux atomiques et moléculaires de ce gaz afin de mieux connaître les réactions susceptibles de conduire à ces émissions. Avant cela, nous allons présenter quelques généralités sur le xénon.

I.2.2.1 Généralités

Le xénon, de symbole Xe, est un gaz rare, inodore et incolore. Découvert sous forme de gaz inconnu le 12 juillet 1898 par les chimistes britanniques William Ramsay et Morris Travers [Gagnon, 2011], le nom de « xénon » dérive du mot grec $\chiένος$ signifiant étranger [Dodd, 1904]. Le tableau I-1 résume ses propriétés atomiques.

Nom	Symbole	Numéro atomique	Masse volumique	Masse atomique	Rayon atomique	Rayon covalent
Xénon	Xe	54	5,887 g.L ⁻¹ (gaz) 2,95 g. cm ⁻³ (liquide)	131,293 u	108 pm	1,40 Å

Tableau I-1: Propriétés du xénon [Lide, 2009],[Ramsay and Travers, 1898].

Les gaz rares font l'objet d'une classe à part. Une notation a été introduite par Racah, appelée aussi notation j-l du fait du type de codage dont elle est extraite. Initialement, cette notation s'adressait essentiellement aux atomes de néon et d'argon mais aujourd'hui elle est utilisée de façon générale pour tous les atomes. Elle s'écrit de la façon suivante : $nl' [S]_J^o$ avec n le nombre quantique principal ou couche, l le nombre quantique orbital de l'électron considéré, le terme ' indique l'état du cœur, S le nombre quantique moment cinétique total de spin, le terme o indique par sa présence une parité impaire et J le nombre quantique moment cinétique total. Le terme de cœur de l'atome désigne le reste des électrons en dehors de l'électron considéré. Ce reste forme un noyau ou cœur dont la configuration électronique est donnée en ajoutant le terme ' à la lettre désignant le moment cinétique orbital de l'électron excité du niveau le plus énergétique.

Tout au long de ces travaux, pour décrire les états atomiques du xénon, nous allons utiliser les notations de Racah et Russell-Sanders. Dans un premier temps nous allons étudier sa structure atomique avant de nous intéresser à sa structure moléculaire.

I.2.2.2 Structure atomique du xénon

Le xénon étant un gaz rare, sa couche électronique externe est alors complète. Sa configuration électronique est donc la suivante :

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$$

Lorsque le xénon est excité, il donnera Xe^* , sa structure atomique devient : $5p^5 nl$ avec n nombre quantique principal ($n \geq 6$) et l nombre quantique orbital ou secondaire.

Les premiers états excités du xénon sont responsables des émissions UVL observées ; en effet, il est couramment admis que les états atomiques précurseurs des excimères responsables des émissions UVL sont les états de configuration $6s$ et $6s'$. Grâce aux tables de Moore [Moore, 1958], nous avons pu réaliser le tableau I-2 résumant les énergies et limites d'ionisation des états atomiques du xénon, impliqués dans ces émissions intenses.

Etat	Configuration	L-S	Racah	Energie
Fondamental	np^6	1S_0		
1^{er} métastable	$np^5(^2P_{3/2})(n+1)s$	3P_2	$6s[3/2]_2^\circ$	8,31 eV $67\,068,0\,cm^{-1}$
1^{er} résonant		3P_1	$6s[3/2]_1^\circ$	8,44 eV $68\,045,6\,cm^{-1}$
2^{nd} métastable	$np^5(^2P_{1/2})(n+1)s$	3P_0	$6s'[1/2]_0^\circ$	9,451 eV $76\,197,3\,cm^{-1}$
2^{nd} résonant		1P_1	$6s'[1/2]_1^\circ$	9,57 eV $77\,184,7\,cm^{-1}$
Limite d'ionisation de l'ion $^2P_{3/2}$	$np^5(^2P_{3/2})$	$^2P_{3/2}$		12,13 eV $97\,834,4\,cm^{-1}$
Limite d'ionisation de l'ion $^2P_{1/2}$	$np^5(^2P_{1/2})$	$^2P_{1/2}$		13,43 eV $108\,371,4\,cm^{-1}$

Tableau I-2: Niveaux d'énergie et limites d'ionisation, inspiré de [Moore, 1958].

Concernant les émissions du visible-IR, elles sont issues d'états atomiques d'énergie supérieure ; les plus intenses (à 823 et 828 nm) proviennent de la désexcitation des

$6p[3/2]_2$ et $6p[1/2]_0$ respectivement sur les états $6s[3/2]_2^o$ et $6s[3/2]_1^o$. Les émissions observées aux alentours de 450 nm sont dérivées de la désexcitation d'états $6p'$ et $7p$ sur les états $6s$. La figure I-7 est une représentation simplifiée des états atomiques impliqués dans la phase initiale de la décharge et que nous étudierons tout au long de ce travail.

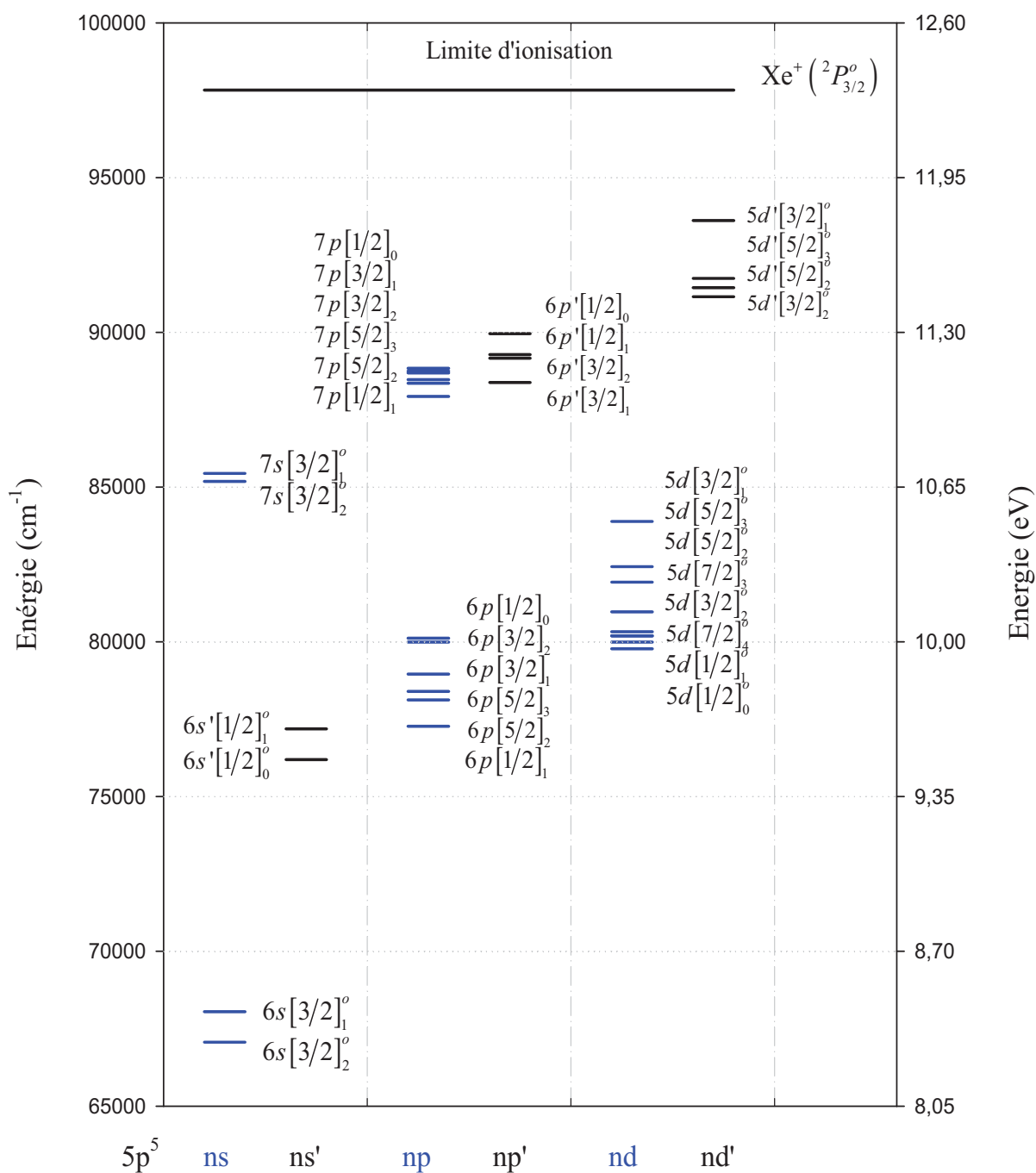


Figure I-7: Diagramme simplifié des premiers états atomiques du xénon.

Les émissions potentiellement observables dans le visible-IR (entre 450 et 900 nm) sont répertoriées dans le tableau I-3, obtenu grâce aux tables de Moore [Moore, 1958].

Longueur d'onde (nm)	Niveau supérieur	Niveau inférieur
450,1	$6p'[1/2]_1$	$6s[3/2]_2^{\circ}$
452,5	$6p'[3/2]_2$	$6s[3/2]_2^{\circ}$
461,2	$7p[3/2]_1$	$6s[3/2]_2^{\circ}$
462,4	$7p[3/2]_2$	$6s[3/2]_2^{\circ}$
467,1	$7p[5/2]_3$	$6s[3/2]_2^{\circ}$
469,1	$6p'[3/2]_1$	$6s[3/2]_2^{\circ}$
473,4	$6p'[3/2]_2$	$6s[3/2]_1^{\circ}$
480,7	$7p[1/2]_0$	$6s[3/2]_1^{\circ}$
482,9	$7p[1/2]_1$	$6s[3/2]_1^{\circ}$
484,3	$7p[3/2]_2$	$6s[3/2]_1^{\circ}$
491,6	$6p'[3/2]_1$	$6s[3/2]_1^{\circ}$
492,3	$7p[5/2]_2$	$6s[3/2]_1^{\circ}$
705,1	$5d'[3/2]_2^{\circ}$	$6p[1/2]_1$
764,2	$6p'[1/2]_1$	$6s'[1/2]_0^{\circ}$
788,7	$6p'[1/2]_0$	$6s'[1/2]_1^{\circ}$
810,9	$6f[5/2]_3$	$5d[5/2]_3^{\circ}$
811,8	$6f[9/2]_4$	$5d[5/2]_3^{\circ}$
820,6	$6p'[3/2]_1$	$6s'[1/2]_0^{\circ}$
823,2	$6p[3/2]_2$	$6s[3/2]_2^{\circ}$
828	$6p[1/2]_0$	$6s[3/2]_1^{\circ}$
834,7	$6p'[3/2]_2$	$6s'[1/2]_1^{\circ}$
840,9	$6p[3/2]_1$	$6s[3/2]_2^{\circ}$
856,5	$7f[3/2]_2$	$5d[3/2]_1^{\circ}$
881,9	$6p[5/2]_3$	$6s[3/2]_2^{\circ}$

Tableau I-3: Transitions atomiques observables dans le xénon entre 450 et 900 nm.

Dans cette partie nous avons étudié les états atomiques du xénon, mais naturellement il est possible de trouver le xénon à l'état moléculaire, c'est le sujet du paragraphe suivant.

I.2.2.3 Structure moléculaire du xénon

Pour des pressions supérieures à quelques Torr, au sein du xénon, sont présentes des molécules à l'état fondamental appelées dimères.

Dimères à l'état fondamental

Ils sont notés $Xe_2[0_g^+(^1S_0)]$ et sont la conséquence d'interactions entre deux atomes à l'état fondamental 1S_0 , liés entre eux par des forces de Van der Waals. Ces états faiblement liés ont un puits de potentiel peu profond, de l'ordre de 192 cm^{-1} selon les travaux de [Aziz and Chen, 1977] et [Castex, 1981]. Lorsque le xénon est pur, selon [Castex, 1981], la densité des états moléculaires à l'état fondamental serait proportionnelle au carré de la pression. Cette dépendance est confirmée par les travaux de [Gornik et al., 1982]. Ces dimères restent malgré tout en faible nombre par rapport à la quantité d'atomes à l'état fondamental.

États moléculaires excités

Ces états, appelés excimères (contraction de Excited et imer), sont notés $^{2S+1}\Sigma_{(g,u)}^\pm$. Il s'agit de molécules constituées de deux monomères identiques, qui ne peuvent exister qu'à l'état excité. Dans leur cas, selon les travaux de [Jonin et al., 2002] et [Jonin and Spiegelmann, 2002], le couplage spin-orbite est rompu aux faibles distances inter-nucléaires (inférieures à la distance d'équilibre inter-nucléaire) du fait d'un champ électrique axial fort. Ce couplage est du type (\vec{A}, \vec{S}) , leur notation devient $^1\Sigma_g^+$ et $^{1,3}\Sigma_u^+$ pour respectivement l'état fondamental et les états corrélés aux états excités atomiques 6s.

A grandes distances inter-nucléaires (supérieures à la distance d'équilibre inter-nucléaire), le champ électrique axial est trop faible pour maintenir le couplage spin-orbite. Ces états sont notés $\Omega_{(g,u)}^\pm$. L'état fondamental est écrit : 0_g^+ .

I.2.2.4 Schéma réactionnel et équations de réaction

De façon générale et tout au long de ce travail, nous nous baserons sur le schéma cinétique largement étudié et validé par [Capeillère, 2009]. Ses travaux s'articulent essentiellement autour de la modélisation numérique bidimensionnelle du transport des particules et des photons dans des gaz ionisés hors équilibre thermodynamique. Le code 2D développé pour décrire le transport des espèces créées par ionisation du xénon sous excitation laser [Salamero, 1984], [Ledru, 2005] a été élaboré à partir de celui qui décrit la propagation d'une décharge à barrières diélectriques monofilamentaire dans l'azote à pression atmosphérique et sous tension constante [Cesses, 2004], [Potin, 2001]. L'avantage de modèle est qu'il a été adapté à la configuration expérimentale d'excitation sélective du xénon puisqu'il tient compte de la géométrie, de la nature du gaz et de la cinétique associée.

Grâce à un faisceau laser pulsé de faible largeur spectrale, il est possible de peupler sélectivement un état donné (dans notre cas le premier résonant 3P_1 ou le premier métastable 3P_2). Seul le résonant peut se désexciter, par disparition radiative, vers le niveau fondamental (éq. I.2.1) en émettant une raie dite de résonance à 147 nm. L'état métastable, tout comme une partie du 3P_1 , vont pouvoir créer des excimères par collisions à trois corps avec deux atomes à l'état fondamental (éq. I.2.2 et I.2.3). Ce processus est à l'origine d'ions moléculaires $Xe_2[0_u^+(^3P_1)]_h$ et $Xe_2[1_u(^3P_2)]_h$. Ces derniers peuvent créer l'état fondamental par disparition radiative, tout en émettant une raie appelée 1^{er} continuum à 152 nm (éq. I.2.4 et I.2.6). Par collisions à deux corps, ces excimères vont aussi pouvoir être à l'origine respectivement des excimères $Xe_2[0_u^+(^3P_1)]_b$ (via l'état dissociatif $Xe_2(d)$ et $Xe_2[1_u(^3P_2)]_b$, (éq. I.2.5, I.2.7 et I.2.11). Ces deux excimères vont se désexciter par disparition radiative et permettent de retomber sur l'état fondamental tout en émettant le 2nd continuum à 172 nm (éq. I.2.8 et I.2.9) ; l'état dissociatif $Xe_2(d)$, par les mêmes phénomènes, entraîne une émission du 1^{er} continuum à 152 nm (éq. I.2.10). La figure I-8 est un schéma simplifié des courbes d'énergie potentiel du xénon et permet d'illustrer cette cascade de réactions.

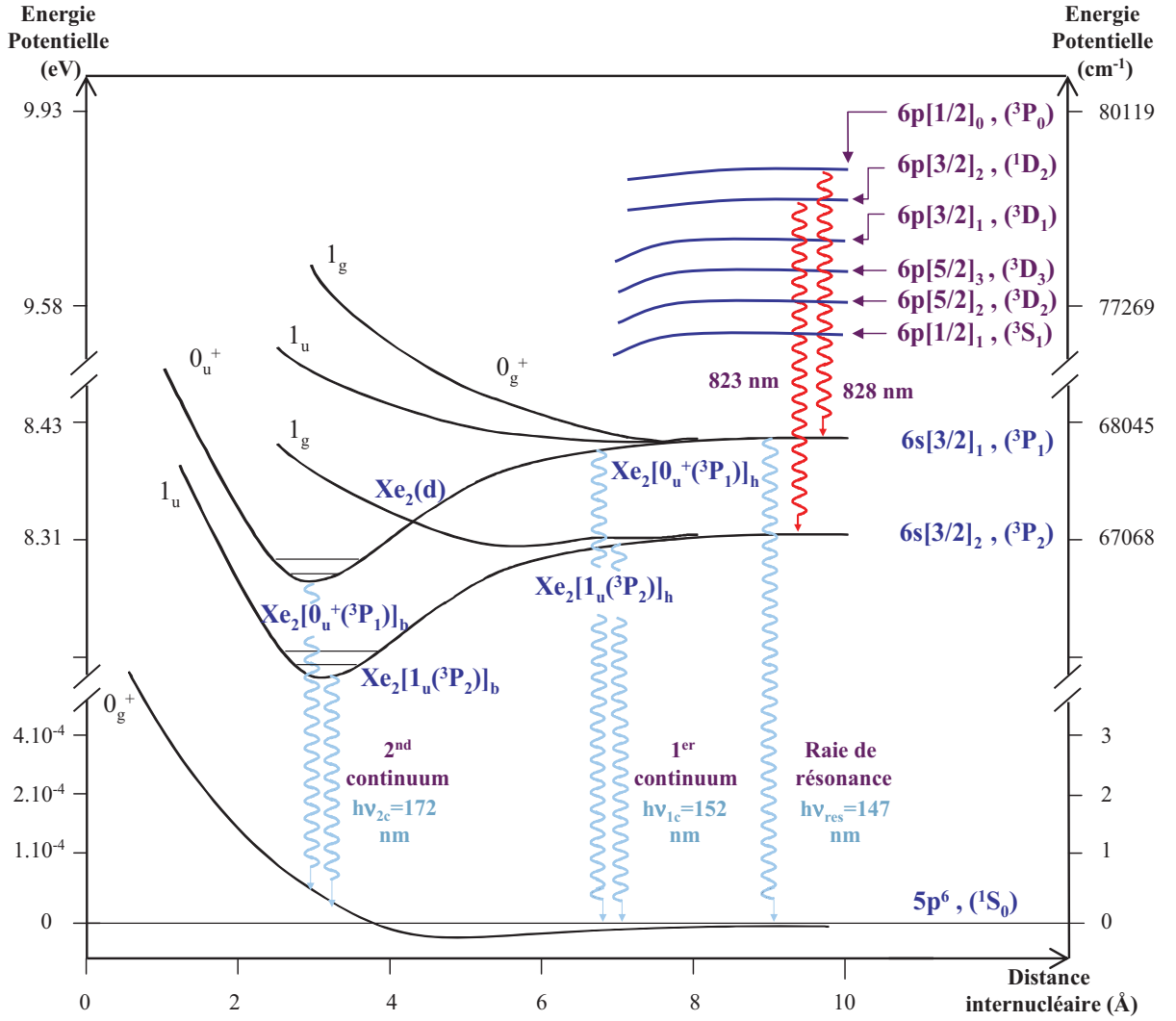


Figure I-8: Courbe d'énergie potentielle du xénon, inspiré de [Jonin et al., 2002].

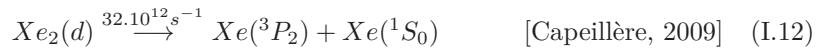
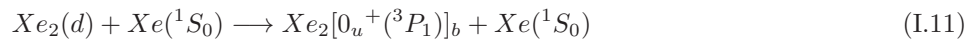
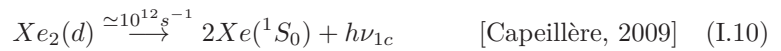
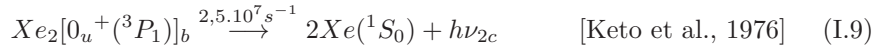
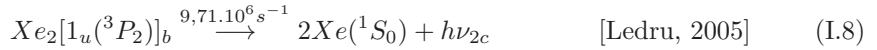
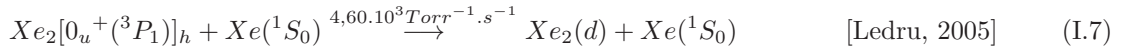
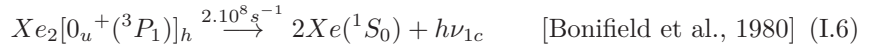
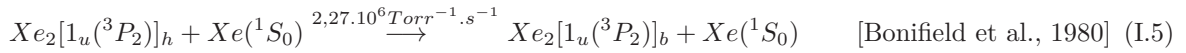
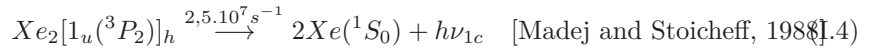
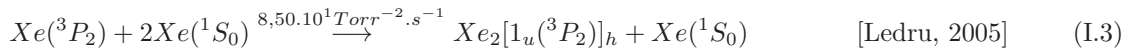
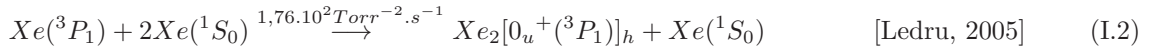
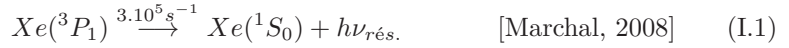
Pour résumer, il existe différents types d'états excités créés dans le xénon : les niveaux énergétiques bas de configurations 6s et 6s' entre 8,31 et 9,57 eV [Moore, 1958] et les niveaux énergétiques hauts (d'énergie au moins égale à 9,57 eV, [Moore, 1958]) de configurations 6p, 5d, 7s et 6p' ainsi que les niveaux supérieures. Par simplification, dans ce chapitre, nous ne retiendrons comme états excités atomiques dans l'UVL que le premier métastable $Xe(^3P_2)$ et le premier résonnant $Xe(^3P_1)$. Nous considérerons également quatre états moléculaires :

- les niveaux vibrationnels hauts $Xe_2[0_u^+(^3P_1)]_h$ et $Xe_2[1_u(^3P_2)]_h$ corrélés respectivement au premier métastable $Xe(^3P_2)$ et au premier résonnant $Xe(^3P_1)$. Ils

sont responsables des émissions du 1^{er} continuum à 152 nm.

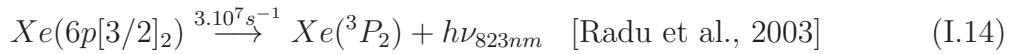
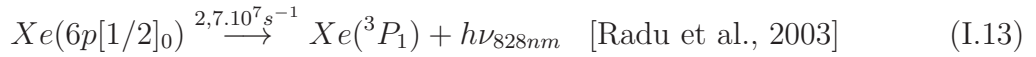
- les niveaux vibrationnels bas $Xe_2[1_u(^3P_2)]_b$ et $Xe_2[0_u(^3P_1)]_b$ formés à partir de la relaxation vibrationnelle par collision à deux corps des états vibrationnels élevés avec un atome de gaz neutre qui sont chargés de la formation des photons émis par le 2nd continuum à 172 nm.

Enfin, nous tiendrons compte également du transfert de l'état $Xe_2[0_u(^3P_1)]_h$ vers l'état dissociatif $Xe_2(d)$. Sa constante de réaction n'a pu, pour le moment, être précisément déterminée, cette réaction étant très rapide. Il s'en suit la création du métastable $Xe(^3P_2)$ de manière prépondérante, de l'état $Xe_2[0_u(^3P_1)]_b$ et de la disparition de l'état dissociatif par désexcitation radiative vers le fondamental $Xe(^1S_0)$. Tout est résumé par les équations de réaction suivantes :



Par contre, au cours d'une décharge, l'énergie est majoritairement déposée sur les états résonants et métastables soit directement par impact électronique soit par désexcitation des niveaux supérieurs. Ces états disparaissent par désexcitation radiative (147 nm) pour le résonant ou formation d'excimères. Ces excimères sont créés par collision à trois corps (éq. 2.2, 2.3) au cours de la post-décharge. Ils vont émettre, en se désexcitant, des continua à 152 et 172 nm. La connaissance des densités, des productions et pertes des états métastables (3P_2) et résonnants (3P_1) est indispensable si l'on souhaite améliorer la production de photons UVL. Les états métastables et

résonants sont en partie peuplés par les désexcitations radiatives précédentes dans le visible-IR . De récentes mesures simultanées d'émission dans le visible-IR et dans l'UVL [Oh et al., 2002] montrent l'évolution des émissions à 147, 172, 823 et 828 nm pour différentes pressions (proches de la pression atmosphérique) en fonction de la tension. Ces mesures confirment l'utilisation des émissions à 823 et 828 nm comme précurseurs des émissions UVL à 172 nm et 147 nm dans la gamme de pression 100-760 Torr : les émissions du visible-IR à 828 et 823 nm montre les mêmes tendances que respectivement les émissions à 147 et 172 nm. Les réactions issues des états 6p mises en jeu dans les émissions du visible-IR sont les suivantes :



Ces réactions expliquent les émissions radiatives de ces états ; nous n'entrerons pas dans le détails des processus collisionnels.

Les résultats obtenus dans une décharge [Barbet et al., 1975], [Kryukov and Chaplygin, 1997], [Wieme and Lenaerts, 1981] ou par excitation par particules [Cheshnovsky et al., 1973], [Keto et al., 1974], [Koehler et al., 1974] ont montré que l'excitation sélective s'avère être une technique nécessaire pour mieux comprendre les mécanismes responsables des émissions observées par décharges à barrières diélectriques. En effet, les nombreuses espèces créées initialement par décharge contrôlée par barrières diélectriques rendent compliquée l'interprétation des résultats. Pour contourner cette difficulté, en 1978, [Salamero, 1984] a développé au sein de l'équipe une excitation sélective par absorption multi-photonique. Cette technique sera présentée dans le prochain paragraphe.

I.3 Excitation multi-photonique

Une étude récente effectuée dans le xénon a montré l'intérêt de ce type d'excitation [Ledru, 2005] puisque, en plus d'être brève, cette excitation présente l'avantage d'être sélective. L'étude cinétique de la fluorescence induite par absorption de deux

photons laser (TALIF) conduisant au peuplement sélectif du premier état métastable du xénon a, en effet, permis d'obtenir des informations qualitatives et quantitatives sur les mécanismes d'émissions UVL des excimères du xénon. Grâce à ces travaux, les mécanismes réactionnels présentés précédemment ont pu être validés et la détermination des constantes de réaction réalisée. Cette méthode s'avère très efficace pour comprendre les mécanismes d'émission, c'est pourquoi nous avons souhaité l'utiliser afin de connaître plus précisément les émissions visibles à 823 et 828 nm. De plus, du fait que l'excitation soit brève et que la fréquence de récurrence soit élevée [Ledru, 2005], cette technique reste la mieux adaptée à l'étude des états 6p de durée de vie relativement faible.

L'excitation multi-photonique est basée sur l'absorption de plusieurs photons par un atome ou une molécule. A l'aide d'un faisceau laser pulsé et accordable, la densité d'énergie est suffisamment importante pour créer un peuplement par absorption de plusieurs photons. Ce type d'excitation repose sur la théorie quantique. Le système considéré est un électron lié à un atome, soumis au champ électrique du rayonnement laser. Nous n'étudierons que succinctement l'excitation multi-photonique à deux photons puisqu'il s'agit de celle qui nous intéresse ; elle obéit à la relation suivante :

$$E_f - E_i = 2.h\nu \quad (\text{I.15})$$

avec E_f et E_i les énergies de l'état excité (final) et du fondamental (initial), ν la fréquence du rayonnement et h la constante de Planck. La figure I-9 résume rapidement le principe de l'absorption de ces deux photons entre états initial (i) et final (f), tout en faisant intervenir un état dit virtuel (v).

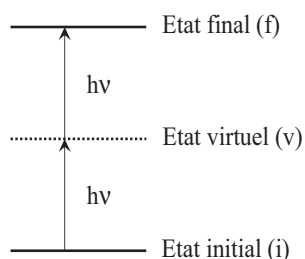


Figure I-9: Principe de l'absorption multi-photonique à deux photons.

La probabilité de transition à deux photons a été calculé dès 1931 [Göppert-Mayer,

1931] ; ce n'est que quelques années après que l'absorption multi-photonique à deux photons sera expérimentalement mise en évidence [Kaiser and Garrett, 1961] dans des cristaux de CaF_2 . L'expression générale de la probabilité de transition à N photons a été décrite plus tard [Bebb and Gold, 1966] ; dans le cas de l'absorption à deux photons, la probabilité est obtenue par l'expression suivante [Bebb and Gold, 1966] :

$$W_{i \rightarrow f}^{(2)} = 2\pi [2\pi \cdot \alpha \cdot \omega \cdot F]^2 \cdot [K_{i,f}^{(2)}]^2 \cdot \delta(\omega_f, \omega_i) \quad (\text{I.16})$$

avec :

$$K_{i,f}^{(2)} = \sum \langle i | R | f \rangle \frac{\langle i | R | f \rangle}{\omega_v - \omega_i - \omega}$$

- $K_{i,f}^{(2)}$ est la sommation sur l'ensemble des états atomiques accessibles à partir du fondamental par absorption d'un photon,
- α est la constante de structure fine,
- ω_v est la pulsation relative aux photons incidents,
- $\hbar\omega_v$ est l'énergie de l'état virtuel,
- $\hbar\omega_i$ est l'énergie de l'état initial,
- F est le flux lumineux délivré par le laser,
- $R = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \cdot \vec{\epsilon} \cdot \vec{r}$ est un opérateur traduisant l'interaction rayonnement matière,
- $\vec{\epsilon}$ est la composante transverse du champ électrique de l'onde incidente,
- \vec{r} est le vecteur déplacement de l'électron externe de l'atome sous l'effet de ce champ,
- \vec{k} est le vecteur d'onde de la radiation incidente,
- $\delta(\omega_f, \omega_i)$ est la fonction de Dirac.

Il est alors possible de noter la probabilité de transition de la façon suivante :

$$W_{i \rightarrow f}^{(2)} = \sigma^{(2)} \cdot F^2 \quad (\text{I.17})$$

où σ^2 est la section efficace d'excitation à deux photons ($\sigma^2 = 1,3 \cdot 10^{-81}$ en $\text{cm}^6 \cdot \text{s}^2$ dans le cas d'une excitation multi-photonique de l'état de l'état $\text{Xe}(^3P_1)$ d'après [Salamero, 1984] et [Marchal, 1996]). La probabilité de transition à deux photons est proportionnelle au carré de la puissance du flux lumineux [Gardou, 1998]. Ceci explique que pour un état de faible section efficace d'excitation il faille compenser cette caractéristique par un flux lumineux important si l'on souhaite obtenir une probabilité de transition raisonnable. C'est la raison pour laquelle nous utilisons un laser pulsé puisqu'il est connu pour sa

puissance et sa finesse spectrale [Mainfray and Manus, 1978] ; il s'avère en effet que cet appareil soit le plus adapté pour observer les phénomènes multi-photoniques.

Quelques études ont été réalisées sur l'excitation à deux photons des états 6p du xénon [Alford, 1992], [Böwering et al., 1986b], [Gornik et al., 1982], [Keto et al., 1997], [Moutard et al., 1988] ; nous nous appuyons sur ces travaux tout au long de cette thèse. Un problème majeur dans l'étude des 6p est que ces états se dés excitent très rapidement ce qui est contraignant au vu de la résolution temporelle de nos appareils. C'est ce que nous verrons au cours de ces travaux.

L'excitation laser devait être nécessairement présentée ici puisque cette technique nous a permis de résoudre les différents problèmes apparus (que nous verrons plus tard) lors de notre étude par décharges à barrières diélectriques. Les différents types d'excitation ayant été exposées de façon générale, nous allons rapidement passer en revue les divers travaux menés au sein de l'équipe sur ces deux types d'excitation du xénon.

I.4 État de l'art des travaux de l'équipe

L'étude des gaz rares présente un réel intérêt pour les applications concernant principalement les sources de lumière UV et UVL à excimères. Ces émissions continues de gaz rares, identifiées pour la première fois par [Tanaka, 1955], ont fait l'objet de nombreuses recherches dans les décharges, puis à l'aide d'une excitation par faisceau de particules et enfin sous excitation sélective.

La mise au point, dans les années 80, de lasers à excimères a donné un nouvel envol à ce type de recherches. En parallèle, les lampes à excimères ont connu d'importants développements avec notamment les travaux de [Xu, 1985] et [Volkova et al., 1984]. L'étude des gaz rares et des mélanges de gaz rares revêt ainsi un très grand intérêt. L'analyse des mécanismes réactionnels, la détermination des durées de vie ainsi que des constantes de réaction, qui, initialement faisaient appel à une excitation par particules [Cheshnovsky et al., 1973] et [Leichner et al., 1976] ou par décharge [Barbet et al., 1975]

et [Wieme and Lenaerts, 1981], se sont développées grâce à l'utilisation du rayonnement synchrotron [Bonifield et al., 1980] et [Brodmann et al., 1976] et de l'absorption multi-photonique à l'aide d'un laser [Moutard et al., 1988] et [Salamero, 1984]. C'est dans ce cadre que rentrent les différents travaux menés au sein de l'équipe, aussi bien sous excitation sélective par laser pulsé que sous excitation contrôlée par décharges à barrières diélectriques.

I.4.1 Excitation multi-photonique par laser pulsé

Les premiers travaux au sein du laboratoire sur la luminescence UVL dans les gaz rares ont été effectués à l'aide de particules alpha [Millet, 1979] (dans l'équipe), [Montagné, 1979], [Dijols, 1980], [Pons-Germain, 1978]. Le problème résidait dans l'interprétation des résultats, rendue difficile du fait de la variété des espèces initialement créées. Une excitation sélective par absorption multi-photonique fut développée en 1978 dans l'équipe par [Salamero, 1984]. Sous excitation sélective, aussi bien dans le xénon pur [Salamero, 1984] que dans les mélanges krypton-xénon [Gardou, 1998], les études cinétiques sur les états de configuration $6s$ ont surtout concerné l'état $\text{Xe}(^3\text{P}_1)$ par absorption à un ou trois photons et les états moléculaires de parité u pouvant être peuplés dans les mêmes conditions d'excitation depuis le fondamental. Les travaux suivants, toujours menés au sein de l'équipe par [Marchal, 1996], concernent l'étude du transfert d'énergie depuis le premier état résonant du krypton ($^3\text{P}_1$) peuplé sélectivement par absorption multi-photonique vers le xénon [Marchal, 1996] et [Berejny, 1993]. Les phénomènes de transfert d'énergie depuis les états résonants sont favorisés par le processus d'emprisonnement, rendant la disparition collisionnelle compétitive face à la disparition radiative. Même si ce phénomène d'emprisonnement est bien connu dans les gaz rares purs, aussi bien d'un point de vue expérimental [Payne et al., 1974] et [Vermeersch et al., 1991] que théorique [Holstein, 1947], [Holstein, 1951], [Payne and Cook, 1970] et [Payne et al., 1974], cette étude a été très peu abordée dans les mélanges de gaz rares [Igarashi et al., 1995]. C'est donc toute l'originalité des travaux de [Gardou, 1998] qui procéda à l'étude de l'emprisonnement de la première raie de

résonance du xénon et du krypton en présence d'un gaz rare plus léger afin d'éviter tout transfert d'énergie. Ce travail, à la fois expérimental et théorique, a permis la modélisation de l'emprisonnement en s'appuyant sur la méthode Monte-Carlo. Ce code de calcul permet de prévoir et d'optimiser les conditions expérimentales en fournissant des renseignements inaccessibles par la mesure [Gardou, 1998]. Cette étude de l'emprisonnement des raies de résonance dans ces mélanges sous excitation sélective de l'état $\text{Xe}(^3\text{P}_1)$ complète donc les travaux de [Marchal, 1996] sur les transferts d'énergie. Par la suite, une étude spectroscopique et temporelle, menée par [Ledru, 2005], des émissions UVL du xénon et des exciplexes KrXe consécutive à une excitation sélective à deux photons de l'état métastable $\text{Xe}(^3\text{P}_2)$ puis des états moléculaires corrélés aux états atomiques de configuration $6s$, est venue enrichir l'ensemble des travaux menés au sein de l'équipe. De plus, durant cette thèse, un nouveau laser a été mis en place multipliant par cent l'énergie du laser et améliorant d'un facteur cinq la largeur spectrale [Ledru, 2005].

L'ensemble de ces analyses a permis d'obtenir une meilleure compréhension des mécanismes de formation et de disparition des excimères Xe_2 et des exciplexes KrXe , en vue des applications aux sources de rayonnement UVL et, en particulier, aux lampes à décharges à barrières diélectriques.

I.4.2 Excitation contrôlée par décharges à barrières diélectriques

Parallèlement les compétences et le savoir-faire acquis par le groupe ont permis d'étendre les activités à l'étude des excimères de gaz rares dans des conditions réelles de fonctionnement des décharges à barrières diélectriques. Les travaux de [Merbahi, 2004] ont légitimé la mise en place d'un nouveau dispositif expérimental permettant d'obtenir une micro-décharge contrôlée par barrières diélectriques, en régime sinusoïdal, à la fois dans l'argon puis dans le xénon. Ce banc d'expérimentation permet aujourd'hui d'obtenir une décharge mono-filamentaire spatialement stable, particulièrement bien adaptée à la détermination de l'évolution temporelle de la luminescence émise par les espèces excitées.

Dans un premier temps, une caractérisation spectroscopique, cinétique et électrique a dû être menée durant ces travaux. L'expérience acquise par le groupe a donné lieu, pour la première fois dans une décharge à barrières diélectriques, à une estimation des constantes de réaction prenant en compte les lois statistiques expérimentales au lieu d'un ajustement de courbes habituellement utilisé dans les travaux antérieurs [Merbahi, 2004]. De plus, l'autre originalité de ce travail réside dans la comparaison des résultats obtenus dans l'argon et dans le xénon par de nombreux moyens de diagnostic. Dans l'argon, les caractéristiques électriques, l'analyse spectroscopique et temporelle de la luminescence dans l'UUV ainsi que l'imagerie de la décharge dans le visible-IR via une caméra ultra-rapide ont été réalisées. Dans le xénon pur, premier et second continuum ont été observés et deux constantes de temps correspondant à la formation des excimères via l'état résonant $\text{Xe}(^3\text{P}_1)$ ou l'état métastable $\text{Xe}(^3\text{P}_2)$ ont pu être déterminées. A partir de la luminescence du second continuum, il a été possible d'obtenir la durée de vie radiative de l'excimère $\text{Xe}_2[1_u(^3\text{P}_2)]_h$ ainsi que la constante de formation par collision à trois corps. Deux phases sont alors apparues durant la décharge. Au départ, une phase brève (100 ns) au terme de laquelle l'excitation initiale des états atomiques précurseurs des excimères est achevée. Au delà de cette phase d'excitation initiale, le déclin de luminescence est exponentiel; l'excitation électronique est alors achevée, les collisions entre espèces excitées sont peu fréquentes tout comme les collisions des états excités avec des électrons [Merbahi, 2004].

Grâce à ces travaux, l'équipe a acquis de très bonnes connaissances sur la cinétique des états 6s dans les décharges à barrières diélectriques dans le xénon durant la phase de post-excitation; c'est dans ce cadre là que nos travaux seront menés. Actuellement, et il s'agit là de l'originalité de notre étude, nous souhaitons déterminer expérimentalement les termes sources de production des principales espèces excitées conduisant au rayonnement UUV. Pour cela nous aurons recours à des enregistrements temporels électriques et spectroscopiques ainsi qu'à la déconvolution de déclins de luminescence (que nous présenterons par la suite), le tout dans le visible-IR. Nous étudierons donc la désexcitation d'états d'énergie supérieure à celle des 6s, à savoir notamment les états $6p[1/2]_0$ et $6p[3/2]_2$ puisqu'ils sont responsables des émissions les plus intenses dans

le visible-IR en plus d'être précurseurs des états 6s. Le but de notre travail est donc d'améliorer nos connaissances de la phase d'excitation initiale.

A présent que le contexte est fixé, entrons dans le vif du sujet en présentant, dans le chapitre suivant, les matériels et méthodes utilisés au cours de ces travaux.

Chapitre II

Matériels et méthodes

Le sujet de cette thèse est l'étude des micro-décharges mono-filamentaires dans le xénon et plus particulièrement des émissions dans le visible-IR issues des états $6p[1/2]_0$ et $6p[3/2]_2$. Cependant, dans le but de vérifier nos résultats et parce que certaines exploitations se sont avérées plus délicates que prévu, nous nous sommes également tournés vers un autre type d'excitation : l'excitation sélective par laser pulsé. Cette méthode présente l'avantage de peupler sélectivement les états $6p[1/2]_0$ et $6p[3/2]_2$ afin de mieux comprendre les mécanismes réactionnels qui en découlent et définir leurs constantes de réaction. C'est pourquoi ce chapitre est, dans un premier temps, consacré à la description des bancs expérimentaux nécessaires pour les décharges à barrières diélectriques mais aussi pour les excitations sélectives par laser pulsé.

Nous avons donc pu étudier la contribution de chacun de ces états dans les émissions du visible-IR mais aussi de l'UVL et ce en fonction de la pression et de la distance inter-électrodes pour les décharges à barrières diélectriques. Une des méthodes usées est la spectroscopie d'émission (analyse spectroscopique de la luminescence) que nous présenterons dans un second paragraphe intitulé *Traitement des données*. L'identification des processus de désexcitation de ces deux états mais aussi d'excitation par l'intermédiaire d'états d'énergie plus élevée a été réalisée grâce à une analyse temporelle de la luminescence que nous introduirons également dans cette partie.

Dans un troisième paragraphe nous étudierons la méthode de calibration nécessaire avant l'utilisation du système optique en spectroscopie. Enfin, dans un dernier point nous décrirons brièvement la méthode de caractérisation électrique de la micro-décharge ainsi que le modèle utilisé au sein de l'équipe.

II.1 Dispositif expérimental

II.1.1 Excitation contrôlée par décharges à barrières diélectriques

Pour étudier les micro-décharges mono-filamentaires dans le xénon, nous employons un dispositif expérimental déjà utilisé au sein de l'équipe [Merbahi, 2004]. Cependant, nous avons fait le choix de le modifier. En effet, nous avons ajouté une nouvelle arrivée de gaz afin de pouvoir, dans un futur proche, travailler sur de nouveaux gaz (non rares et/ou moins purs) ou des mélanges (azote-xénon par exemple), tout en évitant de saturer les pompes à getters. De plus, nous souhaitons pouvoir étudier l'effet de la distance inter-électrodes sur nos résultats, c'est la raison pour laquelle nous avons choisi de placer une colonne Z axiale permettant un déplacement millimétrique des électrodes. Cette dernière modification nous a conduit à réfléchir à un nouveau passage haute-tension afin d'éviter tout claquage le long du support de l'électrode mobile.

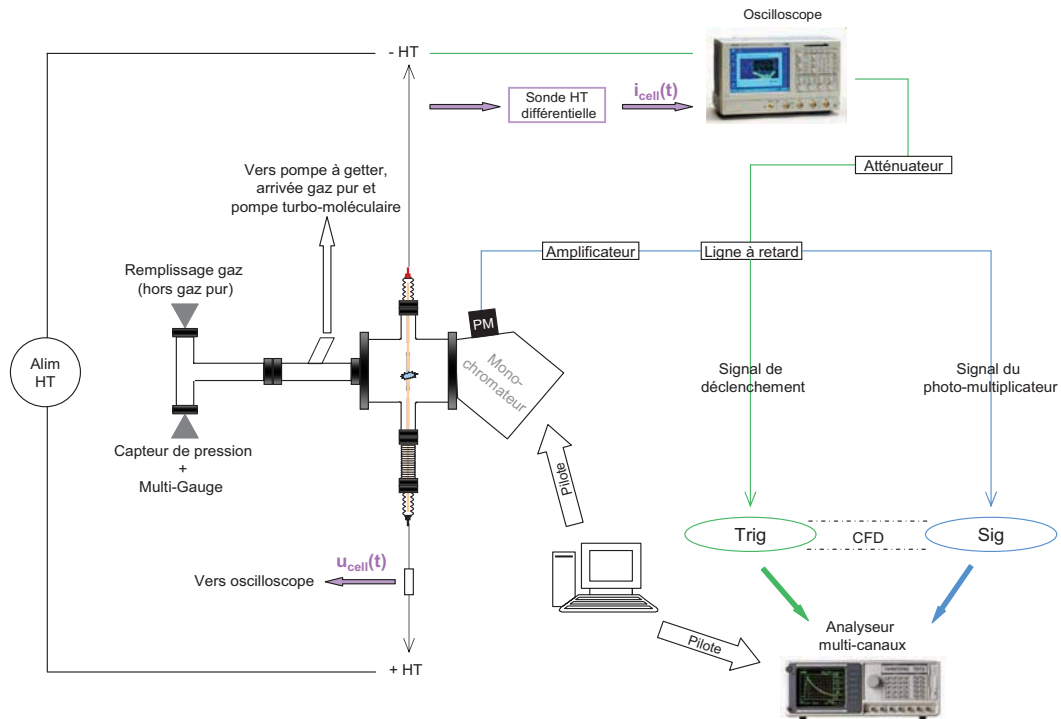


Figure II-1: Schéma simplifié du dispositif DBD, avec CFD : Discriminateur à Fraction Constante, PM : Photo-Multiplicateur et HT : Haute-Tension.

La figure II-1 est une représentation simplifiée de l'ensemble du dispositif expérimental utilisé lors des études sur les décharges à barrières diélectriques. Chaque élément de ce dispositif sera brièvement décrit dans les paragraphes suivants.

II.1.1.1 La cellule d'analyse

La cellule, représentée sur la figure II-2, de 10 cm de diamètre et 17 cm de largeur contient les électrodes ainsi que le gaz étudié ; il s'agit de l'environnement dans lequel sont générées les décharges. Cette enceinte étanche, composée de quatre ouvertures, est essentiellement constituée de verre. Chacune des ouvertures est terminée par des brides dites Ω pour l'ultra-vide en acier inoxydable. Deux d'entre elles sont dans l'axe de la cellule. L'une permet la détection, un hublot de visualisation est donc scellé dessus. Suivant les résultats souhaités, nous placerons derrière un monochromateur soit visible-IR soit UVL suivi d'un photo-multiplicateur pour étudier la luminescence et réaliser une étude spectroscopique ou cinétique de la luminescence. L'ouverture diamétralement opposée est reliée au système de pompage, tout en permettant l'entrée du gaz.

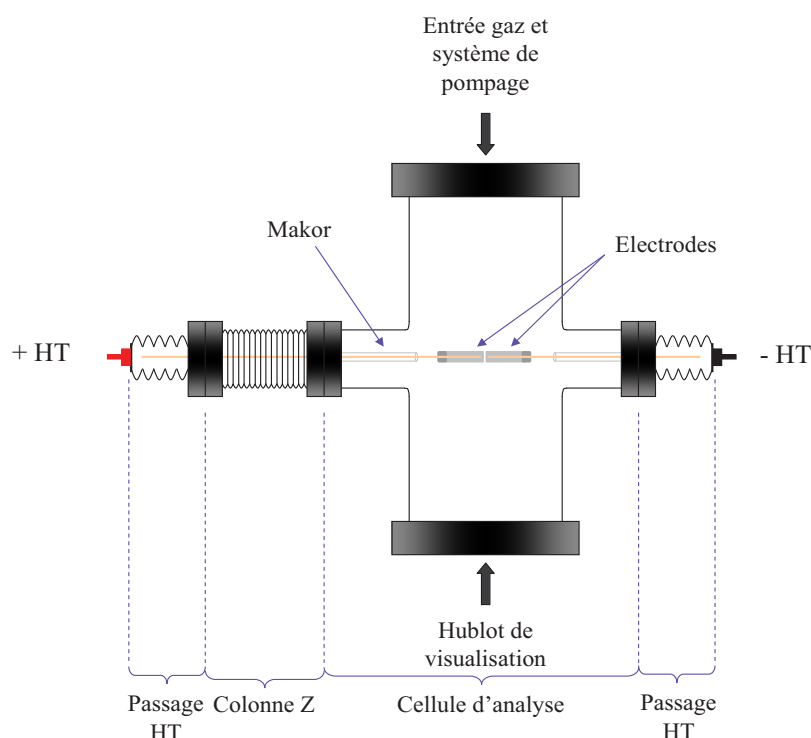


Figure II-2: Schéma simplifié de la cellule d'analyse.

Les ouvertures perpendiculaires à l'axe de la cellule sont destinées aux électrodes, l'une mobile et l'autre fixe. Chacune des brides supporte un passage dit Ω haute tension Ω de 4 mm de diamètre, recouvert de Makor afin d'éviter au maximum la création d'arcs électriques. En plus de soutenir les électrodes, ces passages Ω haute tension Ω permettent d'acheminer l'énergie électrique au gaz, tout en supportant des différences de potentiel maximales de 15 kV et des courants inférieurs à 5A.

II.1.1.2 Les électrodes

Nous souhaitons travailler sur une décharge filamentaire quelles que soient les conditions d'alimentation dans la mesure où ce type de décharge est connu pour sa grande stabilité. Plus précisément, nous avons fait le choix d'étudier les décharges mono-filamentaires afin de pouvoir analyser plus finement la décharge. C'est la raison pour laquelle nous utilisons des électrodes de faible diamètre (4 mm) et de faible rayon de courbure sur sa face plane (0,5 mm). Celles-ci sont recouvertes de diélectrique en céramique de 1 mm d'épaisseur dans le but d'éviter tout passage à l'arc entre les électrodes métalliques, comme le montre la figure II-3.

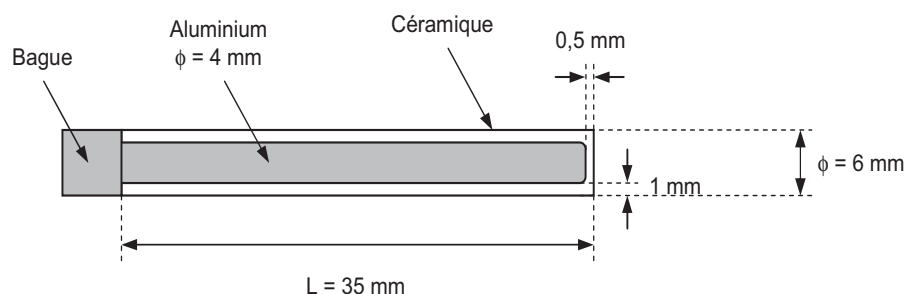


Figure II-3: Schéma simplifié des électrodes.

II.1.1.3 Banc de pompage et remplissage du gaz

Il est primordial que le gaz rare étudié ait un haut niveau de pureté afin de minimiser au maximum tout transfert d'énergie du gaz vers les corps étrangers ou impuretés et d'éviter d'affecter les déclins de luminescence et spectres d'émission. Pour cela, nous utilisons du xénon 5.0 fourni par la société LINDE. Le tableau II-1 indique

la quantité maximale en particules par million (p.p.m.) d'impuretés présentes dans le gaz (données fournies par le fabricant).

Impuretés	O_2	H_2O	$CO + O_2$	H_2	CF_4	N_2	Ar	Kr	HC	C_2F_6
en p.p.m.	< 0,5	< 2	< 1	< 1	< 10	< 1	< 1	< 1	< 0,5	< 10

Tableau II-1: Quantités maximales d'impuretés présentes dans le xénon 5.0.

Ce type de bouteille est très onéreux, c'est pourquoi il est nécessaire de purifier au maximum le banc avant d'introduire ce gaz de haute pureté. Un vide poussé est donc préalablement réalisé dans le banc afin de diminuer le taux d'impuretés présentes et obtenir un remplissage de pureté suffisante. C'est la raison pour laquelle nous vidons l'enceinte avant chaque remplissage par l'intermédiaire d'une pompe turbo-moléculaire, afin d'obtenir une pression résiduelle de l'ordre de 10^{-7} Torr.

Enfin, lors du remplissage, le gaz est purifié une nouvelle fois au moyen d'une pompe à getters d'aluminium - zirconium, préalablement dégazée. En effet, lors du passage dans cette pompe, les traces de N_2 et O_2 présentes dans le gaz seront absorbées par le système.

La mesure de la pression résiduelle a lieu via une jauge à ionisation Bayer-Alpert alors que la pression de remplissage est contrôlée grâce à un capteur par déformation de membrane MKS, couvrant la gamme de pressions de 10 à 1000 Torr.

II.1.1.4 Différents types d'alimentation

Dans le cas des décharges à barrières diélectriques, il nous est possible de travailler avec au moins deux modes d'alimentation en tension : sinusoïdale ou impulsionnelle. Une alimentation continue, outre sa robustesse et sa simplicité d'utilisation, permet une montée progressive en tension ; le streamer aura lieu dès que le potentiel d'ionisation sera atteint. Dans ce cas, seuls les électrons seront accélérés. Avec ce type d'alimentation, le déclenchement de l'électronique de mesure se fera sur l'impulsion de courant de décharge, ce qui est assez aléatoire étant donné que le temps de montée est lié aux conditions expérimentales (nature du gaz, pression, type d'électrodes et nature du diélectrique) et

assez peu précis aussi. Enfin concernant les réglages, ce type d'alimentation n'offre que deux degrés de liberté puisque seules l'amplitude et la fréquence sont modifiables.

Avec une alimentation impulsionnelle, les électrons seront accélérés de façon plus intense. L'emploi de l'alimentation impulsionnelle a pour but de mieux définir l'instant d'amorçage de la décharge puisque le front de montée est bref, tout en intensifiant les ionisations et excitations des espèces présentes. Enfin, d'après de nombreux travaux [Vollkommer and Hitzschke, 1998], [Liu and Neiger, 2001], [Mildren and Carman, 2001], [Carman et al., 2004], l'efficacité lumineuse de la décharge est plus importante avec ce type d'alimentation. L'alimentation impulsionnelle impose que le trigger se fasse non plus sur le courant mais sur le front de montée de la tension, ce qui est un avantage certain. Cette alimentation présente aussi l'avantage de pouvoir faire varier plus de paramètres qu'avec une alimentation sinusoïdale tels que la durée de l'impulsion, le temps de montée... Cependant, l'analyse de l'influence de l'alimentation, bien qu'intéressante, ne sera pas abordée au cours de ce mémoire puisque nous n'avons pu résoudre l'ensemble des problèmes liés à l'utilisation d'une telle alimentation (rayonnement électromagnétique, résistance des câbles, des appareils de détection...).

Alimentation sinusoïdale

Nous ne présenterons que brièvement ce type d'alimentation, les travaux de [Merbahi, 2004] la décrivant très précisément. La figure II-4 est un schéma simplifié du circuit électrique de l'alimentation.

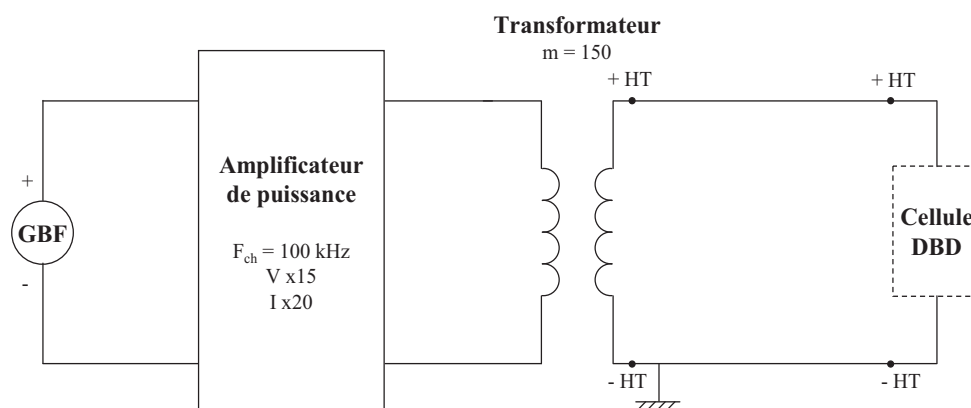


Figure II-4: Circuit électrique simplifié.

L'alimentation sinusoïdale est constituée de trois éléments. Un générateur de tension sinusoïdale basses fréquences (GBF) fournit le signal sinusoïdal d'entrée de l'amplificateur. Il permet le réglage de la fréquence et de l'amplitude de la tension (amplitude maximale de tension : 20 V). Puis un amplificateur de puissance linéaire délivre une tension d'amplitude maximale de 60 V et une puissance de 300 Watts au primaire du transformateur. Enfin le troisième élément est un transformateur haute-fréquence élévateur de tension.

Alimentation impulsionnelle

L'alimentation pulsée est générée par une commande TTL (PDG-2520), un onduleur (PVX-4110) et une alimentation haute tension (TECHNIK 150-1500 J/s Series). Ce système délivre une tension carrée de durée modulable de 100 ns à la micro-seconde. La durée de l'impulsion de tension est très faible devant la période du signal ($\simeq 100 \mu\text{s}$), le temps de montée de l'impulsion est quant à lui de l'ordre la dizaine de nanoseconde (du même ordre de grandeur que le temps de descente).

Le matériel de détection étant similaire quelque soit le type d'excitation employé, nous le décrirons après avoir présenté le banc expérimental utilisé lors de l'excitation par laser.

II.1.2 Excitation sélective par laser pulsé

La figure II-5 est un schéma simplifié du dispositif expérimental dont nous allons présenter les différentes composantes.

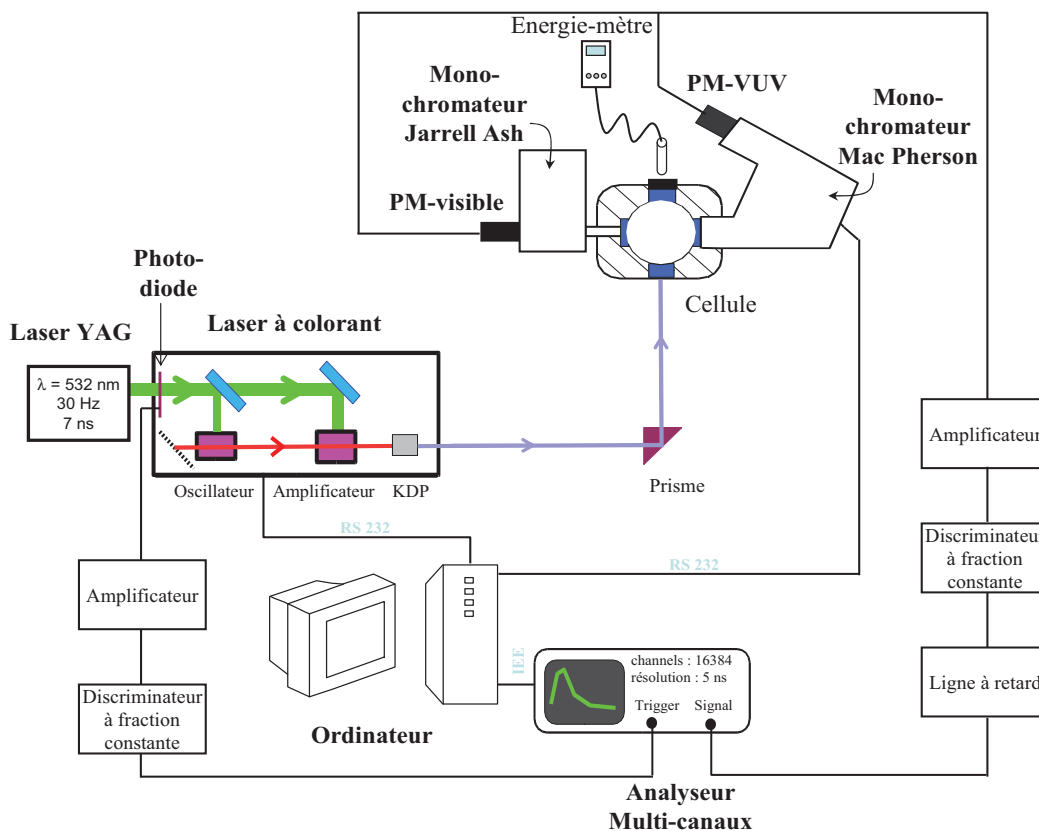


Figure II-5: Dispositif expérimental pour l'excitation sélective.

II.1.2.1 Procédé d'excitation

Ce dispositif d'excitation est composé d'un laser à colorant pompé par un laser pulsé ou YAG.

Laser de pompage

Nous utilisons un laser Nd :YAG pompé par diode émettant à 1064 nm, de marque Spectra Physics modèle Lab-150. L'ion néodyme (Nd^{3+}) dans la matrice du YAG (Y3Al5O12, grenat d'yttrium et d'aluminium) possède une multitude de niveaux qui peuvent donner différentes transitions laser. La figure II-6 repère les niveaux d'énergie exprimés en cm^{-1} . Pour obtenir la longueur d'onde λ (en m) correspondant à une transition entre deux niveaux 1 et 2, il faut écrire : $\lambda = \frac{10^{-2}}{\sigma_2 - \sigma_1}$.

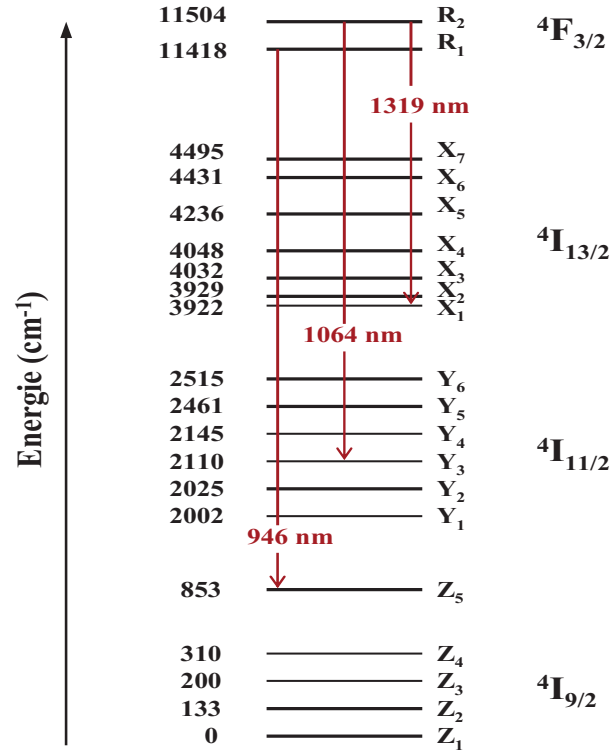


Figure II-6: Différents niveaux de l'ion néodyme, issue de [Balembois, 2011].

Les niveaux d'énergie de l'ion Nd^{3+} sont repérés par un ensemble de lettres et de chiffres qui donnent les nombres quantiques associés aux différentes composantes. A cause du champ cristallin (effet Stark), les niveaux d'énergie sont éclatés en sous niveaux représentés par des lettres indicées ($Z_1 \dots R_2$). Le niveau $4F_{3/2}$ est le seul niveau à longue durée de vie (de l'ordre de $230 \mu s$) alors qu'elle est inférieure à la nanoseconde pour les autres niveaux. Les ions vont donc s'accumuler dans ce niveau et se désexciter par émission stimulée intense. De plus, comme le montre la figure II-6, il existe de nombreux niveaux d'énergie et donc une multitude de possibilités d'émission et de transitions laser à partir du niveau $4F_{3/2}$. Les flèches, en rouge, donnent les longueurs d'onde sur les transitions lasers les plus utilisées : 1064 nm correspond à la transition qui a la probabilité d'émission stimulée la plus grande. Il existe également une raie dans l'infrarouge plus lointain vers 1320 nm. Enfin, le Nd :YAG possède aussi une transition assez efficace dans l'infrarouge proche, à 946 nm, [Balembois, 2011]. La transition correspondant à 1064 nm est, de loin, celle qui donne le plus grand gain effectif. Le

laser va donc naturellement avoir tendance à fonctionner à 1064 nm. Cependant, pour éviter toute oscillation parasite, il faut contrôler le coefficient de réflexion des miroirs dichroïques aux longueurs d'onde indésirables. Les traitements diélectriques des miroirs utilisent le principe des interférences : un dépôt de couches minces (par exemple une alternance de couches SiO_2 et TiO_2) tel que certaines longueurs d'onde se trouvent en interférences constructives à la réflexion sur l'ensemble des couches. Les interférences sont constructives pour certaines longueurs d'onde mais pas pour d'autres. Les miroirs diélectriques ont une bande de réflectivité donnée qui s'étend généralement sur quelques dizaines de nanomètres en longueur d'onde. De part et d'autre de la bande de réflectivité, le miroir est généralement bien transparent, [Balembois, 2011]. A la sortie du YAG, nous avons placé une photodiode qui permet de contrôler l'impulsion lumineuse délivrée. De plus, le signal détecté par la photodiode servira à déclencher une acquisition après chaque tir laser lors des études spectroscopiques et temporelle de la luminescence, [Ledru, 2005].

Laser à colorant

Nous utilisons un laser à colorant de type Sirah CSTR-DA-18, composé de miroirs, d'une cavité résonante et d'un amplificateur comme le montre la figure II-7.

Le faisceau de pompage délivré par le YAG arrive sur un premier miroir M_1 qui renvoie 10% du faisceau vers la cavité résonante. Grâce à une lentille cylindrique L_1 , le faisceau est focalisé sur une cuve à colorant de 20 mm de large (cuve 1) à l'intérieur de la cavité résonante. Puis le faisceau laser généré dans l'oscillateur traverse trois lames en incidence de Brewster (LB) qui le polarisent rectilignement. Ensuite, il est réfléchi par deux prismes qui le polarisent verticalement et permettent une rotation du faisceau polarisé. Ce faisceau traverse alors à nouveau la cuve 1 à une hauteur différente ; dans ce cas, la cuve joue le rôle de pré-amplificateur grâce au colorant qui y circule. Ce colorant est pompé à deux hauteurs différentes par une fraction du faisceau issu du Nd :YAG. Les deux fractions du faisceau de pompe sont focalisées dans la cuve de l'oscillateur par deux lentilles cylindriques L_1 et L_2 . Les miroirs M_1 et M_4 renvoient chacun environ 10% de l'intensité du faisceau de pompage. Le faisceau de pompage du pré-amplificateur est

retardé par rapport à celui de l'oscillateur par les prismes à 180° M_2 et M_3 .

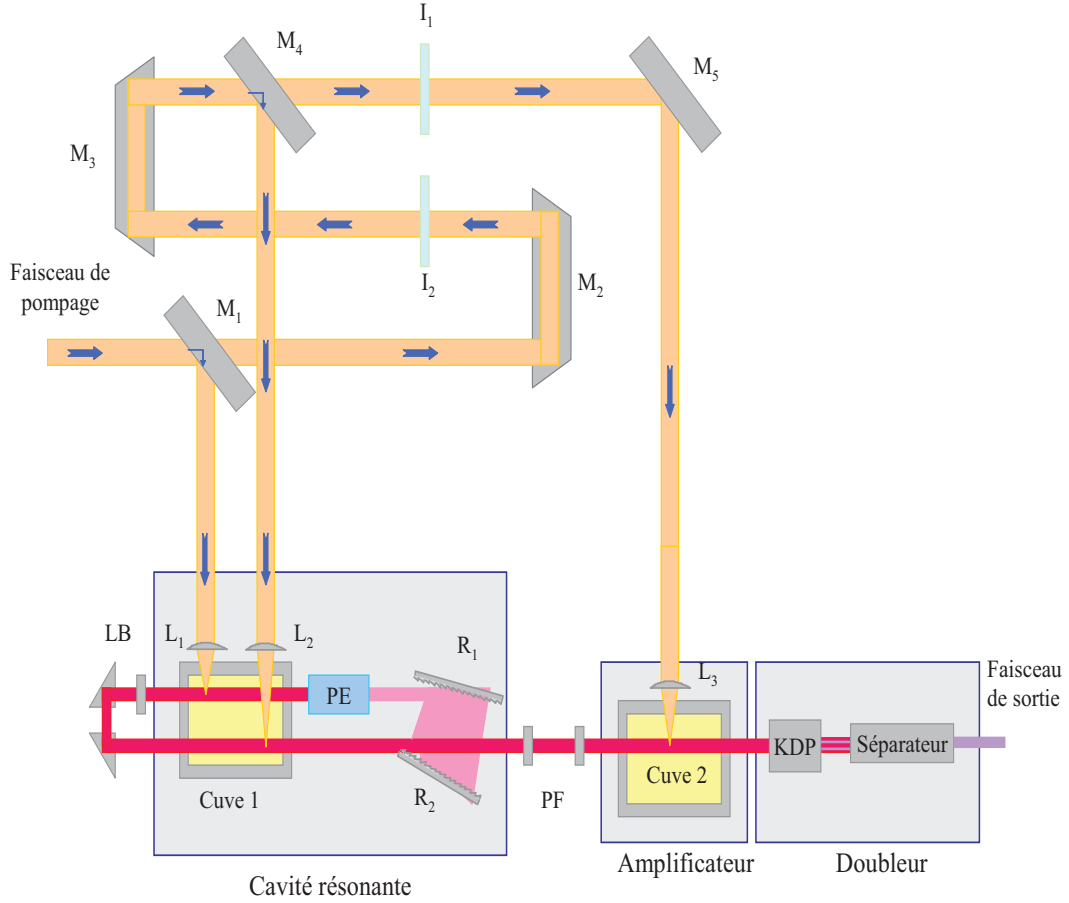


Figure II-7: Dispositif du laser à colorant, inspiré des travaux de [Ledru, 2005].

Le faisceau laser polarisé est envoyé dans la cuve 2 de 40 mm de large pour y être amplifié. La cuve 2 joue le rôle d'amplificateur grâce au colorant pompé par le faisceau de pompage envoyé par le prisme M_5 . En effet, 80% du faisceau de pompage est focalisé par la lentille cylindrique L_3 dans la cuve 2 afin d'amplifier le faisceau laser accordable.

Les prismes M_2 et M_3 introduisent un retard pour le faisceau de pompage entre l'oscillateur, le pré-amplificateur et l'amplificateur. L'orientation des miroirs M_1 et M_4 et du prisme M_5 peut être légèrement modifiée pour optimiser la focalisation des faisceaux de pompage. Cette optimisation influe sur la forme et l'énergie du faisceau après les différentes cuves à colorant, [Ledru, 2005].

La largeur spectrale du faisceau est fixée par les réseaux R_1 et R_2 , de densité égale à

$G=1800$ traits/mm. Dans cette configuration, la gamme de longueurs d'onde accessibles est comprise entre 390 nm et 870 nm avec une largeur spectrale $\Delta\lambda = 1,7 \cdot 10^{-3}$ nm, d'après les données constructeur (Sirah). L'erreur systématique en longueur d'onde est inférieure à 0,03 nm, l'incertitude de reproductibilité en longueur d'onde est inférieure à 0,005 nm. La divergence du faisceau est inférieure à 0,5 mrad et la polarisation rectiligne verticale supérieure à 98%.

Grâce à un cristal doubleur de KDP, la fréquence du faisceau issue de l'amplificateur est ensuite doublé. Ce cristal génère des ondes de second harmonique de type I (polarisation linéaire) entre 260 nm et 400 nm. Son efficacité est de l'ordre de 15 %. L'orientation du cristal est modifiée en fonction de la longueur d'onde du laser à colorant. Un compensateur corrige ensuite le déplacement du faisceau en sortie du cristal. Par la suite, deux prismes de Pellin-Broca placés derrière le compensateur permettent de séparer le faisceau doublé du faisceau non dédoublé.

Comme son nom l'indique, le laser à colorant nécessite l'utilisation d'un colorant, composé organique dissout dans un solvant. Après absorption du faisceau de pompe, le colorant émet sur une large bande spectrale à des longueurs d'onde plus élevées. Le tableau II-2 résume les colorants utilisés, leurs concentrations ainsi que l'état excité grâce à eux.

Colorant	Largeur spectrale	État excité	Oscillateur		Amplificateur	
			Colorant	Solvant	Colorant	Solvant
Rhodamine 610	571 - 612 nm	$6s[1/2]_0$ $6s[3/2]_2$	140 mg	700 mL	68 mg	1000 mL
Coumarin 503	480 - 540 nm	$6p[1/2]_0$ $6p[3/2]_2$ $6p[5/2]_2$	500 mg	1000 mL	360 mg	1800 mL
Coumarin 450	434 - 463 nm	$7p[3/2]_2$ $7p[5/2]_2$	200 mg	1000 mL	180 mg	1800 mL

Tableau II-2: Caractéristiques des colorants utilisés.

L'énergie du faisceau pulsé de sortie après le doubleur est de l'ordre du millijoule et diminue après un usage intensif du colorant, c'est notamment le cas de la Coumarin 450 qui s'use très rapidement et nécessite d'être changée au bout d'une dizaine d'heures de manipulations.

II.1.2.2 Cellule d'analyse et banc de pompage

Le gaz à étudier dans une enceinte d'analyse en acier inoxydable. Le faisceau y pénètre par un hublot en Tétrasil A. Le dispositif de détection de la luminescence est quant à lui placé perpendiculairement au faisceau derrière un hublot en fluorure de magnésium.

Le banc de pompage est similaire à celui utilisé en décharges à barrières diélectriques (paragraphe II.1.1.3) puisque là encore nous nous devons de limiter le nombre d'impuretés présentes. Concernant le gaz, nous aurons recours au même type de bouteilles que précédemment.

Dans les paragraphes précédents nous avons présenté les bancs expérimentaux des différents modes d'excitation : par décharges à barrières diélectriques (paragraphe II.1.1) et par laser pulsé (paragraphe II.1.2). Pour ces deux méthodes, le système de détection de la luminescence est identique, nous allons l'étudier dans le paragraphe suivant.

II.1.3 Systèmes de détection de la luminescence

La luminescence peut être étudiée selon trois méthodes différentes. La première est la spectroscopie d'émission qui collecte le nombre de photons émis en fonction de la longueur d'onde dans un domaine spectral donné. La seconde méthode est une analyse de l'évolution temporelle de la luminescence permettant ainsi de réaliser des déclins de luminescence, plus précisément de classer les photons en fonction de leur instant de détection pour une émission donnée. Enfin la dernière technique est une étude spatio-temporelle de la micro-décharge via une caméra ultra-rapide afin d'observer à la fois le développement de la décharge au cours du temps et sa répartition spatiale d'où

seront extraits films et/ou photos de la décharge.

Les deux premières méthodes nécessitent l'utilisation des mêmes appareils de détection à savoir un monochromateur, un photo-multiplicateur (PM), un dispositif de collecte et d'enregistrement des données temporelles ou spectrales (discriminateur et analyseur multi-canaux) et enfin un ordinateur pour stocker les informations. Monochromateur et photo-multiplicateur seront choisis en fonction de la gamme spectrale étudiée (UVL ou visible-IR).

Concernant l'imagerie, et pour réaliser une analyse spectroscopique plus fine, le dispositif sera différent : nous emploierons un monochromateur plus performant et plus précis couplé à une caméra CCD intensifiée, le tout piloté par ordinateur.

Étudions les différents systèmes en fonction de l'analyse réalisée. Dans un premier temps nous nous consacrerons aux appareils et méthodes nécessaires à l'étude temporelle de la luminescence, puis ceux employés lors de la spectroscopie, pour terminer avec ceux utiles à la réalisation de l'imagerie.

II.1.3.1 Le monochromateur

Quel que soit le mode d'excitation, un monochromateur est directement accolé à l'enceinte remplie de xénon. Dans le visible-IR le monochromateur est un Jarrell Ash MonoSpec 25 placé derrière un filtre passe-haut J517a MTO pour éliminer les effets de second ordre. Dans l'UVL il s'agira d'un Mac Pherson 218. Leurs géométries sont représentées sur les figures II-8 et II-9. La sélection en longueur d'onde de la luminescence visible-IR est faite à l'aide d'un monochromateur Jarrell Ash dans la configuration Czerny–Turner assymétrique. Equipé d'un réseau de densité 1200 traits/mm, ce monochromateur couvre le domaine spectral 350–1000 nm. La sélection en longueur d'onde de la fluorescence UVL est réalisée via le monochromateur UVL Mac Pherson 218 dans la configuration Czerny-Turner, figure II-9. Le domaine spectral couvert dans ce cas est relativement large (105-1600 nm) et le réseau possède une densité de 1200 traits/mm.

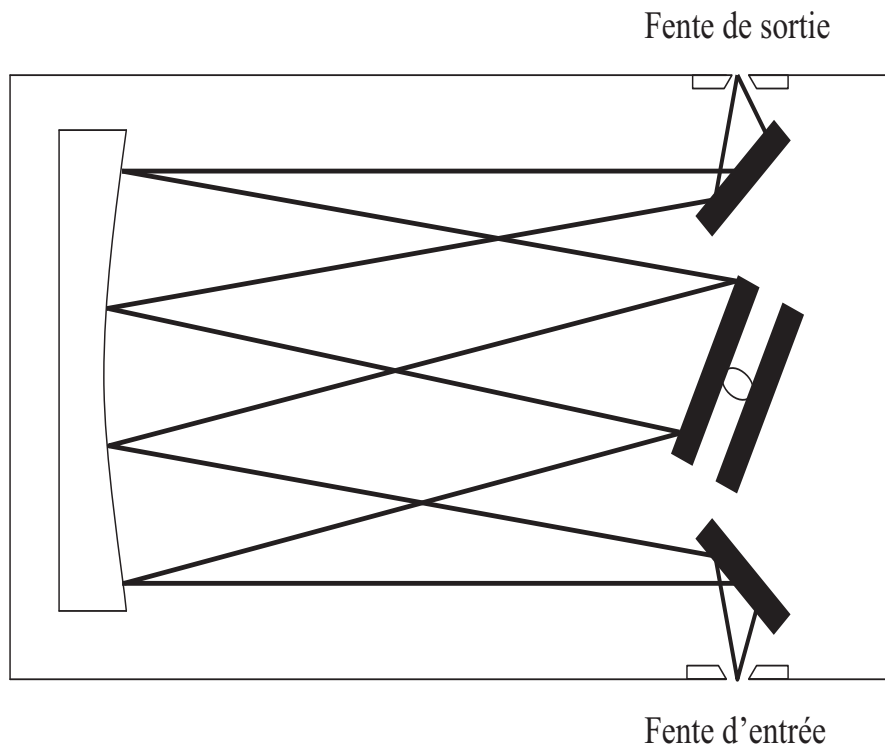


Figure II-8: Configuration Czerny-Turner du monochromateur Jarrell Ash.

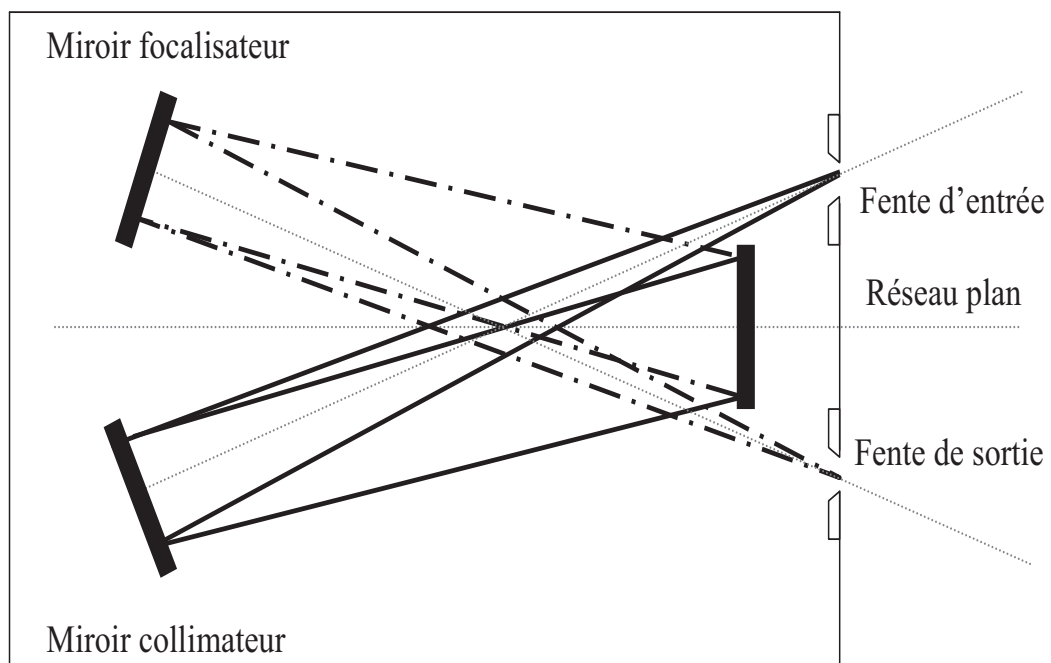


Figure II-9: Configuration Czerny-Turner du monochromateur Mac Pherson.

Les principales caractéristiques de ces deux monochromateurs sont données dans le tableau II-3.

Caractéristiques	Mac Pherson	Jarrell Ash
Réseau	1200 traits/mm	1200 traits/mm
Domaine spectral	105 - 1600 nm	350 - 1000 nm
Dispersion	2,65 nm/mm	2,5 nm/mm
Distance focale	300 mm	250 mm
Ouverture	f/5,3	f/3,5
Précision sur λ	$\pm 0,1$ nm	$\pm 0,2$ nm
PM associé	UVL	visible-IR

Tableau II-3: Caractéristiques des deux monochromateurs.

La largeur spectrale est donc définie par la formule suivante :

$$\text{Largeur spectrale (nm)} = \text{Largeur de fente (mm)} \times \text{Dispersion de l'appareil (nm/mm)}$$

Une fois le domaine spectral défini grâce aux monochromateurs, il faut détecter les photons émis ; c'est le rôle des photo-multiplicateurs.

II.1.3.2 Le photo-multiplicateur

Un photo-multiplicateur (PM) assure la collecte des photons issus de la luminescence. Son fonctionnement est basé sur le principe de l'effet photo-électrique qui résulte d'une collision inélastique entre un photon incident et un électron des couches profondes de l'atome. Un photon issu de la luminescence étudiée vient arracher un électron sur la photocathode. Le faible courant électrique ainsi généré est amplifié par une série de dynodes utilisant le phénomène d'émission secondaire pour augmenter le gain à chaque étage. Au niveau de l'anode, le signal devient suffisamment élevé pour être détecté. De la même façon, en fonction du domaine spectral étudié, le PM nécessaire sera différent, mais dans tous les cas il fonctionnera en comptage de photons.

Dans l'UVL (bande spectrale : 110 - 310 nm) nous emploierons un photo-multiplicateur Solar Blind 510F09-13 de la société E.M.R., sensible dans l'ultraviolet

lointain. La photocathode de ce photo-multiplicateur est en iodure de césium de 6,4 mm de diamètre et est située derrière une fenêtre en fluorure de magnésium. La détection des photons nécessite de garder sous vide secondaire le photo-multiplicateur et le monochromateur. Nous utilisons pour cela un second banc de vide composé d'une pompe turbomoléculaire et d'une pompe à palettes. Le graphique de la figure II-10 représente la courbe de réponse de ce photo-multiplicateur (données constructeur).

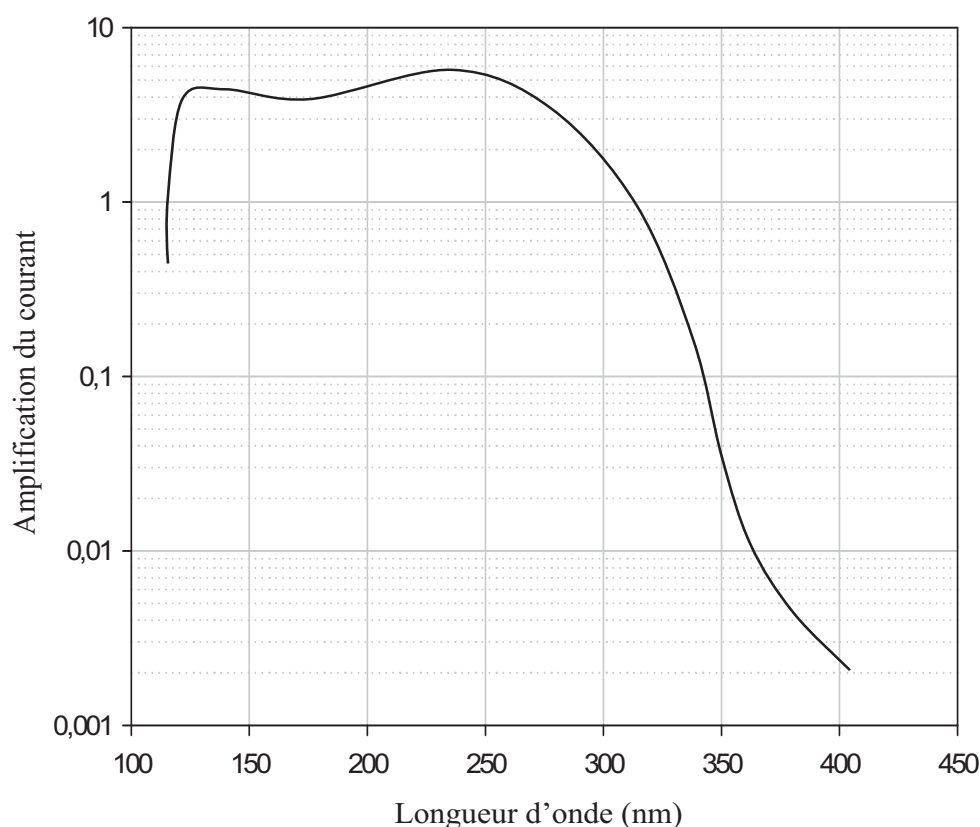


Figure II-10: Courbe de réponse du photo-multiplicateur UVL.

Dans le visible-IR, entre 380 et 890 nm, nous aurons recours à un photo-multiplicateur de la société HAMAMATSU référencé H7422P-50, récemment acheté. Un système de refroidissement est intégré à ce photo-multiplicateur afin qu'il fonctionne dans des conditions optimales (0°C). Le graphique de la figure II-11 représente la courbe de réponse de ce PM donné par le constructeur.

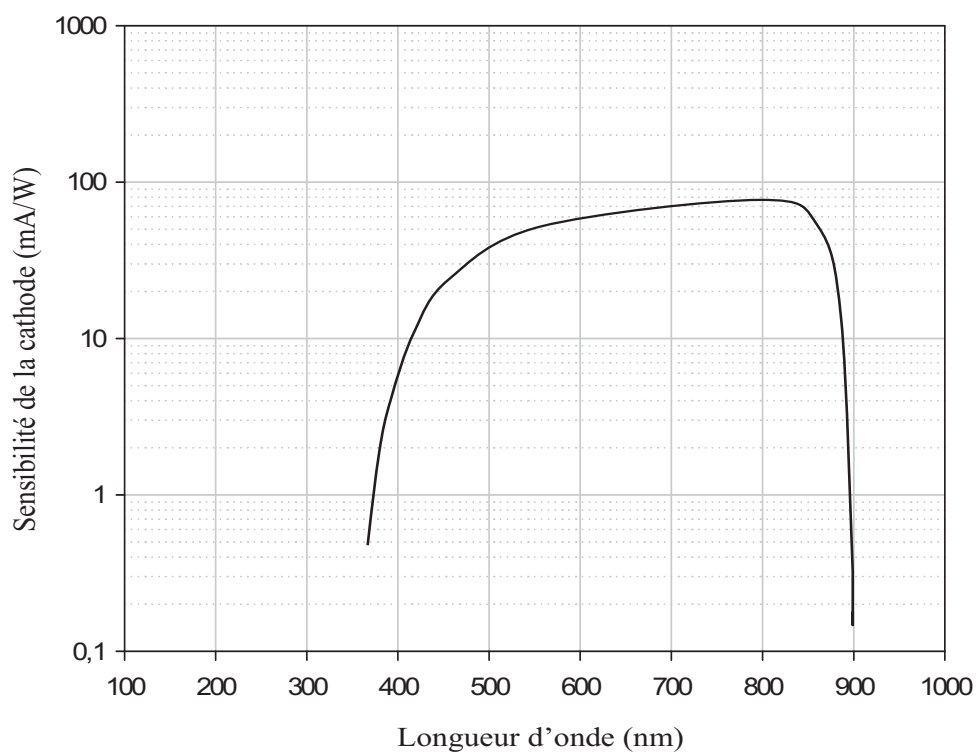


Figure II-11: Courbe de réponse du photo-multiplicateur visible-IR.

Le tableau II-4 récapitule les données caractéristiques des deux photo-multiplicateurs.

Caractéristiques	Photo-multiplicateur UVL	Photo-multiplicateur visible-IR
Domaine spectral	110 - 310 nm	380 - 890 nm
Sensibilité maximale	254 nm	800 nm
Bruit de fond	1 coups toutes les 100 s	70 coups par s à 0,8 V
Temps de montée anodique	2 ns	1 s
Tension maximum supportée	3 kV	1 V
Tension appliquée	2950 V	0,8 V
Diamètre cathode	6,4 mm	5 mm
Température ambiante de fonctionnement	-55 °C / 100 °C	5 °C / 35 °C

Tableau II-4: Caractéristiques des deux photo-multiplicateurs.

Dans les deux cas, pour amplifier les signaux anodiques délivrés par les photo-multiplicateurs, un amplificateur ORTEC modèle VT120 est placé derrière chaque PM. Il est adapté aux signaux linéaires très rapides, avec un temps de montée de 1 ns et une sortie de 5 V. Conçu pour une seule entrée, il a un gain de 200 et sa bande passante se situe entre 10 à 350 MHz. Ainsi, le signal recueilli par l'analyseur multi-échelle (que nous verrons dans le paragraphe II.1.3.4) possède une amplitude totale de l'ordre de 400 mV.

II.1.3.3 Le discriminateur à fraction constante

Une fois amplifié, le signal du photo-multiplicateur est envoyé dans une ligne à retard, puis est corrigé par un discriminateur à fraction constante. Ce dispositif électronique rapide délivre une impulsion négative qui est modifiée à chaque impulsion anodique du PM. Un second discriminateur met en forme les impulsions venant de la photodiode (qui détecte chaque impulsion laser) ou les impulsions de courant provenant de la DBD. Il est possible de sélectionner une seule impulsion par période en ne choisissant que l'alternance positive ou que négative. Cette pulsation négative de courant est, par la suite, envoyée sur un analyseur multi-échelle.

II.1.3.4 L'analyseur multi-échelle

Le principe de l'analyseur multi-échelle repose sur le principe des registres à décalage en technologie ECL (Emitter Common Logic : Logique à émetteurs communs). Le but de cet appareil est de classer les photons suivant leur instant d'arrivée. Pour ce faire nous utilisons un analyseur Stanford Research SR430 présentant les caractéristiques présentées dans le tableau II-5. En DBD, le déclenchement des mesures est produit par une impulsion négative obtenue à partir du courant de la décharge. Elle permet alors de démarrer un train de n impulsions d'horloge d'une période de 5 ns. Le nombre n d'impulsions dépend de la fréquence d'alimentation de la DBD.

Concernant l'excitation sélective, à la suite de l'impulsion laser, le signal de la photodiode va définir l'instant d'origine d'une période d'enregistrement et déclenchera un train de 16384 impulsions d'horloge de période toujours égale à 5 ns.

Caractéristiques	Valeurs
Fréquence de l'horloge interne	200 MHz
Résolution temporelle	minimale 5 ns
	maximale 10,486 ms
Nombre de canaux disponibles	minimal 1024
	maximal 16384
Nombre maximal de photons par canal	32767

Tableau II-5: Caractéristiques de l'analyseur SR430.

Dans les deux cas, à la fin d'une séquence d'enregistrement, les données du registre (photons classés en fonction de leur instant d'arrivée) sont accumulées dans la mémoire principale et une nouvelle séquence d'enregistrement peut commencer dès l'arrivée de l'impulsion de déclenchement ou laser suivante. A la fin d'une manipulation (dont le temps varie en fonction du nombre de photons émis), nous obtenons la variation du nombre de photons émis en fonction du temps. L'évolution temporelle obéit généralement à une loi décrite par une somme d'exponentielles. Les données enregistrées par l'analyseur sont codées en binaire et un programme FORTRAN mis au point au sein de l'équipe les retranscrit fichiers ASCII. De là, seront extraits des histogrammes expérimentaux représentant l'évolution temporelle de la luminescence.

II.1.3.5 Le spectromètre dédié à l'étude spectroscopique

Pour une étude spectroscopique grossière nous utiliserons les appareils présentés jusqu'ici. La chaîne de détection reste inchangée. Comme précédemment, pour chaque longueur d'onde, les impulsions sont classées par l'analyseur multi-échelle SR430 et transférées dans la mémoire de l'ordinateur. Dès lors, l'ordinateur commandera un moteur asynchrone couplé au réseau de diffraction du monochromateur pour modifier la longueur d'onde. Une nouvelle acquisition temporelle a lieu pour cette longueur d'onde. A la fin de la manipulation, toutes ces acquisitions sont mises accumulées permettant ainsi de tracer une évolution en fonction de la longueur d'onde : c'est le

spectre d'émission.

Jusqu'à présent, les mesures effectuées en spectroscopie d'émission ont essentiellement été réalisées dans l'UVL. Nous avons choisi d'étendre au visible-IR et proche infra-rouge la gamme de longueurs d'onde étudiée (soit de 250 à 960 nm). C'est la raison pour laquelle nous devons avoir recours à un autre type d'appareil de détection que celui présenté précédemment (paragraphe II.1.3.1 à II.1.3.4). L'analyse spectroscopique sera, de plus, beaucoup plus fine. Nous utilisons donc un monochromateur et spectrographe Acton SP2750 équipé d'une caméra ICCD intensifiée 512×512 PI-MAX Princeton Instruments.

Les caractéristiques de ce monochromateur sont données dans le tableau II-6 :

Caractéristiques	Monochromateur
Réseau	1200 traits/mm
Domaine spectral	0 - 1400 nm
Dispersion	1,02 nm/mm
Distance focale	750 mm
Ouverture	f/9,7
Précision sur λ	$\pm 0,1$ nm
Résolution CCD	0,06 nm

Tableau II-6: Caractéristiques du monochromateur Acton SP2750.

La caméra ICCD sert de détecteur. L'avantage de cette caméra haute résolution est qu'elle permet d'obtenir plus de 15 images par seconde et une capacité de déclenchement inférieure à la nanoseconde. Le couplage amplificateur-CCD en fibre optique entraîne un plus haut débit de luminescence tout en ayant une très bonne sensibilité.

Pour réaliser les études spectroscopiques, nous devons employer des filtres passe haut. Entre 250 et 380 nm, l'air servira de filtre naturel. Le temps d'exposition sera d'une seconde et le gain de 150. Entre 380 et 600 nm, nous choisirons un filtre 0-53 Corning, un temps d'exposition d'une seconde et un gain de 100. Par contre, entre 600 et 960 nm, le filtre passe haut sera le J517a MTO avec une durée d'exposition de

100 ms pour un gain de 100. Les spectres seront ainsi réalisés à pression et distance inter-électrodes variables. Le tableau II-7 récapitule toutes ces informations.

Longueurs d'ondes	Filtre passe-haut	Temps d'exposition	Gain
250 - 380 nm	air	1 s	150
380 - 600 nm	0-53 Corning	1 s	100
600 - 960 nm	J517a MTO	100 ms	100

Tableau II-7: Conditions de manipulations spectroscopiques.

II.1.3.6 La caméra dédiée à l'étude spatio-temporelle

Enfin, l'imagerie rapide est réalisée grâce au même système : monochromateur et spectropgraphe SP2750 couplé à la caméra ICCD PI-MAX Princeton Instruments.. Afin d'observer l'établissement de la micro-décharge durant une alternance, des prises de vues successives ont été enregistrées toutes les 2 ns (temps d'exposition 2 ns). Chaque image est obtenue après accumulation de 100 micro-décharges. La durée totale d'acquisition est de 1000 ns pour être certain d'observer une décharge entière. La mesure sera déclenchée par le courant de décharge.

Afin de visualiser à la fois le développement de la décharge au cours du temps et sa répartition spatiale, la caméra ICCD est placée perpendiculairement à l'axe de la micro-décharge (à l'emplacement des monochromateurs), l'image de la décharge est focalisée sur la photocathode de l'intensificateur. Cette caméra permet de visualiser des phénomènes très rapides comme l'établissement de l'avalanche électronique initiale du fait de sa très bonne résolution temporelle et du faible temps d'exposition.

Les systèmes de détection de la luminescence ayant été présentés, penchons-nous désormais sur les méthodes de traitement des données lors de l'étude temporelle.

II.2 Traitement des données

II.2.1 Étude temporelle de la luminescence

Nous travaillons en comptage de photons c'est-à-dire que nous utilisons la technique dite de détection des faibles flux lumineux. Employée depuis de nombreuses années au sein de l'équipe par [Salamero, 1984], [Marchal, 1996], [Gardou, 1998], [Merbahi, 2004] et [Ledru, 2005], nous ne présenterons que brièvement les caractéristiques de cette méthode.

II.2.1.1 Méthode de détection lumineuse

Pour cela nous avons recours à la méthode de détection par photo-électron unique (P. E. U.) que nous ne présenterons que brièvement puisqu'elle a été largement décrite dans des travaux antérieurs réalisés au sein du groupe et notamment dans ceux de [Marchal, 1996]. Lorsque le flux lumineux atteignant la photocathode est suffisamment faible, l'impulsion anodique du photo-multiplicateur sera due à un seul photon. Dans ce cas, il est possible d'isoler les différents photo-électrons produits par le photo-multiplicateur et de les détecter séparément. Chaque photon est alors relié à une impulsion électrique unique. La probabilité de détection des photons sur la photocathode du PM suit alors une statistique de Poisson. L'effet photo-électrique est régi par une loi binomiale. La probabilité de détecter n photons lorsque la photocathode reçoit en moyenne \bar{n} photons pendant un intervalle de temps Δt s'écrit [Merbahi, 2004] :

$$P(n, \bar{n}) = \eta^n \frac{\bar{n}}{n!} \exp(-\eta \bar{n}) \quad (\text{II.1})$$

où η est le rendement quantique de photo-multiplicateur en fonction de la longueur d'onde. Si plusieurs photons sont à l'origine d'une seule impulsion anodique, la résolution temporelle est perdue. Lorsque la photocathode d'un photo-multiplicateur est faiblement illuminée, elle peut émettre des photoélectrons isolés qui peuvent être détectés séparément. Dans le processus de détection, chaque photon a une probabilité η de donner lieu à un électron.

Le PM détecte les photoélectrons séparément si la probabilité de détection d'un signal provenant d'un seul photoélectron est très supérieure à la probabilité de détection de la luminescence par plus d'un photoélectron. Sur l'ensemble des histogrammes enregistrés, représentatifs de l'évolution temporelle de la fluorescence émise par excitation laser, le nombre moyen de photons détectés par flash laser est voisin de l'unité. Compte-tenu du rendement quantique du PM, au maximum égal à 8 %, il est possible d'estimer à 82 % le nombre des événements qui échappent à la détection, à 16 % le nombre des événements qui sont détectés à partir d'un photoélectron et à seulement 2 % le nombre des événements qui sont détectés par paquet de plus d'un photoélectron. Pour la DBD, la limite supérieure de la probabilité de détection dans un canal est de l'ordre de 1.10^{-3} par décharge [Merbahi, 2004] ; le rapport des probabilités reste donc inférieur à 0,1 %. Ainsi, dans ces deux cas, nous sommes donc assurés que les taux de comptage par canal sont bien représentatifs de la luminescence sur tout l'histogramme.

Cette méthode présente l'avantage de détecter des flux photoniques extrêmement faibles. Le simple comptage du nombre d'impulsions anodiques permet une très bonne approximation de l'intensité lumineuse. De plus, l'instant d'arrivée du photon sur la photocathode est repéré avec précision permettant ainsi une reconstitution fine de la forme de l'impulsion lumineuse à partir du comptage d'un très grand nombre d'évènements. Cependant, le bruit de fond du photo-multiplicateur constitue une limite non négligeable à la sensibilité de détection. En effet, en l'absence d'émission photonique, un signal parasite issu d'électrons émis spontanément par la photocathode ou des dynodes peut être détecté. La détection est ainsi perturbée puisque ces impulsions parasites ont des amplitudes comparables à celles recueillies lors de réels effets photoélectriques [Salamero, 1984]. Il est donc primordial de choisir des photo-multiplicateurs à faible bruit de fond.

II.2.1.2 Traitement des déclins de luminescence

Nous n'allons pas nous étendre trop sur cette méthode puisqu'elle a été très largement décrite dans de nombreux travaux menés au sein de l'équipe, [Gardou, 1998], [Merbahi, 2004] et [Ledru, 2005]. Comme nous l'avons signalé précédemment (paragraphe

II.1.3.4), l'évolution temporelle de la luminescence peut être décrite par une somme de termes exponentiels. Grâce aux enregistrements fournis par l'analyseur multi-échelle SR430, la valeur de ces constantes de temps pourra être estimée. L'avantage de cet appareil est qu'il permet d'enregistrer simultanément des phénomènes lents et rapides du fait du grand nombre de canaux et d'une résolution temporelle élevée. Cependant, les phénomènes lents sont enregistrés sur de nombreux canaux ; ainsi le nombre de photons enregistrés par canal est faible. C'est pourquoi [Marchal, 1996] a montré dans ses travaux que la méthode d'exploitation des histogrammes sur le principe des moindres carrés reste peu performante. De plus, il a pu vérifier que la répartition statistique des impulsions par canal obéit à une loi de Poisson lorsque le nombre de canaux est élevé. Il a donc mis au point une nouvelle méthode d'exploitation des histogrammes expérimentaux basée sur le principe du maximum de vraisemblance appliqué à une distribution de Poisson. C'est la méthode utilisée pour l'exploitation de nos histogrammes. Le détail de cette méthode ne sera pas présenté ici [Marchal, 1996], [Gardou, 1998].

Rappelons que l'évolution temporelle du nombre d'états excités est décrite par une somme d'exponentielles selon la formule suivante :

$$f(t_u, a_0, a_1, \dots, a_D, b_1, \dots, b_D) = \sum_{p=1}^D a_p \exp(-b_p t_u) + a_0 \quad (\text{II.2})$$

avec a_p et b_p sont respectivement l'amplitude et la fréquence de disparition des états excités, D le nombre de termes exponentiels et u le canal étudié. Chaque terme est associé à la disparition d'un état excité (atomique comme moléculaire) en l'absence de couplage entre états. La méthode développée par [Marchal, 1996] permet d'estimer les paramètres associés $\{a_p, b_p\}$ pour un nombre d'exponentielles p données. Rappelons également que pour un nombre n_u d'impulsions enregistrées dans le canal u , la distribution de Poisson s'écrit :

$$P(n_u) = \frac{(\bar{n}_u)^{n_u}}{n_u!} \exp(-\bar{n}_u) \quad (\text{II.3})$$

La fonction de vraisemblance L est obtenue en remplaçant le nombre d'impulsions moyen \bar{n}_u par l'expression analytique à laquelle obéit l'évolution temporelle puis en recherchant l'estimation des paramètres qui rend la probabilité maximale pour l'ensemble des

points. Cette fonction de vraisemblance se note entre le canal u numéro 1 et le dernier N_c :

$$L = \prod_{u=1}^{N_c} \left[\frac{\left(\sum_{p=1}^D a_p \exp(-b_p t_u) + a_0 \right)^{n_u}}{n_u \Lambda} \exp \left(- \left(\sum_{p=1}^D a_p \exp(-b_p t_u) + a_0 \right) \right) \right] \quad (\text{II.4})$$

Ainsi le système à résoudre est le suivant :

$$\frac{\partial L}{\partial a_p} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial L}{\partial b_p} = 0 \quad (\text{II.5})$$

Les équations normales obtenues forment un système non linéaire par rapport aux paramètres qui est résolu par la méthode de Newton-Raphson. Dans la pratique, l'exploitation d'un histogramme est faite en alternant résolutions graphique et numérique. Dans un premier temps, nous obtenons graphiquement la valeur initiale du terme le plus lent. Ce terme est ensuite déterminé numériquement par un calcul itératif, sur le domaine temporel où la linéarité du tracé montre la présence d'un seul terme. Par la suite, une représentation graphique des résidus en coordonnées semi-logarithmiques permet de vérifier si un terme exponentiel supplémentaire est présent. Si un deuxième terme est présent, la représentation graphique fournira la valeur initiale de ce second terme ainsi que le domaine sur lequel il doit être évalué. Le calcul numérique est repris pour déterminer simultanément les paramètres correspondant aux deux termes exponentiels. Ce procédé est répété jusqu'à exploitation complète de l'enregistrement.

II.2.1.3 Analyse des fréquences de disparition

Lors de l'exploitation des histogrammes, une série de points expérimentaux fait correspondre diverses fréquences de disparition à une pression partielle P donnée et ce, selon le nombre de phénomènes détectés. La méthode d'exploitation permettra de déduire la loi de variation des fréquences de disparition en fonction de la pression partielle du gaz. Puisque le gaz étudié est relativement pur, nous négligerons les collisions entre états excités ainsi que les phénomènes de recombinaison ionique. De ce fait, la fréquence de disparition d'un état est donnée sous la forme :

$$\frac{1}{\tau} = k_1 + k_2 \cdot P + k_3 \cdot P^2 \quad (\text{II.6})$$

où chaque paramètre k_i représente un processus de disparition de l'état excité X^* (disparition soit collisionnelle, soit radiative). Cet état excité peut disparaître selon trois modes différents :

- Disparition radiative : (k_1 en s^{-1})



- Disparition collisionnelle à deux corps : (k_2 en $\text{Torr}^{-1} \cdot s^{-1}$)



- Disparition collisionnelle à trois corps : (k_3 en $\text{Torr}^{-2} \cdot s^{-1}$)



L'ensemble des paramètres (k_1, k_2, k_3) est estimé simultanément par la méthode des moindres carrés à partir des mesures des fréquences de disparition à différentes pressions partielles.

Dès lors, il est primordial d'estimer l'incertitude sur les différentes constantes k_i et donc fréquences de disparition afin de pouvoir vérifier que le choix des termes significatifs dans l'expression de la fréquence de disparition est correct. L'évaluation de la précision des résultats est l'objet du paragraphe suivant.

II.2.2 Expressions des estimations des incertitudes de mesure

L'évaluation de la précision des résultats nécessite une bonne connaissance des incertitudes sur les résultats. Il est donc nécessaire de déterminer les sources d'incertitudes.

II.2.2.1 Sources d'incertitudes

Les évaluations et les estimations des incertitudes de mesures sont déterminées en appliquant les règles générales établies par l'ISO [ISO, 2008] dans Guide pour l'expression

de l'incertitude de mesure (GUM :1995). Dans un premier temps, les principales sources d'incertitudes ont été identifiées. Elles sont regroupées dans le diagramme de cause à effet de la figure II-12.

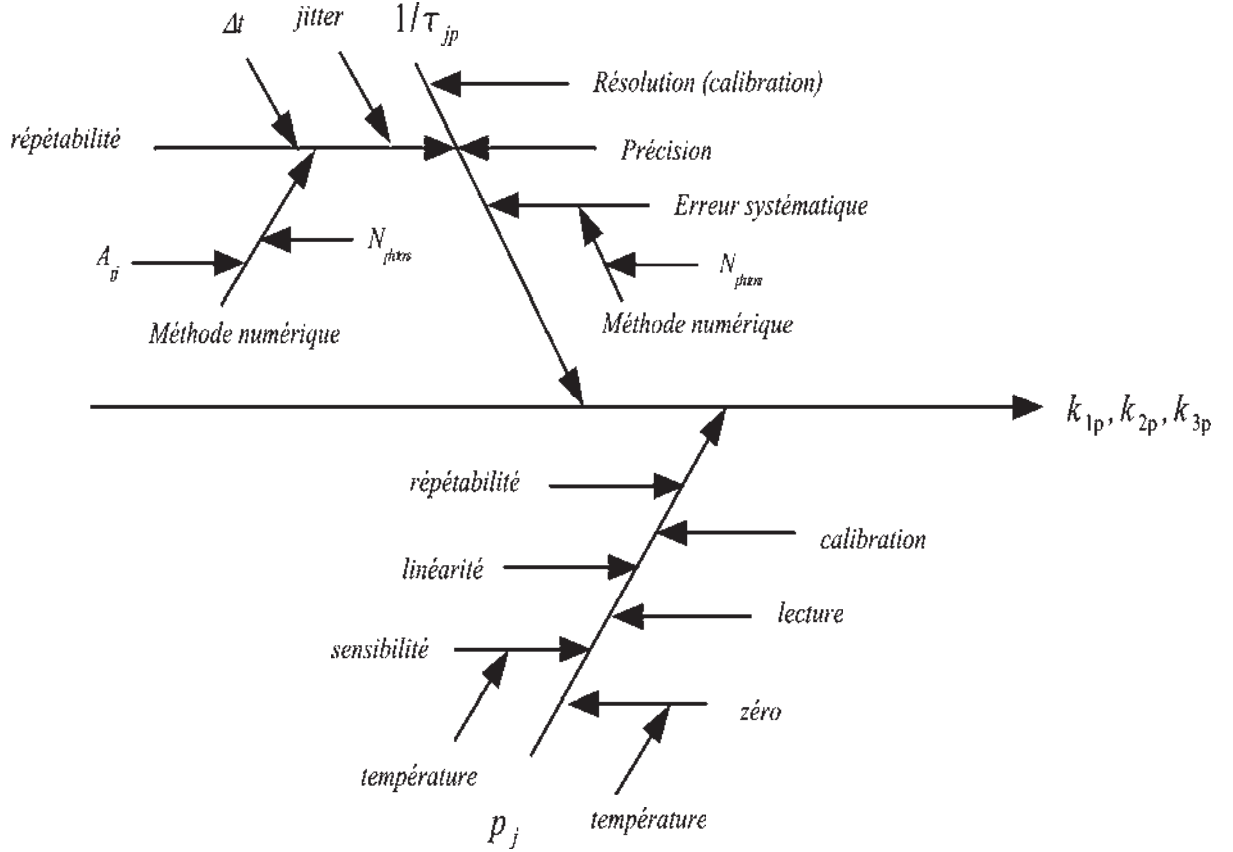


Figure II-12: Diagramme de cause à effet identifiant les principales sources d'incertitude relatives à l'estimation des constantes $k_{1,2,3}$.

Le calcul de la composante de l'incertitude $u\left(\frac{1}{\tau_j}\right)$ est complexe dans la mesure où les différentes sources d'incertitude sont corrélées. Par exemple, le jitter du déclenchement, dû aux fluctuations de la réponse de la photodiode, et la précision de la largeur temporelle de chaque canal Δt ont aussi un effet sur la répétabilité des histogrammes expérimentaux. Cette répétabilité est principalement fonction des fluctuations aléatoires des taux de comptage par canal. La répétabilité de la méthode numérique du maximum de vraisemblance est aussi corrélée au nombre total d'impulsions enregistrées, de la largeur de chaque canal et des amplitudes des différents termes exponentiels. L'erreur

systématique est principalement fonction du nombre total d'impulsions collectées. Quand celui-ci est trop faible, la méthode numérique donne systématiquement des valeurs supérieures aux valeurs vraies. Cette constatation a été faite après avoir exploité des histogrammes simulés par la méthode de Monte-Carlo [Marchal, 1996]. Cette erreur systématique devient négligeable si les taux de comptage par canal sont suffisamment élevés. Cette source d'incertitude peut donc être négligée à condition d'effectuer un test à l'aide d'histogrammes simulés afin de s'assurer que les taux de comptage n'influent pas sur le résultat de la méthode numérique du maximum de vraisemblance. Les seules sources d'incertitudes indépendantes de la répétabilité sont l'incertitude de calibration de l'analyseur multicanaux (incertitude élargie relative de 2×10^{-5}) et la précision de la méthode numérique estimée par l'écart-type des premières valeurs pour les quelles la méthode numérique converge. Ces valeurs sont en effet propres à chaque exploitation numérique d'un histogramme.

La composante de l'incertitude $u\left(\frac{1}{\tau_j}\right)$ liée à la répétabilité a donc été estimé par une analyse statistique (évaluation de type A). Celle-ci est estimée par l'écart-type des valeurs des fréquences de disparitions déterminées à un canal donné par l'exploitation de 30 histogrammes simulés par la méthode de Monte-Carlo.

L'enregistrement de la linéarité différentielle à l'aide d'une source aléatoire de photons a montré [Gardou, 1998] que les intervalles de chaque canal étaient contigus et sans chevauchement et que l'écart-type de la largeur des 16384 canaux n'excédait pas 200 ps. Le fait de faire varier aléatoirement la largeur temporelle Δt dans ces limites n'entraîne pas de variations significatives dans les valeurs déterminées lors de l'exploitation d'histogrammes simulés.

Finalement, en tenant compte de la valeur extrêmement faible de l'incertitude de calibration, la loi de propagation de l'incertitude donne :

$$u\left(\frac{1}{\tau_j}\right) \simeq \sqrt{u_{Précision}^2\left(\frac{1}{\tau_j}\right) + u_{Répétabilité}^2\left(\frac{1}{\tau_j}\right)} \quad (\text{II.10})$$

La composante de l'incertitude de mesure de la pression du gaz est obtenue par une évaluation de type B basée sur les données techniques du constructeur, le certificat de calibration et le contrôle de la température. Toutes les sources sont traitées en tant

qu'écart type et combinées à l'aide de la loi de propagation de l'incertitude :

$$u(p_j) = \sqrt{u^2(\text{rép.}) + u^2(\text{lect.}) + u^2(\text{sens.}) + u^2(\text{zéro}) + u^2(\text{cal.}) + u^2(\text{temp.})} \quad (\text{II.11})$$

II.2.2.2 Incertitudes combinées

La détermination des incertitudes-types composées $u_c(k_p)$ nécessite la connaissance des relations fonctionnelles (ou équations de mesure) f_1, f_2, f_3 liant le mesurande aux grandeurs d'entrée :

$$\begin{cases} k_{1p} = f_1\left(p_j, \frac{1}{\tau_{jp}}\right) \\ k_{2p} = f_2\left(p_j, \frac{1}{\tau_{jp}}\right) \\ k_{3p} = f_3\left(p_j, \frac{1}{\tau_{jp}}\right) \end{cases} \quad (\text{II.12})$$

Les incertitudes-types composées de mesure des constantes désignées par $u_c(k_{1p})$, $u_c(k_{2p})$, $u_c(k_{3p})$ sont obtenues à partir de la loi de propagation des incertitudes en admettant que les sources d'incertitudes relatives aux grandeurs d'entrée p_j et $\frac{1}{\tau_{jp}}$ ne sont pas corrélés :

$$\begin{cases} u_c^2(k_{1p}) = \sum_{j=1}^{N_D} \left(\frac{\partial f_1}{\partial \frac{1}{\tau_{jp}}} \right)^2 u^2\left(\frac{1}{\tau_{jp}}\right) + \sum_{j=1}^{N_D} \left(\frac{\partial f_1}{\partial p_j} \right)^2 u^2(p_j) \\ u_c^2(k_{2p}) = \sum_{j=1}^{N_D} \left(\frac{\partial f_2}{\partial \frac{1}{\tau_{jp}}} \right)^2 u^2\left(\frac{1}{\tau_{jp}}\right) + \sum_{j=1}^{N_D} \left(\frac{\partial f_2}{\partial p_j} \right)^2 u^2(p_j) \\ u_c^2(k_{3p}) = \sum_{j=1}^{N_D} \left(\frac{\partial f_3}{\partial \frac{1}{\tau_{jp}}} \right)^2 u^2\left(\frac{1}{\tau_{jp}}\right) + \sum_{j=1}^{N_D} \left(\frac{\partial f_3}{\partial p_j} \right)^2 u^2(p_j) \end{cases} \quad (\text{II.13})$$

Les coefficients de sensibilité, qui sont les dérivées partielles des équations de mesure f_1, f_2, f_3 en fonction de p_j et de $\frac{1}{\tau_{jp}}$, sont évalués à partir de l'équation différentielle :

$$\begin{bmatrix} df_1 \\ df_2 \\ df_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{bmatrix} \cdot \left(\begin{bmatrix} \sum_{j=1}^{N_D} \epsilon_j d\frac{1}{\tau_{pj}} \\ \sum_{j=1}^{N_D} \frac{\epsilon_j}{\tau_{pj}} dp_j + \sum_{j=1}^{N_D} \epsilon_j p_j d\frac{1}{\tau_{pj}} \\ \sum_{j=1}^{N_D} \frac{2\epsilon_j p_j}{\tau_{pj}} dp_j + \sum_{j=1}^{N_D} \epsilon_j p_j^2 d\frac{1}{\tau_{pj}} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} 0 & \sum_{j=1}^{N_D} \epsilon_j dp_j & \sum_{j=1}^{N_D} 2\epsilon_j p_j dp_j \\ \sum_{j=1}^{N_D} \epsilon_j dp_j & \sum_{j=1}^{N_D} 2\epsilon_j p_j dp_j & \sum_{j=1}^{N_D} 3\epsilon_j p_j^2 dp_j \\ \sum_{j=1}^{N_D} 2\epsilon_j p_j dp_j & \sum_{j=1}^{N_D} 3\epsilon_j p_j^2 dp_j & \sum_{j=1}^{N_D} 4\epsilon_j p_j^3 dp_j \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} k_{p1} \\ k_{p2} \\ k_{p3} \end{bmatrix} \right) \quad (\text{II.14})$$

Finalement, les expressions de $u_c(k_{1p})$, $u_c(k_{2p})$ et $u_c(k_{3p})$ s'écrivent :

$$\begin{aligned}
 \begin{bmatrix} u_c^2(k_1) \\ u_c^2(k_2) \\ u_c^2(k_3) \end{bmatrix} &= \sum_{j=1}^{N_D} \begin{bmatrix} (\alpha_{11}\epsilon_j + \alpha_{12}\epsilon_j p_j + \alpha_{13}\epsilon_j p_j^2)^2 \\ (\alpha_{21}\epsilon_j + \alpha_{22}\epsilon_j p_j + \alpha_{23}\epsilon_j p_j^2)^2 \\ (\alpha_{31}\epsilon_j + \alpha_{32}\epsilon_j p_j + \alpha_{33}\epsilon_j p_j^2)^2 \end{bmatrix} u^2\left(\frac{1}{\tau_{jp}}\right) + \\
 &+ \sum_{j=1}^{N_D} \begin{bmatrix} \left[\alpha_{11}(-\epsilon_j k_{2p} - 2k_{3p}\epsilon_j p_j) + \alpha_{12}\left(\frac{\epsilon_j}{\tau_{jp}} - \epsilon_j k_{1p} - 2k_{2p}\epsilon_j p_j - 3k_{3p}\epsilon_j p_j^2\right) \right. \\ \left. + \alpha_{13}\left(\frac{\epsilon_j p_j}{\tau_{jp}} - 2k_{1p}\epsilon_j p_j - 3k_{2p}\epsilon_j p_j^2 - 4k_{3p}\epsilon_j p_j^3\right) \right]^2 \\ \left[\alpha_{21}(-\epsilon_j k_{2p} - 2k_{3p}\epsilon_j p_j) + \alpha_{22}\left(\frac{\epsilon_j}{\tau_{jp}} - \epsilon_j k_{1p} - 2k_{2p}\epsilon_j p_j - 3k_{3p}\epsilon_j p_j^2\right) \right. \\ \left. + \alpha_{23}\left(\frac{\epsilon_j p_j}{\tau_{jp}} - 2k_{1p}\epsilon_j p_j - 3k_{2p}\epsilon_j p_j^2 - 4k_{3p}\epsilon_j p_j^3\right) \right]^2 \\ \left[\alpha_{31}(-\epsilon_j k_{2p} - 2k_{3p}\epsilon_j p_j) + \alpha_{32}\left(\frac{\epsilon_j}{\tau_{jp}} - \epsilon_j k_{1p} - 2k_{2p}\epsilon_j p_j - 3k_{3p}\epsilon_j p_j^2\right) \right. \\ \left. + \alpha_{33}\left(\frac{\epsilon_j p_j}{\tau_{jp}} - 2k_{1p}\epsilon_j p_j - 3k_{2p}\epsilon_j p_j^2 - 4k_{3p}\epsilon_j p_j^3\right) \right]^2 \end{bmatrix} u^2(p_j)
 \end{aligned} \tag{II.15}$$

II.2.2.3 Incertitude élargie

L'incertitude élargie U s'obtient en multipliant l'incertitude-type composée u_c par un facteur d'élargissement β :

$$U = \beta u_c \tag{II.16}$$

Il est alors commode d'exprimer le résultat d'un mesurage sous la forme $k \pm U$, qui s'interprète comme signifiant que la meilleure estimation de la valeur du mesurande est k et que l'on s'attend à ce que l'intervalle de $k - U$ à $k + U$ comprenne une fraction élevée des valeurs qui pourraient être raisonnablement attribuées à la valeur vraie de k . Si l'on considère que la distribution statistique des valeurs du mesurande k est gaussienne, les incertitudes élargies seront exprimées avec un facteur d'élargissement $\beta = 2$ et un seuil de confiance de 95%.

Jusqu'à présent nous avons présenté le dispositif expérimental ainsi que la façon dont nous traitons les données collectées. Désormais exposons la méthode de calibration du système optique nécessaire avant une étude spectroscopique.

II.3 Méthode de calibration du système optique en spectroscopie et calcul de la densité d'espèces

II.3.1 Calibration du système optique en spectroscopie

Rappelons que les composants du système optique (fibre, monochromateur et détecteur) présentent des réponses spectrales spécifiques à la longueur d'onde sélectionnée. Il est donc primordial d'étalonner préalablement le système optique. Cette calibration est réalisée par comparaison des émissions théoriques d'une source connue aux rayonnements mesurés expérimentalement de cette même lampe. Ce rapport est appelé réponse spectrale $R(\lambda)$ du système optique.

A cet effet, il est courant d'employer des lampes étalons à ruban de tungstène [Quintero et al., 1997], [Jonkers et al., 1996]. Le plan du ruban émissif est perpendiculaire à l'axe optique du système. La source étalon est alimentée en courant continu et mesurée à l'aide d'un shunt associé à un voltmètre. Ce courant circulant est directement lié à la température T de la lampe dont dépend l'émission du filament. La luminance spectrique théorique de la lampe, à température T , à longueur d'onde donnée, par unité de surface et de longueur d'onde (en $W \cdot str^{-1} \cdot nm^{-1} \cdot m^{-2}$) est obtenue par la formule de Planck énoncée par la suite :

$$L_{lampe}^{théo}(\lambda, T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \cdot \frac{\varepsilon(\lambda, T)}{\exp\left(\frac{hc}{k\lambda T}\right) - 1} \quad (II.17)$$

$$= \varepsilon(\lambda, T) \cdot L_{corps-noir}^{théo}(\lambda, T) \quad (II.18)$$

avec :

- h la constante de Planck,
- k la constante de Boltzmann,
- c la célérité,
- T la température ($T = 2684$ Kelvin pour une intensité $I_{étalonnage} = 19,66$ A dans nos conditions de manipulation),

- λ la longueur d'onde,
- $\epsilon(\lambda, T)$ l'émissivité de la lampe à température et longueur d'onde données (dans notre cas, nous la considérerons constante et égale à 0,44 d'après [De-Vos, 1954]),
- $L_{corps-noir}^{théo}(\lambda, T)$ la luminance spectrique du corps noir obtenue dans la littérature en fonction de la température.

$R(\lambda)$ est ensuite obtenue par comparaison des luminances spectriques théorique et mesurée de la lampe [Yubero et al., 2008] et [De-Izarra and Gitton, 2010] selon la relation [De-Vos, 1953] :

$$L_{lampe}^{mes}(\lambda) = G \cdot R(\lambda) \cdot L_{lampe}^{théo}(\lambda, T) \quad (II.19)$$

avec $R(\lambda)$ la réponse spectrale du système optique et G une constante dépendant de la position relative entre la source et la fibre.

Ainsi, pour une longueur d'onde donnée, la réponse spectrale en intensité $R_S(\lambda)$ du système optique est donnée directement par le rapport :

$$R_S(\lambda) = \frac{L_{lampe}^{mes}(\lambda)}{L_{lampe}^{théo}(\lambda, T)} = G \cdot R(\lambda) \quad (II.20)$$

Lors des mesures avec la lampe étalon nous évaluons le signal spectrique S_{lampe}^λ en unités arbitraires (u.a.). Il faut remplacer la lampe par la DBD et se placer dans les mêmes conditions géométriques afin d'obtenir le signal spectrique du plasma S_{plasma}^λ dans les mêmes unités. Dès lors, il est aisé de déterminer le flux spectrique ou puissance spectrique $P_{plasma}^\lambda(\lambda)$ en $W.nm^{-1}$ dont l'expression est :

$$P_{plasma}^\lambda(\lambda) = P_{lampe}^\lambda(\lambda) \cdot \frac{S_{plasma}^\lambda}{S_{lampe}^\lambda} \cdot \frac{\tau_{lampe}}{\tau_{MgF_2}} \quad (II.21)$$

et :

$$P_{lampe}^\lambda(\lambda) = L_{lampe}^{théo}(\lambda, T) \cdot S_{lampe} \cdot d\Omega \quad (II.22)$$

avec :

- $P_{lampe}^\lambda(\lambda)$ la puissance spectrique de la lampe étalon en $W.nm^{-1}$,
- τ_{lampe} le coefficient de transmission de l'enveloppe de la lampe ($\tau_{lampe} = 0,98$),

- τ_{MgF_2} le coefficient de transmission de la paroi de la cellule DBD ($\tau_{MgF_2} = 0, 90$),
- S_{lampe} la surface d'émission de la lampe étalon,
- $d\Omega$ l'angle solide de collection.

Ces calculs de puissances spectrales seront réalisés pour une pression de 400 Torr et pour une distance inter-électrodes de 2 mm (conditions intermédiaires de mesures).

II.3.2 Estimation de la densité de population des états émetteurs atomiques

Pour une décharge homogène, la puissance spectrique fréquentielle P_ν , émise par une raie de faible largeur spectrale, par unité de longueur de décharge, le long d'une corde de longueur d' , est :

$$P_\nu = \frac{hc}{\lambda_0} \cdot \frac{4\pi^2}{\lambda_0^2} \cdot \frac{g_l}{g_u} \cdot \frac{n^*}{n_0} \cdot d' (1 - e^{-\alpha(\lambda) \cdot d'}) \quad (\text{II.23})$$

avec :

- n^* : la densité des états émetteurs de la transition,
- n_0 : la densité d'atomes à l'état fondamental,
- λ_0 : la longueur d'onde centrale de la transition,
- λ : la longueur d'onde de la transition, autour de λ_0 ,
- h : la constante de Planck et c la célérité
- ν : la fréquence,
- $\alpha(\lambda)$: le coefficient d'absorption de la transition, à la longueur d'onde λ ,
- g : poids statistique où u désigne le niveau supérieur tandis que l le niveau bas de la transition.

Si nous transformons cette puissance spectrique fréquentielle P_ν en puissance spectrique par unité de longueur d'onde, la puissance spectrique émise par une raie P_λ , par unité de longueur de décharge le long d'une corde de longueur d' , devient :

$$(P_\lambda)_{\text{unité-longueur}} = \frac{hc}{\lambda_0} \cdot \frac{c}{\lambda_0^2} \cdot \frac{4\pi^2}{\lambda_0^2} \cdot \frac{g_l}{g_u} \cdot \frac{n^*}{n_0} \cdot d' (1 - e^{-\alpha(\lambda) \cdot d'}) \quad \text{en } W.m^{-2} \quad (\text{II.24})$$

Si la transition, supposée non-absorbée (dans ce cas $\alpha(\lambda).d' \rightarrow 0$), est émise par un plasma cylindrique de longueur d , la puissance spectrique émise par cette raie devient :

$$P_{\lambda}^{raie} = \frac{hc^2.4\pi^2}{\lambda_0^5} \cdot \frac{g_l}{g_u} \cdot \frac{n^*}{n_0} \cdot d' \cdot d \quad \text{en } W.m^{-1} \quad (\text{II.25})$$

Compte tenu du faible diamètre de la décharge, estimé à $d' \sim 0,1$ mm, nous pouvons déterminer en première approximation la densité moyennée à la fois spatialement et temporellement, de ces états émetteurs à l'aide d'un calcul de type 0-D de la décharge, en l'assimilant à un cylindre homogène de diamètre d' et de longueur d (distance inter-électrodes). La densité de population d'un état émetteur atomique est alors donnée par :

$$n^* = n_0 \cdot \frac{\lambda_0^5}{4.\pi^2.hc^2.d.d'} \cdot \frac{g_l}{g_u} \cdot P_{\lambda}^{raie} \quad \text{en } m^{-3} \quad (\text{II.26})$$

Le choix de la raie se fait avec les considérations suivantes :

- raie atomique,
- raie optiquement mince,
- émission pouvant être séparée des émissions voisines.

Maintenant que les différents dispositifs expérimentaux ainsi que la méthode de calibration sont exposés, présentons le modèle utilisé pour la caractérisation électrique de la micro-décharge.

II.4 Modèle électrique

A travers ce chapitre, nous allons exposer le modèle électrique équivalent à la micro-décharge générée par l'alimentation sinusoïdale. Nous ne rentrerons pas dans les détails puisqu'il ne s'agit pas de l'objet de cette thèse. Les travaux de Merbahi décrivent avec précision ce modèle, [Merbahi, 2004].

Seuls la tension u_{sup} et le courant i_{sup} d'alimentation sont accessibles par la mesure. La tension est recueillie via une sonde différentielle haute tension alors que le courant est déduit de la mesure de la tension aux bornes d'une charge résistive

de 50Ω placée en série avec la cellule. Les signaux sont recueillis via un oscilloscope Tektronix TDS5054B de bande passante 1GHz. Les données sont ensuite transférées vers un ordinateur pour y être traitées. La figure II-13 représente de façon simplifiée le circuit constitué de l'alimentation sinusoïdale et de la cellule DBD. La décharge générée dans la cellule DBD peut être décrite par le modèle électrique équivalent présenté sur la figure II-13. Ce modèle, étudié dans les travaux de Liu et Neiger, [Liu and Neiger, 2001] et [Liu and Neiger, 2003], permet d'expliquer assez bien le comportement dynamique et macroscopique des décharges DBD symétriques. La décharge sera, quant à elle, représentée par une source de courant dissipative notée i_{dis} . La figure suivante présente le modèle électrique équivalent de la décharge générée dans la cellule DBD.

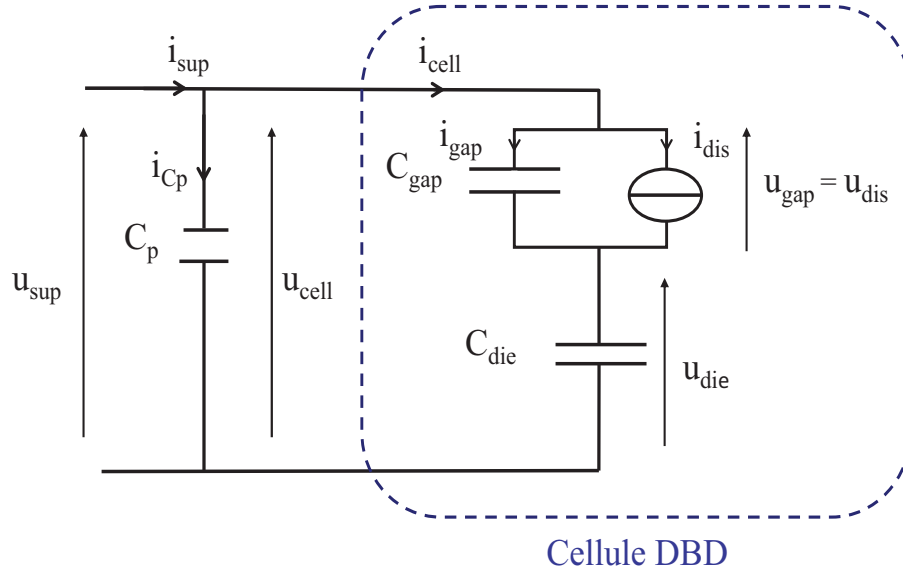


Figure II-13: Schéma électrique simplifié de la décharge.

D'après le schéma précédent de la figure II-13, il est possible de déduire les valeurs des tension et courant aux bornes de la cellule (u_{cell} et i_{cell}) :

$$u_{cell}(t) = u_{sup}(t) \quad (II.27)$$

$$i_{cell}(t) = i_{sup}(t) - i_{Cp}(t) = i_{sup}(t) - C_p \times \frac{du_{sup}(t)}{dt} \quad (II.28)$$

Quatre capacités apparaissent sur ce schéma électrique simplifié :

- une capacité équivalente aux deux diélectriques C_{die} , supposée linéaire :

$$C_{die} = \frac{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_R \cdot S}{2 \cdot d_{die}} = 1,00 \text{ pF} \quad (\text{II.29})$$

- une capacité équivalente à l'espace inter-électrodes C_{gap} , fixe en présence ou non de la décharge :

$$C_{gap} = \frac{\varepsilon_0 \cdot S}{d} = 0,25 \text{ pF} \quad (\text{II.30})$$

- une capacité parasite C_p équivalente aux câbles électriques, sa mesure se fait en l'absence d'électrodes :

$$C_p = 0,1 \text{ pF} \quad (\text{II.31})$$

- une capacité totale de la cellule C_{cell} se déduit de C_{die} et C_{gap} :

$$C_{cell} = \frac{C_{gap} \cdot C_{die}}{C_{gap} + C_{die}} = 0,2 \text{ pF} \quad (\text{II.32})$$

Une fois les grandeurs du schéma électrique définies, nous cherchons à calculer la tension de décharge u_{dis} par l'intermédiaire des tensions aux bornes de la cellule u_{cell} et des diélectriques u_{die} . Nous savons que :

$$u_{cell}(t) = u_{dis}(t) + u_{die}(t) \quad (\text{II.33})$$

Ainsi, la tension aux bornes de la décharge s'obtient à partir de l'équation suivante :

$$\boxed{u_{dis}(t) = u_{cell}(t) - \frac{\int_0^t i_{cell}(t) \cdot dt + q_{die}(0)}{C_{die}}} \quad (\text{II.34})$$

avec $q_{die}(0)$ la charge déposée sur les diélectriques lors de la demi-période précédant la phase de décharge étudiée.

Cherchons désormais à calculer le courant de décharge i_{dis} grâce aux courants aux bornes de la cellule i_{cell} et de l'espace inter-électrodes i_{gap} . Pour cela, rappelons que :

$$i_{cell}(t) = i_{dis}(t) + i_{gap}(t) \quad (\text{II.35})$$

$$\begin{aligned} \iff i_{dis}(t) &= i_{cell}(t) - i_{gap}(t) \\ \iff i_{dis}(t) &= C_{die} \cdot \frac{du_{die}(t)}{dt} - C_{gap} \cdot \frac{du_{dis}(t)}{dt} \end{aligned} \quad (\text{II.36})$$

avec :

$$i_{gap}(t) = C_{gap} \cdot \frac{du_{dis}(t)}{dt} \quad (\text{II.37})$$

$$i_{cell}(t) = C_{die} \cdot \frac{du_{die}(t)}{dt} \quad (\text{II.38})$$

Or, en dérivant l'équation (II.33) en fonction du temps, on obtient :

$$\frac{du_{cell}(t)}{dt} = \frac{du_{dis}(t)}{dt} + \frac{du_{die}(t)}{dt}$$

D'où, en remplaçant $\frac{du_{dis}(t)}{dt}$ dans l'équation (II.36), nous obtenons :

$$\begin{aligned} i_{dis}(t) &= i_{cell}(t) - C_{gap} \cdot \left(\frac{du_{cell}(t)}{dt} - \frac{du_{die}(t)}{dt} \right) \\ &= i_{cell}(t) + C_{gap} \cdot \frac{du_{die}(t)}{dt} - C_{gap} \cdot \frac{du_{cell}(t)}{dt} \\ &= i_{cell}(t) + \frac{C_{gap}}{C_{die}} \cdot i_{cell}(t) - C_{gap} \cdot \frac{du_{cell}(t)}{dt} \end{aligned} \quad (\text{II.39})$$

Ainsi, le courant aux bornes de la décharge s'obtient à partir de l'équation suivante :

$$i_{dis}(t) = \left(1 + \frac{C_{gap}}{C_{die}} \right) \cdot i_{cell}(t) - C_{gap} \cdot \frac{du_{cell}(t)}{dt} \quad (\text{II.40})$$

Le courant $i_{cell}(t)$ peut être considéré comme la superposition de deux courants :

- une composante lente $i_{cell-depl}(t)$ purement capacitive, associée à la dérivée de $u_{cell}(t)$,
- une composante impulsionnelle $i_{cell-pulse}(t)$ intense et rapide, liée à la micro-décharge donc n'existant que durant la décharge (entre instant d'amorçage et d'extinction).

$i_{cell}(t)$ devient alors :

$$\begin{aligned} i_{cell}(t) &= i_{cell-pulse}(t) + i_{cell-depl}(t) \\ &= i_{cell-pulse}(t) + C_{cell} \cdot \frac{du_{cell}(t)}{dt} \end{aligned} \quad (\text{II.41})$$

En remplaçant cette nouvelle écriture de $i_{cell}(t)$ dans l'équation (II.40) et en simplifiant,

nous obtenons le courant aux bornes de la décharge selon la formule :

$$\boxed{i_{dis}(t) = \left(1 + \frac{C_{gap}}{C_{die}}\right) \cdot i_{cell-pulse}(t)} \quad (\text{II.42})$$

Une fois les tensions et courants calculés grâce à ce modèle électrique, nous pourrions obtenir l'énergie nette injectée, la puissance dissipée et la charge délivrée dans une décharge par l'intermédiaire des relations suivantes :

$$p_{dis}(t) = u_{dis}(t) \cdot i_{dis}(t) \quad (\text{II.43})$$

$$e_{dis}(t) = \int_{t_B}^{t_E} u_{dis}(t) \cdot i_{dis}(t) \cdot dt = \int_{t_B}^{t_E} p_{dis}(t) \cdot dt \quad (\text{II.44})$$

$$q_{dis}(t) = \int_{t_B}^{t_E} i_{dis}(t) \cdot dt \quad (\text{II.45})$$

Nous appliquerons donc cette méthode dans la partie suivante afin de déterminer les caractéristiques électriques de la micro-décharge. Elles sont obtenues par le programme électrique (mis au point au sein de l'équipe, dans les travaux de [Merbahi, 2004]) à partir des mesures de u_{sup} et i_{sup} et sont répertoriées dans le tableau II-8.

A travers ce chapitre nous avons présenté l'ensemble du dispositif expérimental, les appareils de détections ainsi que les méthodes employées pour analyser les données collectées. Désormais intéressons-nous aux études menées dans ces travaux de recherche. Le chapitre suivant est une étude de l'excitation par décharges à barrières diélectriques sous alimentation sinusoïdale.

Caractéristiques		Notations	Unités
Tension	d'amorçage	V_a	Volt (V)
Durée		t_a	Seconde (s)
Tension	d'extinction	V_e	Volt (V)
Durée		t_e	Seconde (s)
Temps de montée	du courant de décharge	t_{rise}	Seconde (s)
Temps de descente		t_{fall}	Seconde (s)
Tension	aux bornes de la cellule	u_{cell}	Volt (V)
Courant		i_{cell}	Ampères (A)
Tension	de décharge	u_{dis}	Volt (V)
Courant		i_{dis}	Ampères (A)
Tension	aux bornes du diélectrique	u_{die}	Volt (V)
Courant		i_{die}	Ampères (A)
Énergie	injectée	e_{dis}	Joules (J)
Puissance	dissipée	p_{dis}	Watt (W)
Charge	délivrée	q_{dis}	Coulomb (C)
Champ électrique réduit	à l'allumage	E_a/N	Townsend (Td)
	à l'extinction	E_e/N	Townsend (Td)

Tableau II-8: Caractéristiques obtenues par le programme électrique.

Chapitre III

Étude de l'excitation par DBD mono-filamentaire sous alimentation sinusoïdale

Le banc d'expérimentation présent au sein de l'équipe a d'abord été conçu pour fonctionner en régime sinusoïdal. L'essentiel des travaux menés dans le xénon sur ce banc concerne le rayonnement UVL, à savoir les émissions de l'état résonant, des premier et second continua (respectivement centrés autour de 147, 152 et 172 nm). Les travaux de [Merbahi, 2004] sont une analyse très complète du rayonnement UVL émis par la décharge mono-filamentaire dans le xénon en régime sinusoïdal. Plus particulièrement, [Merbahi et al., 2007] est une étude détaillée du comportement électrique au sein de cette DBD ainsi que de l'efficacité du rayonnement du second continuum (UVL à 172 nm) alors que dans [Sewraj et al., 2009], la spectroscopie dans l'UVL ainsi que la cinétique en post-décharge y sont analysées.

Pour notre étude, nous avons fait le choix de modifier le dispositif expérimental ; nous avons changé la nature et la géométrie des électrodes, tout en ajoutant une colonne de déplacement afin de pouvoir réaliser une étude à distance inter-électrodes variable. Nous n'avons pas jugé utile de reprendre l'analyse de l'influence de la fréquence entre 5 et 100 kHz ; cependant, il nous a semblé judicieux de reprendre quelques mesures électriques à différentes pressions et distances avant de commencer les études spectroscopique et temporelle dans le visible-IR en régime sinusoïdal.

III.1 Analyse électrique

Dans le premier paragraphe de ce chapitre III, nous nous limiterons à une étude électrique non exhaustive de la DBD sous alimentation sinusoïdale ; puisque le modèle électrique utilisé a été présenté dans le paragraphe II.4 du chapitre *Matériels et méthodes*, nous consacrerons cette partie aux mesures électriques obtenues sur le nouveau banc d'expérimentation.

Nous étudierons l'évolution temporelle de la tension et du courant d'alimentation (grandeurs électriques mesurées via un oscilloscope) ainsi que celle des grandeurs présentées dans le tableau II-8 (calculées par le programme de traitement de données, mis au point dans les travaux de [Merbahi, 2004] et amélioré depuis par l'équipe).

Même si les valeurs spécifiques de tensions d'amorçage et d'extinction, du maximum et du temps de montée du courant de décharge, ainsi que celles de l'énergie et de la charge injectées dépendent directement des conditions de fonctionnement, l'allure générale des courbes demeure semblable quelles que soient les conditions. Bien que nous ayons travaillé entre 100 et 760 Torr, pour des distances inter-électrodes de 0,5 à 7 mm, nous avons fait le choix de ne présenter que le cas de l'expérience réalisée dans des conditions intermédiaires à 400 Torr, pour une distance inter-électrodes de 2 mm et une fréquence proche de 10 kHz. Le second point de cette partie de ce chapitre concerne l'étude paramétrique de la décharge à pression et distance inter-électrodes variables.

III.1.1 Évolution temporelle des courants et tensions

Ce début de chapitre a pour but de vérifier que nos résultats électriques sont en accord avec ceux obtenus dans les travaux de [Merbahi, 2004], dans la mesure où le banc expérimental a été modifié et que le programme de traitement des données utilisé au sein de l'équipe a été amélioré. Une fois cette comparaison terminée, nous pourrions nous consacrer à l'étude paramétrique de la décharge à pression et distance inter-électrodes variables.

III.1.1.1 Généralités sur le courant et la tension de cellule

A 400 Torr et 2 mm de distance inter-électrodes, la tension fournie est sinusoïdale, de période 100 μ s et de valeur maximale de 3930 V. Le courant est délivré sous la forme d'alternance d'impulsions positive et négative, de courtes durées. Une étude détaillée de la figure III-1 permet de constater que le courant aux bornes de la cellule (i_{cell}) présente deux composantes :

- une sinusoïdale due à l'effet capacitif de la DBD. Cette composante semble avoir un déphasage de $\pi/2$ en avance par rapport à la tension appliquée,
- une impulsion de courant par alternance de tension, correspondant à la décharge mono-filamentaire dans l'espace inter-électrodes.

Comme nous l'avons expliqué dans le paragraphe II.4 du chapitre *Matériels et méthodes*, nous ne travaillerons pas avec u_{sup} et i_{sup} mais avec u_{cell} et i_{cell} et considérerons d'après les équation II.28 et II.41 que :

$$\begin{aligned} u_{cell}(t) &= u_{sup}(t) \\ &= U_{cell(max)} \cdot \sin(2.\pi. f. t + \theta_{sup}) \end{aligned} \quad (III.1)$$

$$\begin{aligned} i_{cell}(t) &= i_{cell-pulse}(t) + i_{cell-depl}(t) \\ &= i_{cell-pulse}(t) + C_{cell} \cdot \frac{du_{cell}(t)}{dt} \end{aligned} \quad (III.2)$$

Grâce au modèle électrique (présenté dans Chapitre II, paragraphe II.4), nous avons pu calculer un grand nombre de données, notamment les tensions et temps d'amorçage et d'extinction (V_a , V_e , t_a et t_e), durée de décharge, temps de montée et de descente (t_{rise} , t_{fall}), champs électriques réduits à l'allumage et à l'extinction de la décharge ($\frac{E_a}{N}$ et $\frac{E_e}{N}$) ainsi que l'énergie déposée, la puissance dissipée et la charge créée (e_{dis} , p_{dis} et q_{inj}).

Pour l'ensemble des graphiques présentés au cours de cette étude, nous avons pris comme origine temporelle l'instant d'amorçage de la décharge. La figure III-1 est une représentation temporelle, sur une période, des tension et courant aux bornes de la cellule (u_{cell} et i_{cell}), à 400 Torr et 2 mm de distance inter-électrodes.

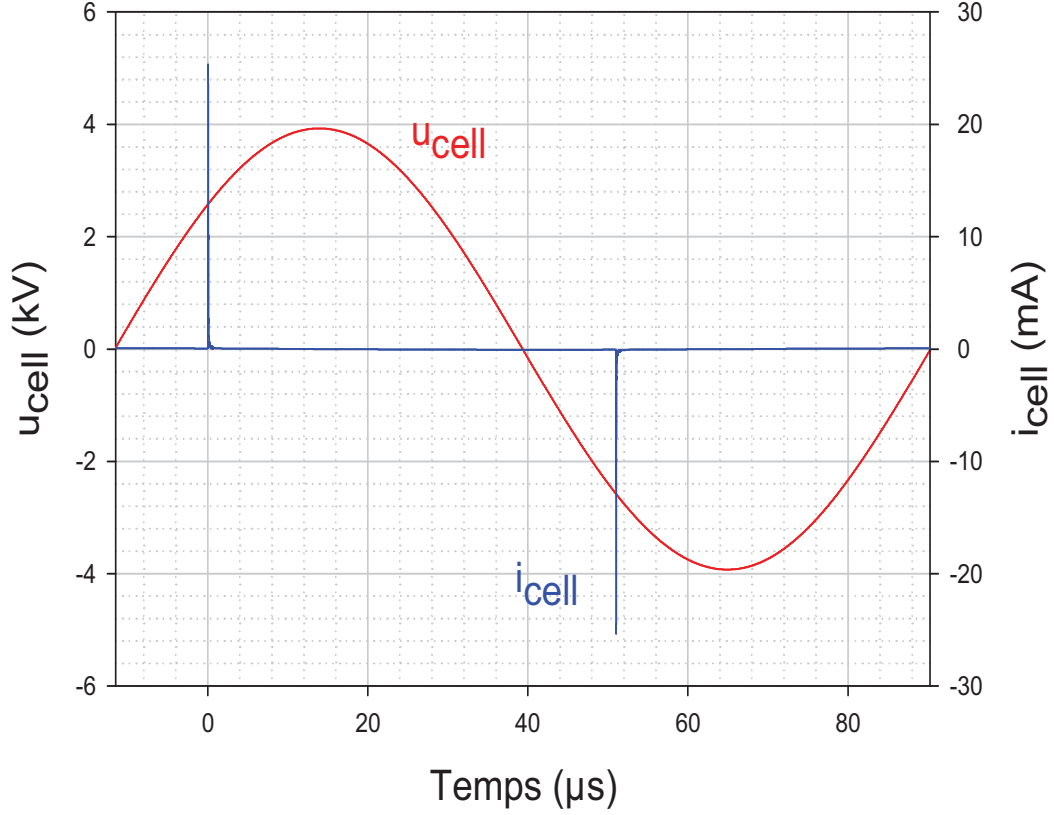


Figure III-1: Évolution temporelle de u_{cell} et i_{cell} mesurés sur une période, dans le xénon, à $f \simeq 10$ kHz, $P = 400$ Torr et $d = 2$ mm.

L'allure générale des courant et tension est tout à fait cohérente avec les résultats de [Merbahi, 2004], ce qui est rassurant au vu des changements effectués sur le banc d'expérimentation. Avant la décharge, la tension u_{cell} aux bornes de la cellule augmente jusqu'à ce que le champ électrique soit suffisant pour initier une avalanche. Durant la décharge qui dure un peu plus de 100 ns, la tension varie très peu. Cependant, le courant de déplacement ne peut être observé sur ces figures car négligeable devant le courant de décharge. La figure III-2 est un agrandissement sur la tension et le courant de décharge afin d'apprécier la forme générale de ce dernier. La forme du courant semble tout à fait cohérente avec les résultats de [Merbahi, 2004] obtenus dans les mêmes conditions ; le premier pic de courant correspondrait à l'arrivée de l'avalanche électronique initiale sur l'anode puis le streamer positif se propage de l'anode vers la cathode.

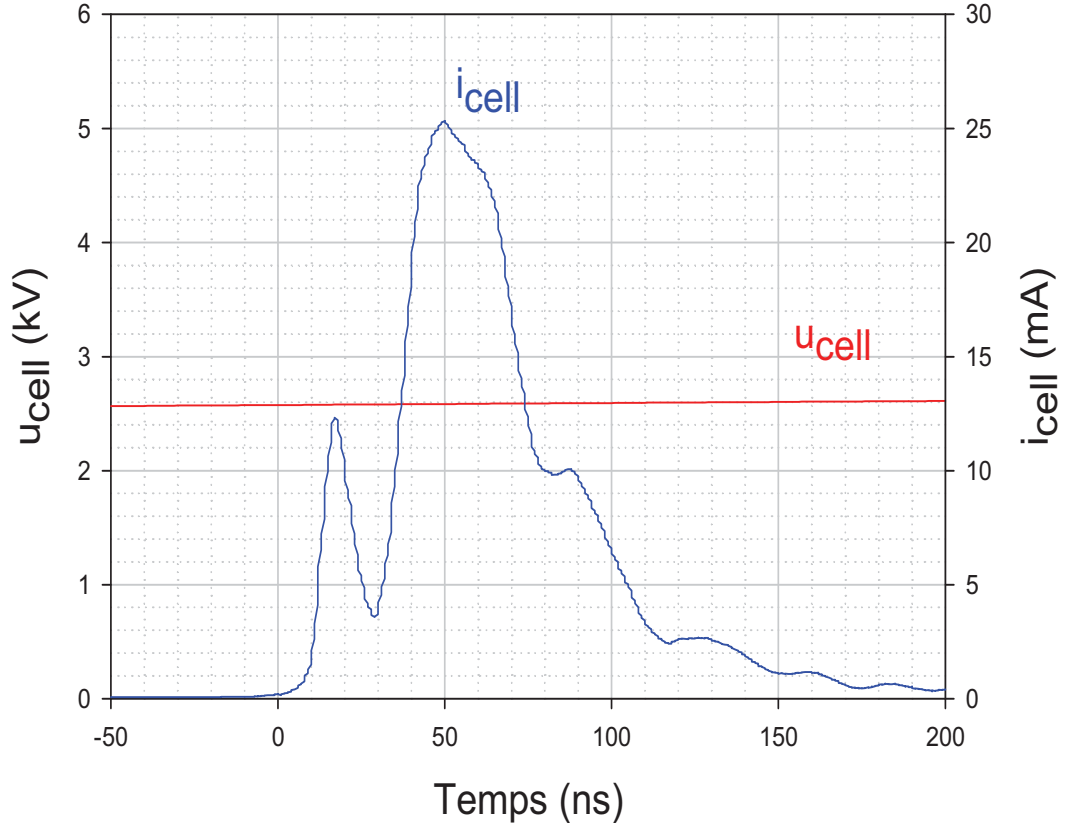


Figure III-2: Agrandissement de u_{cell} et i_{cell} , dans le xénon, à $f \simeq 10$ kHz, $P = 400$ Torr et $d = 2$ mm.

Le maximum de courant est observable au bout d'une cinquantaine de nanosecondes et vaut environ 25 mA, nous sommes tout à fait en accord avec les travaux de [Merbahi, 2004]. Nous pouvons donc poursuivre les études électriques et spectroscopiques de la décharge.

III.1.1.2 Analyse temporelle des courants et tensions

Nous nous contenterons de présenter les résultats obtenus à 400 Torr, 2 mm et fréquence voisine de 10 kHz puisque les formes d'ondes restent globalement semblables quelques soient la pression alors que l'amplitude de la tension, le courant, le temps de montée et la durée d'impulsion sont liés à la pression. Avant de commencer cette étude, un petit rappel s'impose afin de définir chacune des caractéristiques étudiées par la suite, pour cela la figure II-13 (Chapitre II, paragraphe II.4) permet de visualiser

l'ensemble de ces grandeurs. Contrairement à u_{cell} et i_{cell} , la somme des tensions aux bornes des diélectriques (u_{die}), la tension présente dans l'espace inter-électrodes (u_{dis}), son courant i_{gap} , ainsi que le courant de décharge (i_{dis}) sont obtenus à partir du modèle électrique (décrit dans Chapitre II, paragraphe II.4). La figure III-3 est une représentation temporelle de l'ensemble de ces grandeurs.

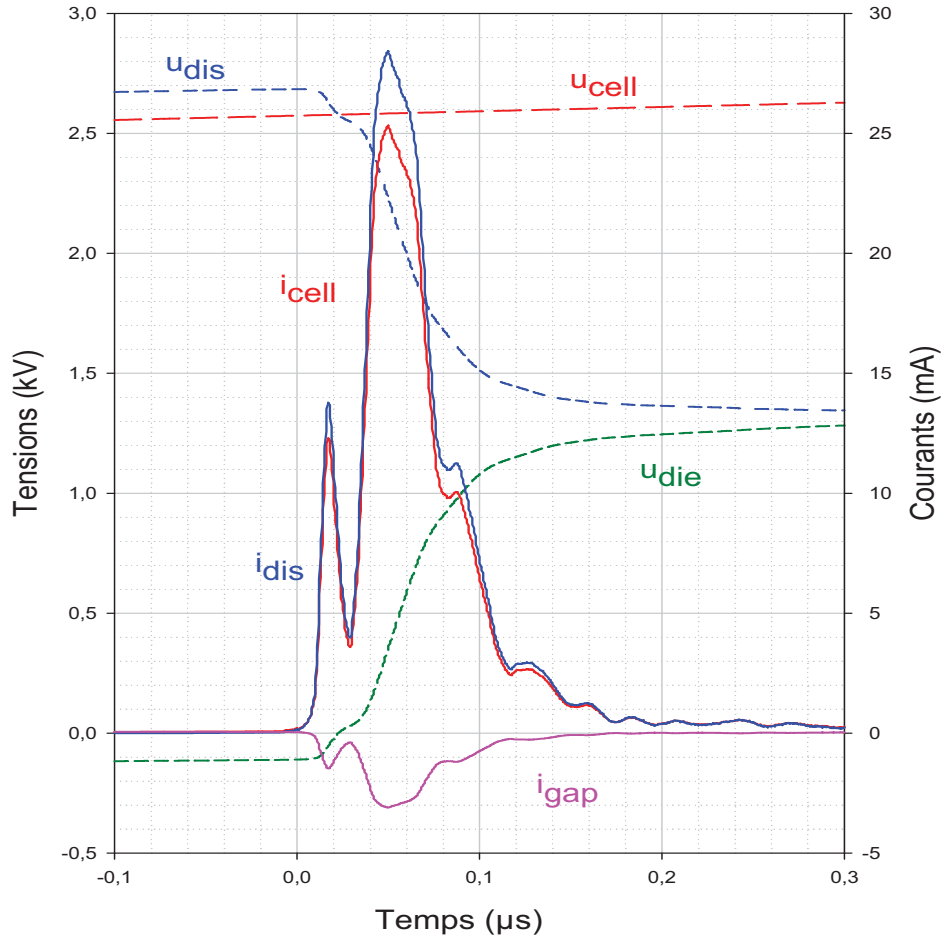


Figure III-3: Évolution temporelle de u_{cell} , u_{dis} , u_{die} , i_{cell} , i_{dis} et i_{gap} lors de la décharge, dans le xénon, à $f \simeq 10$ kHz, $P = 400$ Torr et $d = 2$ mm.

Dans la mesure où, sur la figure III-3, nous ne travaillons que sur l'alternance positive, nous ne pouvons observer l'alternance négative précédente de la tension u_{cell} . Or celle-ci est importante puisqu'elle est responsable d'une accumulation de charges à la surface des diélectriques, expliquant ainsi qu'en début d'alternance positive la tension aux bornes des diélectriques (u_{die}) soit négative. Jusqu'à l'amorçage ($t = 0$), la cellule

est considérée comme un diviseur capacitif de tension. La tension présente dans l'espace inter-électrodes (u_{dis}) peut être décrite par l'équation suivante :

$$u_{dis}(t) = \left(\frac{C_{die}}{C_{gap} + C_{die}} \right) \cdot u_{cell}(t) + U_0 \quad (\text{III.3})$$

U_0 tient compte des charges accumulées sur les électrodes durant l'alternance précédente. Cette équation permet d'expliquer que u_{dis} et u_{cell} suivent la même évolution jusqu'à ce que u_{dis} atteigne une valeur maximale dite tension d'amorçage (ici $V_a = 2672$ V) : la phase d'amorçage apparaît puisque le champ électrique axial a atteint une valeur suffisante. A ce moment là, l'ionisation entraîne le développement d'une avalanche électronique initiale se propageant de la cathode vers l'anode. Il s'agit de l'amorçage de type Townsend car durant cette période, u_{dis} reste sensiblement constante (plateau sur la figure). La tension aux bornes du diélectrique (u_{die}) est négative du fait de l'alternance négative avant l'amorçage.

Ensuite, lors de la phase de décharge, la tension u_{dis} décroît du fait de l'accumulation de charges sur les diélectriques. Le streamer positif se propage de l'anode vers la cathode ; la couche cathodique formée entraîne une augmentation de la tension aux bornes des diélectriques, c'est pourquoi u_{die} augmente lors de la décharge, jusqu'à atteindre une valeur maximale en fin de décharge. De son côté, la tension aux bornes de la décharge u_{dis} atteint une valeur minimale dite tension d'extinction (ici, $V_e = 1341$ V). La décharge s'éteint alors.

Quant à la tension appliquée à la cellule (u_{cell}), elle reste relativement constante tout au long de la décharge. Concernant les courants, analysons désormais leur évolution temporelle grâce à la figure III-4.

Les décharges à barrières diélectriques sont caractérisées par quatre phases importantes : la formation de l'avalanche électronique initiale, la propagation du streamer positif vers la cathode, la formation de la couche cathodique puis la phase de post-décharge. En observant l'allure du courant traversant la cellule (i_{cell}) en fonction du temps, il est possible de retrouver ces différentes zones. Plusieurs études ont été menées pour expliquer ces phénomènes, notamment au sein de notre équipe grâce aux travaux, dans le xénon, de Merbahi [Merbahi, 2004], de Sewraj [Sewraj et al., 2009] ou de

Rodriguez [Rodriguez-Akerreta, 2010] dans l'azote.

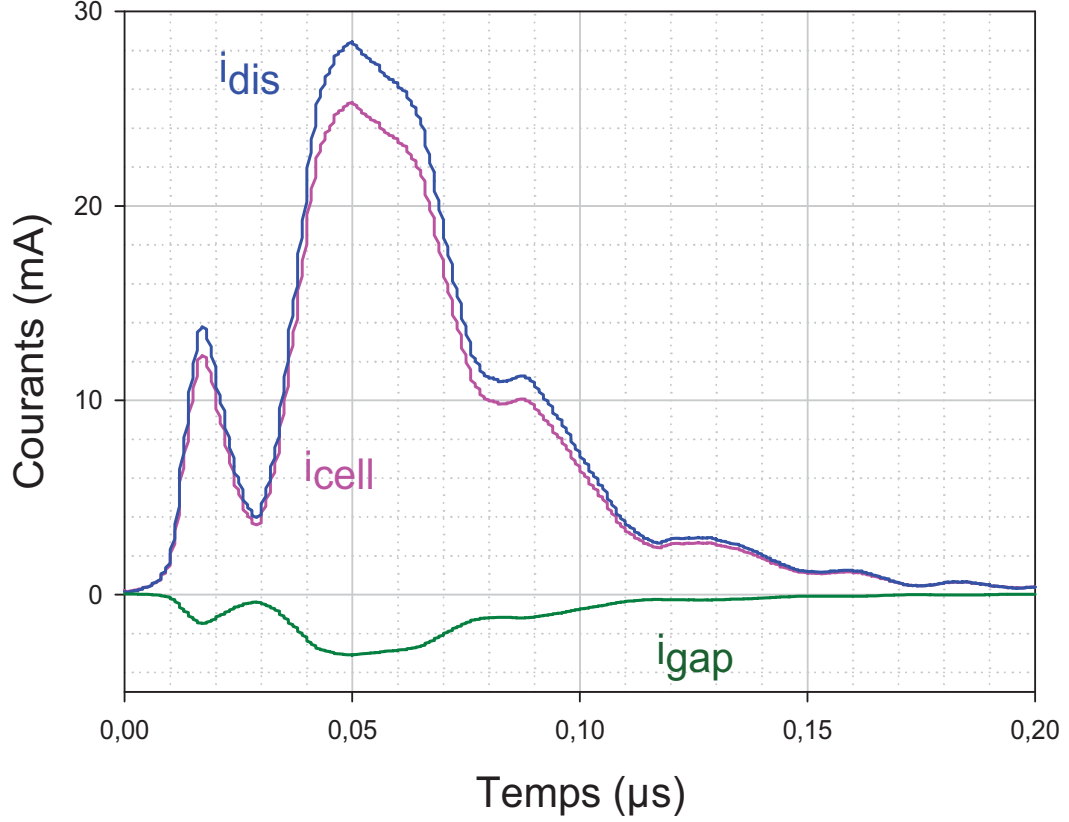


Figure III-4: Évolution temporelle de i_{cell} , i_{dis} , i_{gap} lors de la décharge, dans le xénon, à $f \simeq 10$ kHz, $P = 400$ Torr et $d = 2$ mm.

Au début de l'alternance positive, le courant (i_{cell}) traversant la cellule croît une première fois rapidement pour diminuer par la suite. Il se forme alors un pic caractéristique de la propagation de l'avalanche électronique initiale sur l'anode. Puis i_{cell} ré-augmente fortement jusqu'à atteindre une valeur seuil $i_{cellMax} = 25$ mA ; il s'agit de la phase de propagation du streamer. Puis le courant de cellule va diminuer à nouveau pendant la phase de formation de la couche cathodique pour atteindre une valeur nulle pendant la phase d'extinction.

Du fait de la relation (équation II.42) liant i_{cell} et i_{dis} , que l'on rappelle ici, il est aisé de comprendre pourquoi ces deux courants suivent à peu près la même évolution, avec i_{dis} légèrement supérieure à i_{cell} :

$$i_{dis}(t) = \left(1 + \frac{C_{gap}}{C_{die}}\right) \cdot i_{cell-pulse}(t) \quad (\text{III.4})$$

Concernant le courant (i_{gap}) traversant le condensateur C_{gap} , c'est-à-dire le courant correspondant à l'espace inter-électrodes, il est négatif et relativement faible du fait de la relation suivante (équation II.36) : $i_{gap} = i_{cell} - i_{dis}$.

Enfin, nous constatons sur les différents courants, la présence d'oscillations lors de la décharge qui seraient dues aux capacités parasites et à l'inductance de fuite.

III.1.1.3 Caractéristique courant-tension de la décharge

La figure III-5 représente la caractéristique courant-tension $i_{dis} = f(u_{dis})$ de la micro-décharge dans le xénon, pour une pression de 400 Torr, une distance inter-électrodes de 2 mm et une fréquence proche de 10 kHz. Nos résultats sont cohérents avec ceux obtenus dans les travaux de [Merbahi, 2004], aussi bien au niveau de l'allure que des valeurs acquises dans des conditions similaires.

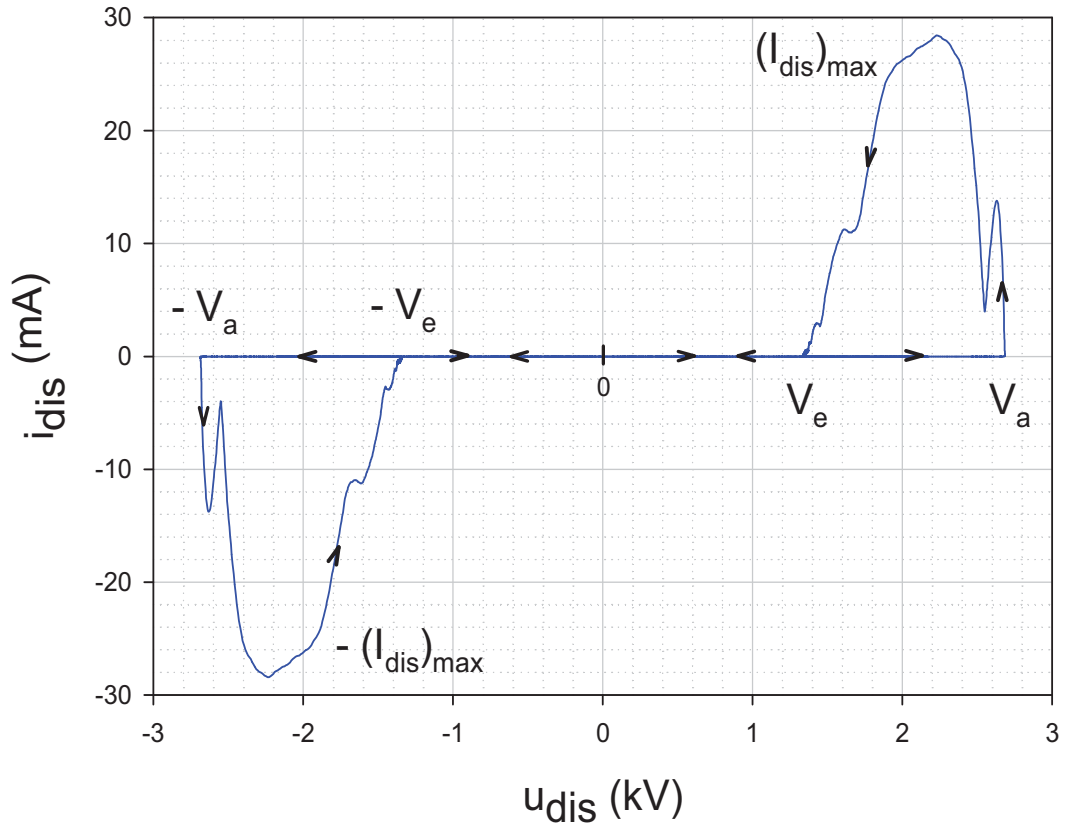


Figure III-5: Caractéristique courant-tension dans le xénon, à $f \simeq 10$ kHz, $P = 400$ Torr et $d = 2$ mm.

Pour étudier ce graphique, plaçons-nous au niveau de la tension d'amorçage ($V_a = 2672$ V). Pendant la phase d'amorçage, le courant augmente rapidement alors que la tension reste relativement constante. Ensuite apparaît la phase de streamer durant laquelle le courant continue à croître tandis que la tension diminue. Durant la propagation de l'onde d'ionisation, une fois le courant maximal atteint (ici, 25 mA), courant et tension diminuent jusqu'à l'extinction de la décharge ; la tension d'extinction V_e vaut ici 1341 V.

Au niveau de l'alternance négative, tout se passe de la même manière, avec des valeurs négatives de courants et tensions.

A présent que nous sommes certains que les modifications apportées sur le banc d'expérimentation n'affectent pas les résultats puisque ceux-ci sont en accord avec les précédents travaux de [Merbahi, 2004], nous pouvons présenter les résultats d'une étude plus originale au sein de notre équipe, à savoir l'influence de la distance inter-électrodes sur les différents résultats.

III.1.2 Étude paramétrique de la décharge

Nous allons présenter l'influence de la pression et de la distance inter-électrodes sur les grandeurs caractéristiques de la décharge, pour une fréquence proche de 10 kHz. Ici nous n'aborderons que les résultats les plus probants et les plus exploitables, dans des conditions intermédiaires, pour des électrodes espacées de 1/2/3 mm, entre 100 et 700 Torr, même si ces travaux ont été réalisés entre 0,5 et 7 mm.

III.1.2.1 Tension u_{cell} et courant i_{cell} aux bornes de la cellule

A travers ce paragraphe, nous allons étudier les évolutions temporelles de la tension u_{cell} et du courant i_{cell} aux bornes de la cellule en fonction de la pression et de la distance inter-électrodes.

- Influence de la pression

La figure III-6 est une représentation de u_{cell} et i_{cell} en fonction de la pression.

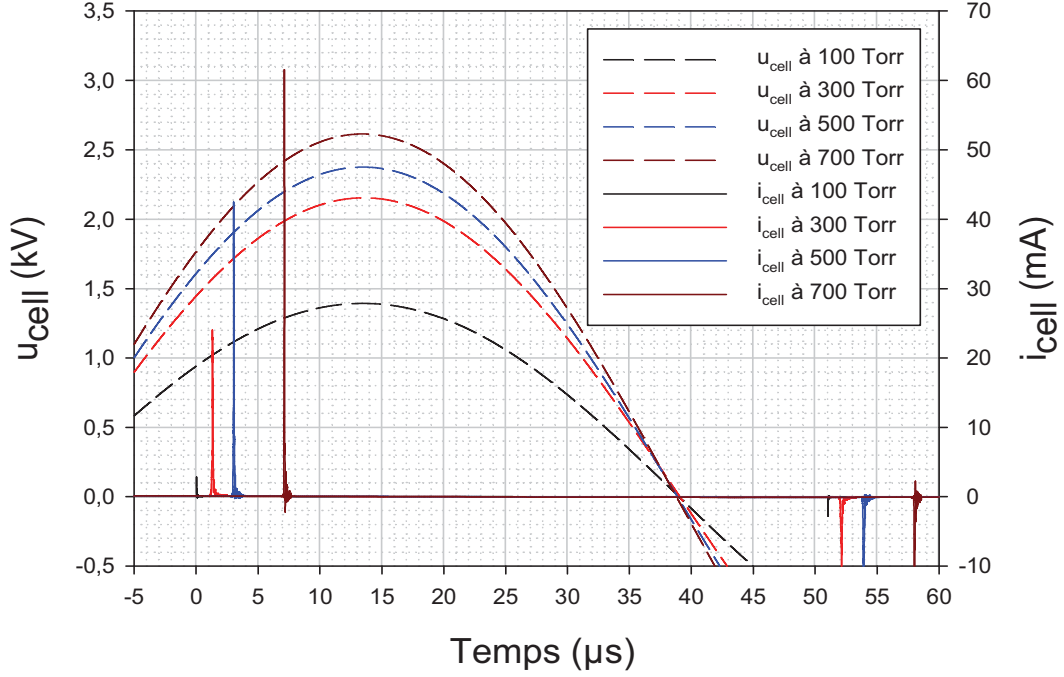


Figure III-6: Influence de la pression sur u_{cell} et i_{cell} , dans le xénon, à $f \simeq 10$ kHz et $d = 2$ mm.

Nous nous sommes placés à distance inter-électrode égale à 2 mm pour être dans des conditions intermédiaires ; l'origine des temps est prise au début de la décharge ayant lieu à 100 Torr afin d'apprécier le décalage temporel du courant en fonction de la pression.

Comme nous nous en doutons au vu des résultats de [Merbahi, 2004], la pression joue un rôle sur les caractéristiques de la cellule. En effet, plus la pression augmente, plus l'amplitude de la tension aux bornes de la cellule (u_{cell}) devra être importante pour déclencher la décharge mono-filamentaire. Ainsi la tension aux bornes de la cellule sera nécessairement plus forte. Le courant traversant la cellule (i_{cell}) croît lui aussi avec la pression mais son apparition est retardée du fait de l'augmentation de la tension d'amorçage.

- Influence de la distance inter-électrodes

La figure III-7 est une représentation de u_{cell} et i_{cell} en fonction de la distance inter-électrodes, à 400 Torr.

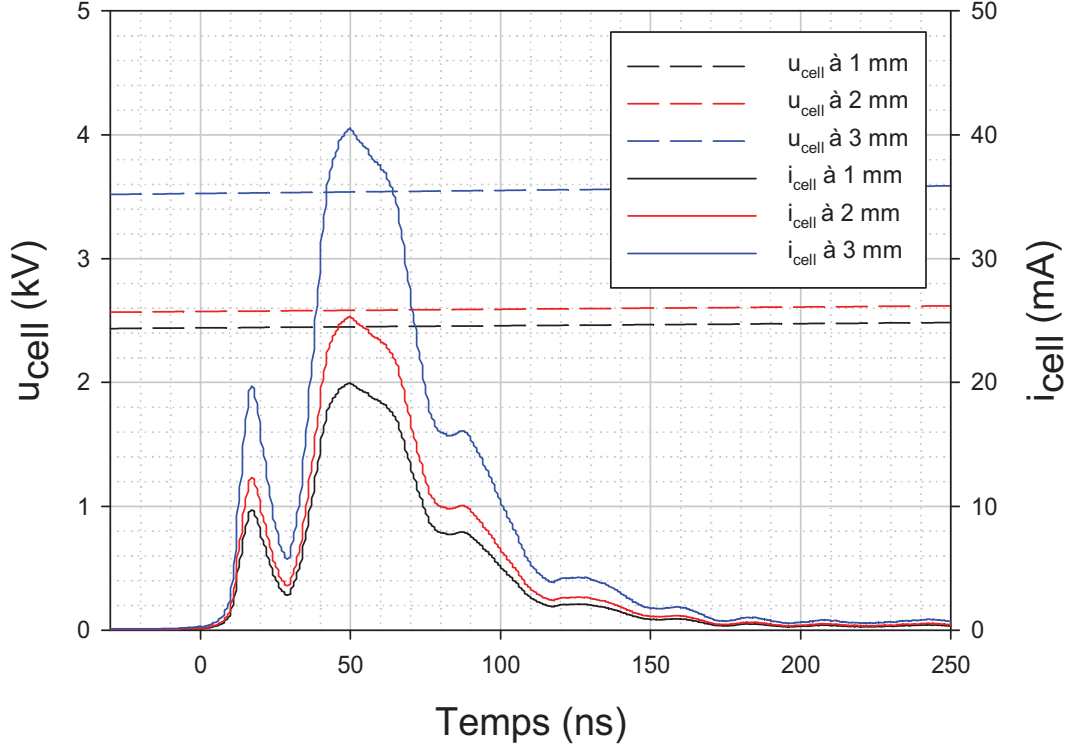


Figure III-7: Influence de la distance sur u_{cell} et i_{cell} , dans le xénon, à $f \simeq 10$ kHz et $P = 400$ Torr.

Pour mieux appréhender la forme du courant, dans ce cas nous avons pris le début de chaque décharge comme origine temporelle. Dans ce contexte là, nous remarquons qu'à pression donnée, amplitude de la tension et distance inter-électrodes évoluent dans le même sens. Il en est de même pour l'amplitude du courant. Ici encore, à mesure que la distance inter-électrodes augmente, la décharge se crée plus tardivement. Ce phénomène ne s'observe pas sur le graphique III-7 puisque nous avons pris, pour chaque cas, le début de la décharge comme origine temporelle.

III.1.2.2 Tension d'amorçage V_B

Nous allons étudier l'effet de la pression et de la distance inter-électrodes sur la tension d'amorçage ou de claquage V_B . Nous nous attendons à trouver une tension d'amorçage qui dépende du produit pression \times distance ($P \times d$).

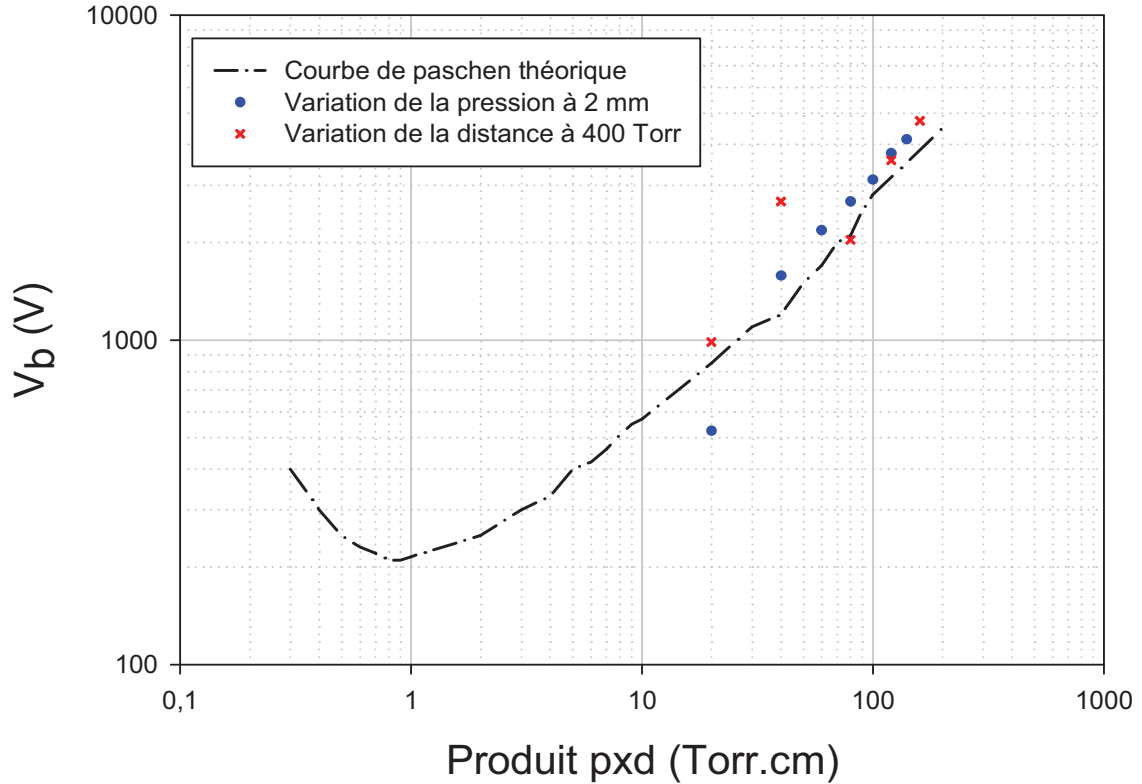


Figure III-8: Évolution de la tension d'amorçage dans le xénon en fonction du produit $p \times d$ et courbe de Paschen, d'après [Kruithof, 1940], [Schönhuber, 1969] et [Bhattacharya, 1976].

La courbe de Paschen, représentée en pointillés sur la figure III-8, a été déterminée par l'expérience dans différents travaux, notamment ceux de Kruithof [Kruithof, 1940], Schönhuber [Schönhuber, 1969] ou Bhattacharya [Bhattacharya, 1976]. Nos résultats à pression et distances variables sont également présents sur cette même figure. Par des croix rouges nous étudions l'influence de la distance inter-électrodes à 400 Torr (de 0,5 à 4 mm) et par des points bleus, l'effet de la pression à 2 mm sur le produit $p \times d$ (de 100 à 700 Torr). Comme nous pouvons le constater, nous travaillons à droite du minimum de Paschen, sur la partie croissante de la courbe. Tension d'amorçage et produit $P \times d$ devraient varier dans le même sens : lorsque l'un augmente, l'autre aussi.

La figure III-9 représente l'évolution de la tension d'amorçage V_B en fonction de la pression et de la distance inter-électrodes à fréquence avoisinant 10 kHz.

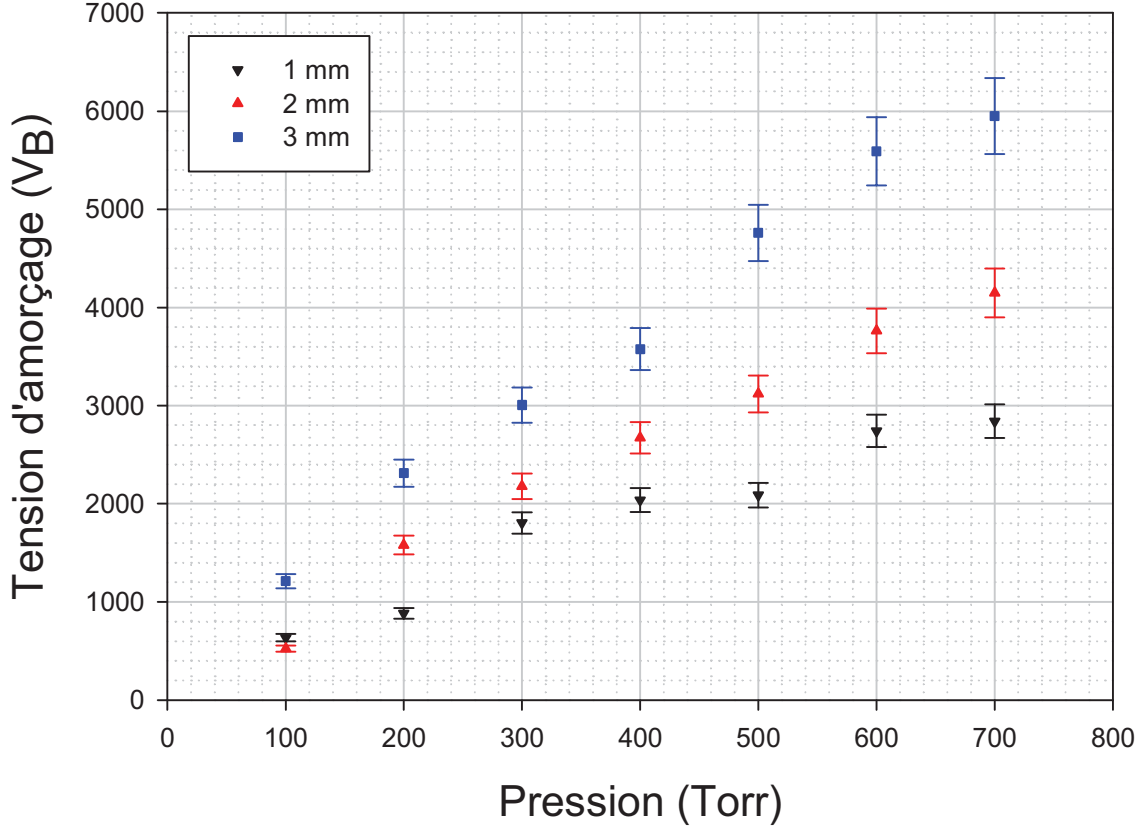


Figure III-9: Évolution de la tension d'amorçage en fonction de la pression et de la distance, dans le xénon, à $f \simeq 10$ kHz.

Comme nous nous y attendions, à distance fixée, la tension d'amorçage croît avec la pression. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus dans les travaux de [Merbahi, 2004] lorsque il a étudié l'influence de la pression et de la fréquence sur V_B , dans le xénon et sous alimentation sinusoïdale.

A pression donnée, et quelle que soit la valeur de celle-ci, nous constatons que la tension d'amorçage augmente avec la distance inter-électrodes. Là encore, les résultats sont en accord avec nos attentes.

III.1.2.3 Courant maximal de décharge $(i_{dis})_{max}$

Grâce à la figure III-10, nous allons étudier l'effet de la pression et de la distance inter-électrodes sur le courant maximal aux bornes de la décharge $((i_{dis})_{max})$.

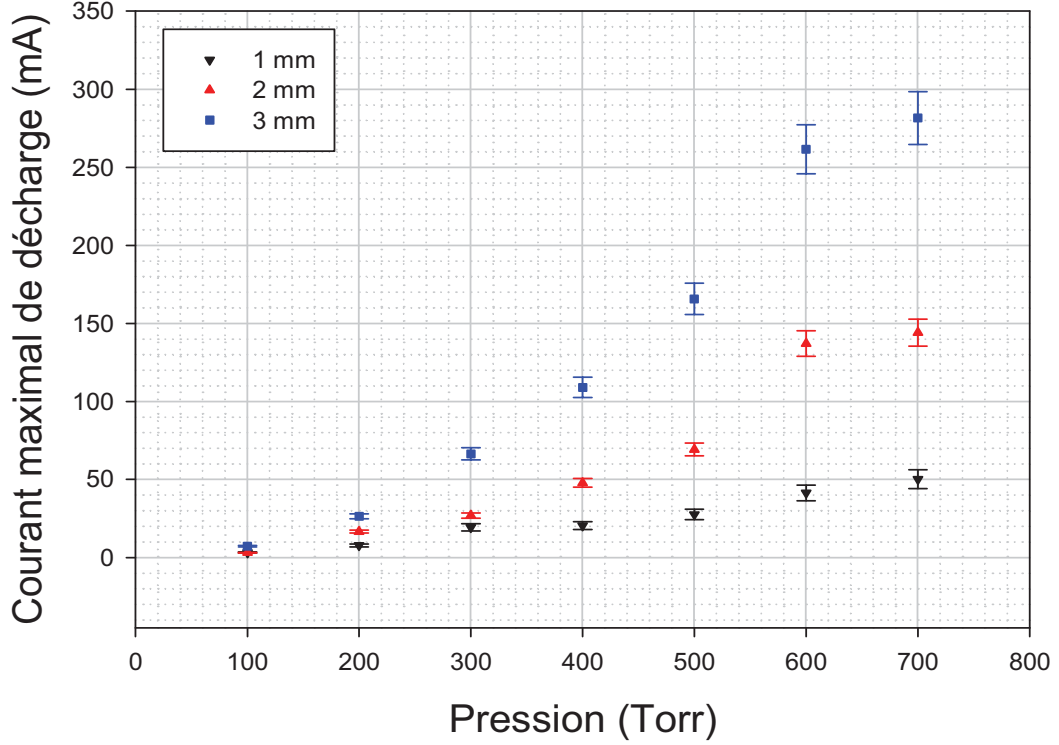


Figure III-10: Évolution du courant maximal de décharge en fonction de la pression et de la distance, dans le xénon, à $f \simeq 10$ kHz.

Comme nous pouvons le constater, $(i_{dis})_{max}$ croît avec la pression. Ces résultats sont en parfait accord avec ceux obtenus dans les travaux de [Merbahi, 2004] lors de son étude à 2 mm de distance inter-électrodes et pour des pressions allant de 200 à 500 Torr, dans le xénon. Nous avons déjà vu que tension appliquée et courant de décharge sont liés : l'augmentation de la tension appliquée (à distance inter-électrodes fixe) entraîne indéniablement une croissance du courant de décharge. Des variations similaires ont été observées dans les travaux de [Larsson, 1997], réalisés dans l'air. En effet, les électrons présents naturellement dans le milieu gazeux vont être accélérés par le champ électrique géométrique et dériver vers l'anode en effectuant des collisions ionisantes avec les molécules de gaz : des avalanches électroniques sont générées. Elles seront d'autant plus fortes et plus rapides que le champ électrique géométrique (Laplacien) sera élevé, [Abahazem, 2009]. La conséquence macroscopique de cette augmentation de la tension appliquée se traduit par une charge d'espace plus élevée et donc par la hausse du courant maximum pour une distance inter-électrodes fixée lorsque la pression augmente [Dong,

2008].

Sur ce graphique, il apparait clairement que le courant de décharge croît avec la distance inter-électrodes pour une pression donnée. Nous avons vu, au cours du paragraphe III.1.2.1 de ce chapitre III, que i_{cell} augmentait avec la distance inter-électrodes (d). Ainsi la valeur maximale de i_{cell} a tendance, elle aussi, à croître avec d . Or i_{cell} et i_{dis} sont liés d'après l'équation II.36, ce qui explique que $(i_{dis})_{max}$ et distance inter-électrodes évoluent de la même façon.

III.1.2.4 Puissance moyenne dissipée

Nous allons étudier l'effet de la pression et de la distance inter-électrodes sur la puissance moyenne dissipée. La figure III-11 représente l'évolution de celle-ci en fonction de la pression et de la distance inter-électrodes pour une fréquence proche de 10 kHz.

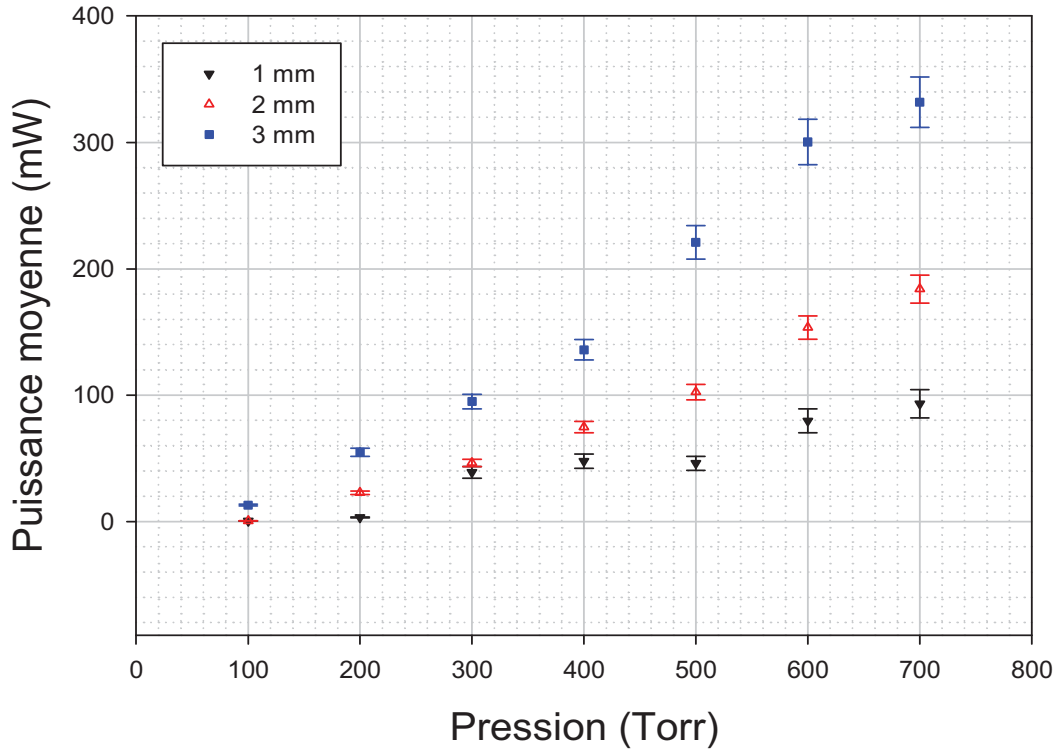


Figure III-11: Évolution de la puissance en fonction de la pression et de la distance, dans le xénon, à $f \simeq 10$ kHz.

Nous constatons que la puissance moyenne dissipée évolue dans le même sens que

la pression, de façon non linéaire. La tension d'amorçage évoluant de façon linéaire avec la pression et le courant étant liée exponentiellement à la pression, il est tout à fait logique de voir la puissance moyenne injectée croître ainsi avec la pression. Rappelons que tension d'amorçage, courant de décharge et puissance moyenne sont liées (équation II.43). De plus, selon les travaux de [Dong, 2008], la puissance dépend linéairement du carré de l'amplitude de la tension appliquée. Nos résultats sont en accord avec la littérature. De plus, nous observons que la puissance augmente avec la distance inter-électrodes, ce qui est tout à fait cohérent au vu des évolutions des courant et tension avec ce paramètre.

III.1.2.5 Énergie injectée

Nous allons analyser l'influence de la pression et de la distance inter-électrodes sur l'énergie injectée. La figure III-12 représente l'évolution de l'énergie en fonction de ces deux paramètres pour une fréquence voisine de 10 kHz.

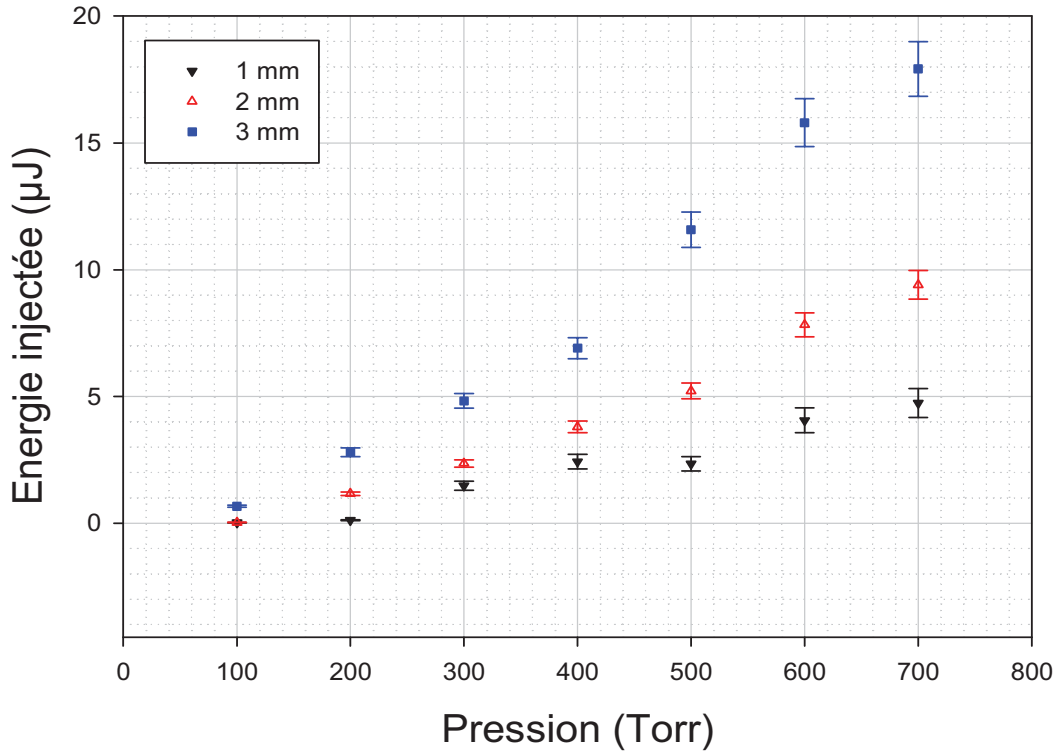


Figure III-12: Évolution de l'énergie injectée en fonction de la pression et de la distance, dans le xénon, à $f \simeq 10$ kHz.

L'énergie injectée est étroitement liée à la tension appliquée et au courant de décharge (équation II.44). Il est donc tout à fait normale d'obtenir une évolution de cette grandeur avec la pression qui tend à suivre une loi exponentielle. Ces résultats sont en accord avec les travaux de [Merbahi et al., 2007], réalisés dans le xénon, à 2 mm de distance inter-électrodes et entre 100 et 400 Torr. Au delà de 600 Torr, nos études électriques présentent de nombreuses oscillations dues au fait que l'alimentation atteint ses limites dans cette gamme de pressions.

Lorsque l'on étudie l'influence de la distance inter-électrodes sur l'énergie, il apparait que celle-ci tend à augmenter avec la distance inter-électrodes.

III.1.2.6 Charge injectée

Dans ce paragraphe, nous allons étudier l'effet de la pression et de la distance inter-électrodes sur la charge injectée, la figure III-13 représente cette évolution.

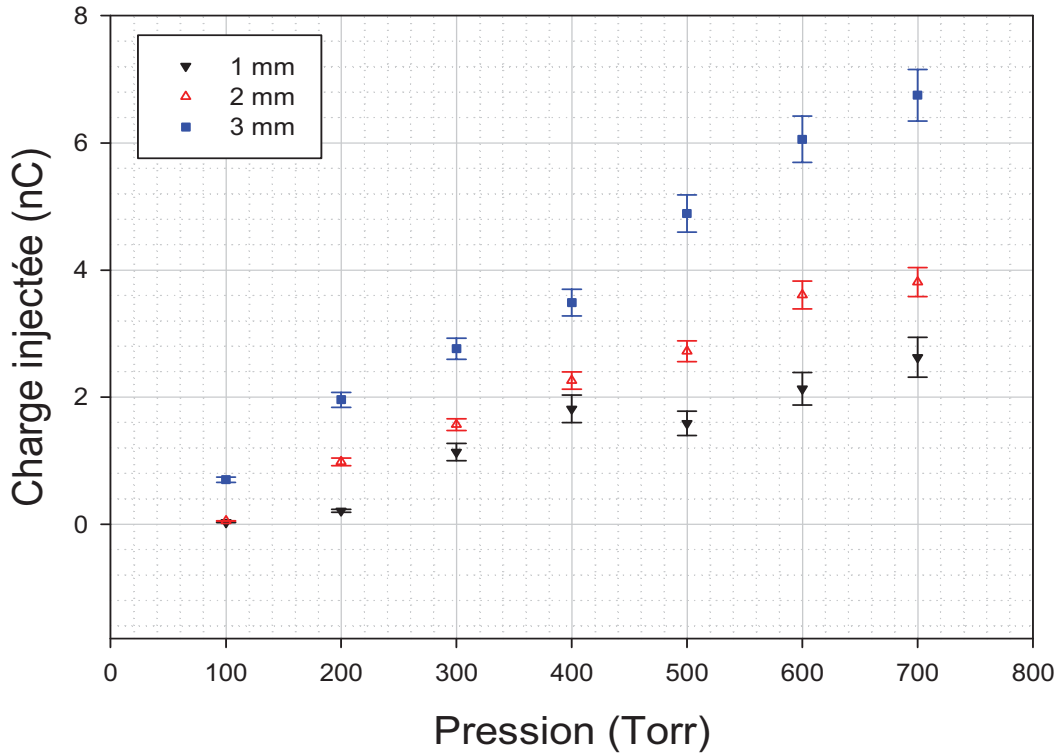


Figure III-13: Évolution de la charge injectée en fonction de la pression et de la distance, dans le xénon, à $f \simeq 10$ kHz.

Là encore la charge injectée est étroitement liée à la tension appliquée et au courant de décharge (équation II.45). Cette évolution avec la pression est donc tout à fait logique, bien que, dans notre cas, la charge injectée soit plus importante que celle obtenue dans les travaux de [Merbahi et al., 2007]. Nous ne nous expliquons pas ce phénomène.

Il apparait de plus que, dès que la distance inter-électrodes augmente, la charge injectée croît légèrement (nous sommes en nC), ce qui reste là encore cohérent.

L'analyse électrique étant terminée et les résultats obtenus en accord avec ceux de [Merbahi, 2004], nous sommes maintenant certains que les modifications apportées sur le banc de manipulation n'affectent pas les caractéristiques de décharge. Désormais, et dans le but de mieux comprendre les émissions observées dans la DBD ainsi que les phénomènes mis en jeu, nous avons choisi de recenser l'ensemble des processus de création et de disparition d'états ayant lieu dans la DBD. Le prochain paragraphe expose les résultats obtenus lors de l'étude spectroscopique relative menée dans la DBD alimentée en régime sinusoïdal.

III.2 Analyse spectroscopique

Dans un plasma, la désexcitation des espèces d'un niveau élevé vers un niveau inférieur produit un rayonnement discontinu ; l'analyse spectroscopique des émissions atomiques et moléculaires permet d'identifier les espèces composant le milieu. Dans notre cas, à partir des spectres obtenus nous souhaitons définir les espèces se trouvant dans la décharge. Cette technique présente l'avantage d'être non intrusive puisque l'étude du rayonnement émis par le plasma ne modifie en rien la cinétique de la décharge. De ces résultats, il est possible de déterminer les densités des espèces majoritaires et d'établir les processus contribuant à leur création et à leur disparition. Dans une première partie, nous exposerons les résultats bruts de l'étude spectroscopique réalisée à différentes pressions et distances inter-électrodes pour ensuite nous intéresser à la même étude en intensité absolue afin de définir les puissances spectrales dans le

visible-IR. Jusqu'à présent, l'essentiel des mesures spectroscopiques réalisées concernent les émissions présentes dans l'UUV, notamment entre 130 et 200 nm, [Merbahi, 2004]. Ici le domaine spectral a été étendu de l'UV au proche infra-rouge, en passant par le visible-IR (200 à 900 nm dans ce travail). Le visible-IR nous intéresse particulièrement, et plus précisément les émissions à 823 et 828 nm (issues respectivement des états $Xe(6p[3/2]_2)$ et $Xe(6p[1/2]_0)$) puisqu'il s'agit là des émissions les plus intenses de ce domaine, en plus d'être responsables de la création des états 6s. De cette analyse, nous souhaitons mettre en exergue le rôle de ces états $Xe(6p[3/2]_2)$ et $Xe(6p[1/2]_0)$ pendant la phase initiale d'excitation.

Nous avons utilisé un monochromateur Acton SP2750 de fentes d'entrée et de sortie de 24 μm et de focale 750 mm équipé d'une caméra CCD (cf. paragraphe II.1.3.5). Les conditions expérimentales sont exposées dans le tableau III-1 :

Longueur d'onde (nm)	Gamme de couleur	Exposition (s)	Filtre passe-haut (nm)	Réseau (tr/mm)	Gain
200 - 500	"bleu"	20	420	2400	3
550 - 900	"rouge"	10	517	1800	2

Tableau III-1: Protocoles de mesures spectroscopiques en DBD.

Entre 500 et 550 nm, il n'existe aucune émission significative. Nous avons travaillé entre 100 et 760 Torr et pour des distances inter-électrodes allant de 0,5 à 7 mm. Nous ne présenterons là encore que les résultats dans des conditions intermédiaires de pression et de distance. A présent, étudions les résultats spectroscopiques bruts obtenus.

III.2.1 Spectres d'émission en intensité relative

Le système utilisé est constitué d'une fibre optique qui capte le rayonnement émis par le plasma et le transmet en entrée du monochromateur afin de sélectionner la gamme de longueurs d'onde à enregistrer via un détecteur convertissant le signal lumineux en signal électrique (cf. chapitre *Matériels et méthodes*, paragraphe II.1.3.5). Dans un premier temps, nous allons présenter les spectres réalisés sur l'intégralité de la gamme

de longueurs d'onde citée plus haut (tableau III-1), puis nous étudierons l'influence de la pression et de la distance inter-électrodes sur les intensités des émissions.

III.2.1.1 Spectres entre 200 et 900 nm

Rappelons que les résultats exposés dans ce paragraphe sont des résultats bruts, en unités arbitraires, sans correction aucune de la réponse de l'appareil, le but étant dans un premier temps de visualiser les émissions présentes et de les attribuer à des espèces. Le spectre de la figure III-14 a été réalisé dans des conditions intermédiaires, à savoir à 400 Torr et à 2 mm de distance inter-électrodes.

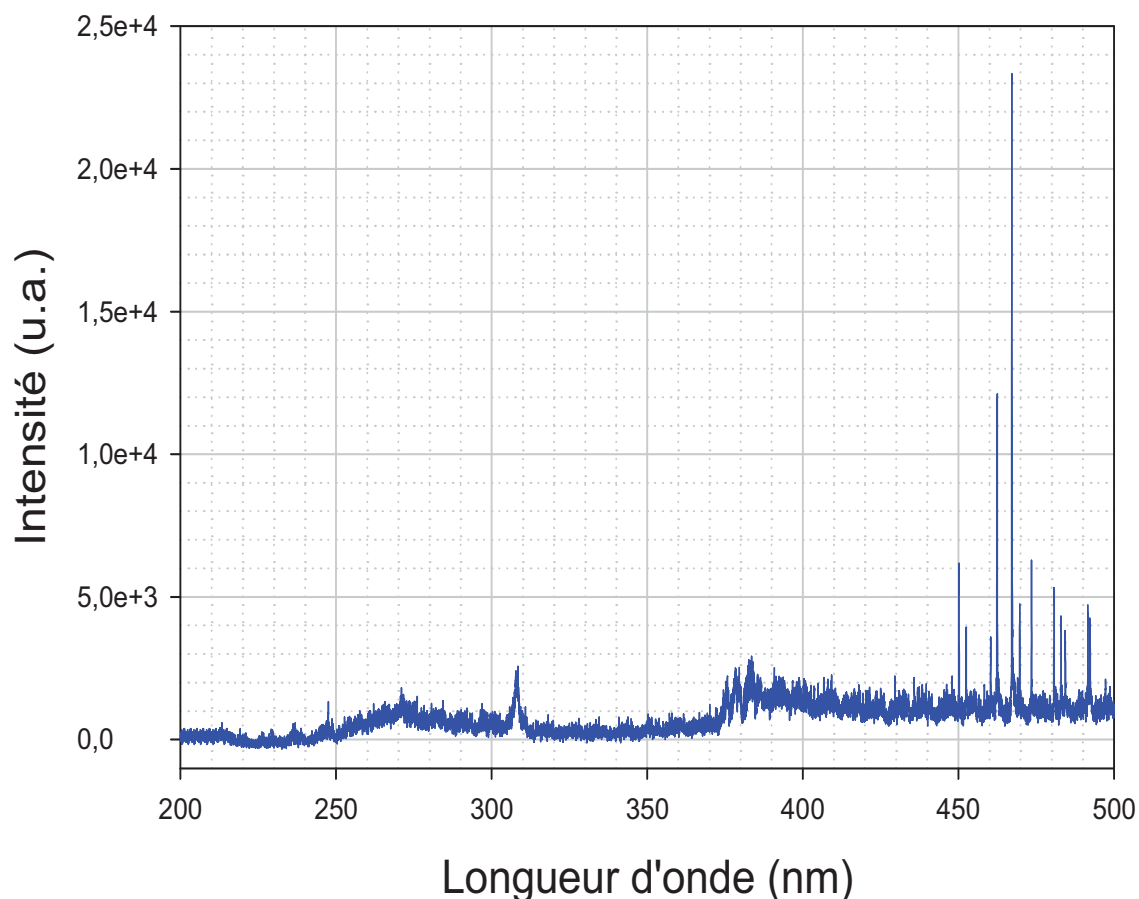


Figure III-14: Spectre dans la gamme des faibles longueurs d'onde, dans le xénon, à $f \simeq 10$ kHz, $P = 400$ Torr, $d = 2$ mm et $\Delta\lambda = 0,2$ nm.

Dans le bleu nous trouvons 12 émissions répertoriées dans le tableau III-2. Elles sont essentiellement localisées entre 450 et 500 nm. Toutes proviennent de la désexcitation

d'états $6p'$ et $7p$ vers les états de plus faible énergie $6s$. Les deux raies paraissant plus intenses ont lieu vers 462 nm ($7p[3/2]_2 \rightarrow 6s[3/2]_2^\circ$) et 467 nm ($7p[5/2]_3 \rightarrow 6s[3/2]_2^\circ$). La figure III-15 est un agrandissement entre 450 et 500 nm, permettant de mieux visualiser ces rayonnements.

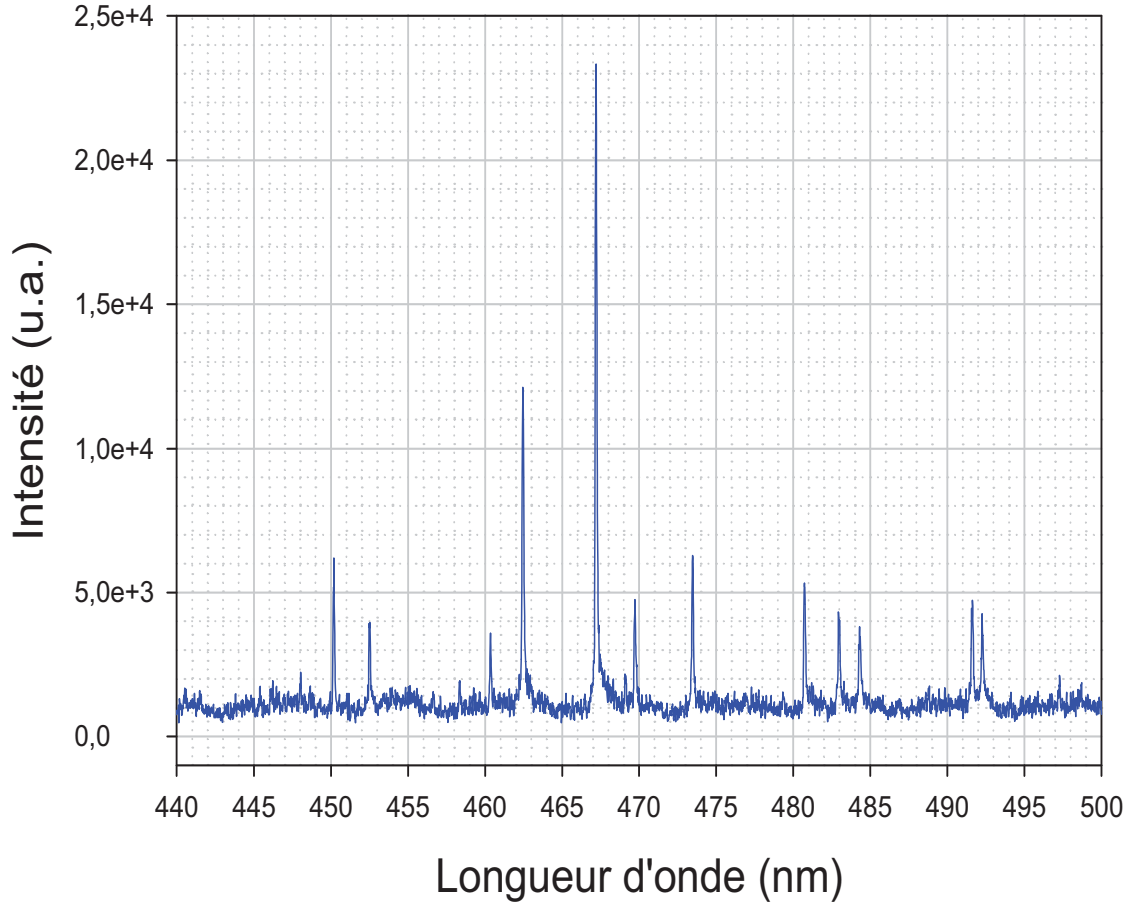


Figure III-15: Agrandissement du spectre dans la gamme des faibles longueurs d'onde, dans le xénon, à $f \simeq 10$ kHz, $P = 400$ Torr, $d = 2$ mm et $\Delta\lambda = 0,2$ nm.

Autour de 309 nm, un large pic de faible intensité est observable ; aucune émission n'est connue dans le xénon à cette longueur d'onde. Cette raie pourrait être d'origine moléculaire et issue de l'émission de l'exciplexe XeO^* ($^1S - ^3P$), témoin de la présence d'oxygène au sein de la décharge [Passow and Brake, 1989] et [Danilychev et al., 2000] malgré toutes nos précaution expérimentales.

A présent regardons le spectre obtenu dans le Ω rouge Ω c'est-à-dire entre 500 et 900 nm. La figure III-16 est un spectre réalisé à 400 Torr et 2 mm de distance inter-électrodes,

entre 550 et 900 nm (les émissions présentes entre 500 et 550 nm ne nous intéressant pas car issues d'états très élevés). Les intensités, en unités arbitraires, ne sont pas comparables avec celles obtenues dans le rouge puisque les conditions d'expérimentation diffèrent (gain, réseau, temps d'exposition : cf tableau III-1) et qu'il s'agit de résultats bruts, non normalisés.

Dans ce cas, nous observons également 17 émissions (localisées entre 700 et 900 nm) provenant de la désexcitation d'états $5d'$, $5f$, $6p$, $6p'$, $6d$, $6f$, $7p$ et $7f$ vers différents états. Deux raies semblant plus intenses se détachent vers 823 nm ($6p[3/2]_2 \rightarrow 6s[3/2]_2^o$) et 828 nm ($6p[1/2]_0 \rightarrow 6s[3/2]_1^o$).

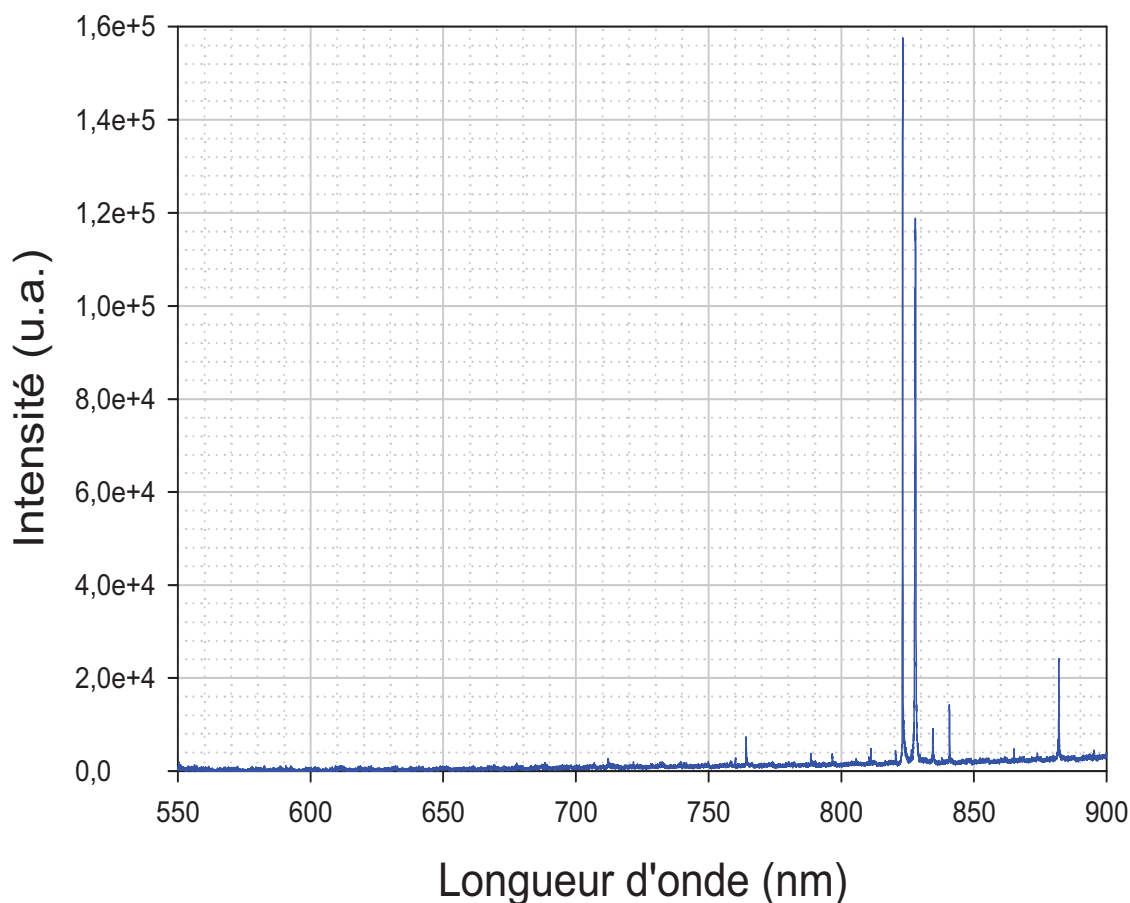


Figure III-16: Spectre dans la gamme des hautes longueurs d'onde, dans le xénon, à $f \simeq 10$ kHz, $P = 400$ Torr, $d = 2$ mm et $\Delta\lambda = 0,2$ nm.

La figure III-17 est un agrandissement du spectre de la figure III-16, entre 820 et 842 nm, permettant ainsi d'apprécier l'intensité de ces deux raies.

Toutes les émissions que nous avons observées dans le xénon entre 200 et 900 nm sont répertoriées dans le tableau III-2 ; ces résultats sont en accord avec les tables de NIST.

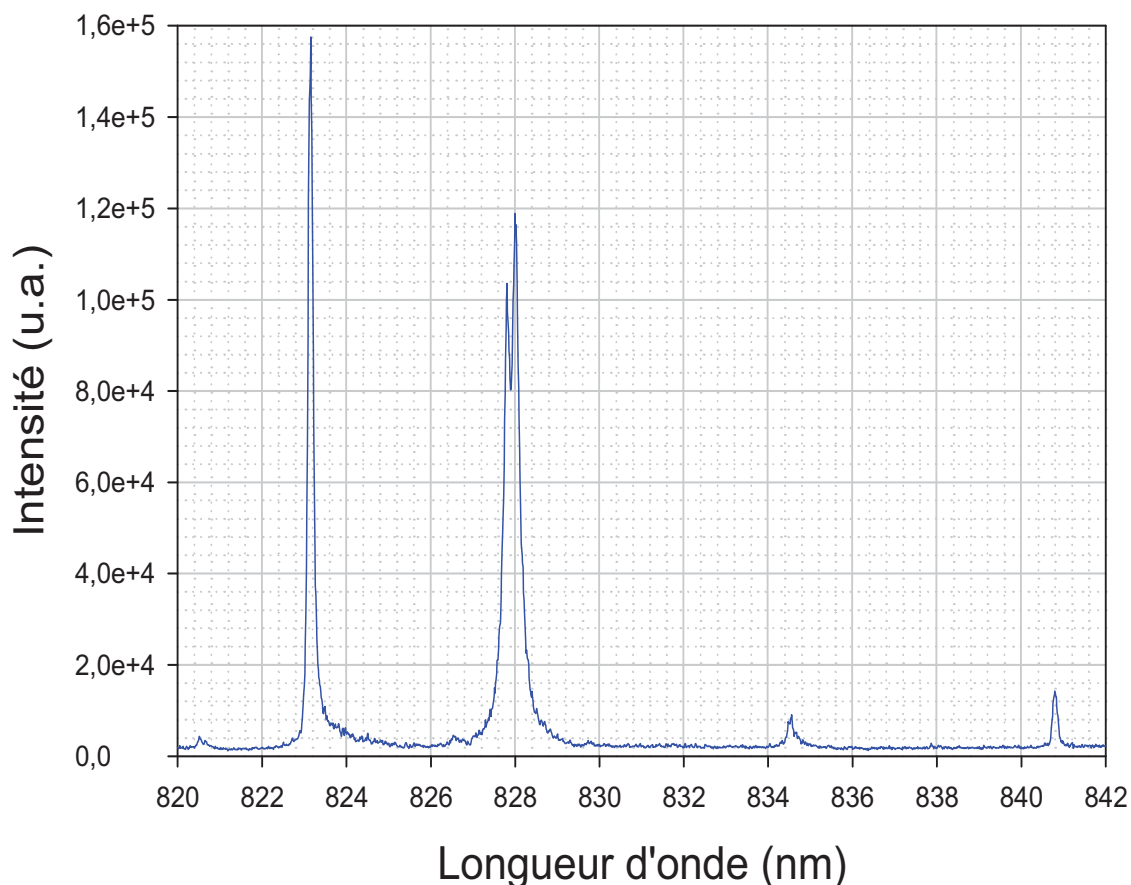


Figure III-17: Agrandissement du spectre dans la gamme des hautes longueurs d'onde, dans le xénon, à $f \simeq 10$ kHz, $P = 400$ Torr, $d = 2$ mm et $\Delta\lambda = 0,2$ nm.

Ces transitions optiques sont observables sur la gamme de pressions étudiée, à savoir entre 100 et 760 Torr, quelle que soit la distance inter-électrodes. Leur intensité varie cependant avec la pression et la distance inter-électrodes. C'est le sujet des paragraphes suivants.

Longueur d'onde (nm)	Niveau supérieur	Niveau inférieur	Intensité observée (u.a.)
450,1	$6p'[1/2]_1$	$6s[3/2]_2^{\circ}$	6 186
452,5	$6p'[3/2]_2$	$6s[3/2]_2^{\circ}$	3 987
461,2	$7p[3/2]_1$	$6s[3/2]_2^{\circ}$	3 583
462,4	$7p[3/2]_2$	$6s[3/2]_2^{\circ}$	12 144
467,1	$7p[5/2]_3$	$6s[3/2]_2^{\circ}$	23 382
469,1	$6p'[3/2]_1$	$6s[3/2]_2^{\circ}$	4 774
473,4	$6p'[3/2]_2$	$6s[3/2]_1^{\circ}$	6 406
480,7	$7p[1/2]_0$	$6s[3/2]_1^{\circ}$	5 306
482,9	$7p[1/2]_1$	$6s[3/2]_1^{\circ}$	4 389
484,3	$7p[3/2]_2$	$6s[3/2]_1^{\circ}$	3 766
491,6	$6p'[3/2]_1$	$6s[3/2]_1^{\circ}$	4 738
492,3	$7p[5/2]_2$	$6s[3/2]_1^{\circ}$	4 298

705,1	$5d'[3/2]_2^0$	$6p[1/2]_1$	1 823
764,2	$6p'[1/2]_1$	$6s'[1/2]_0^{\circ}$	7 341
788,7	$6p'[1/2]_0$	$6s'[1/2]_1^{\circ}$	3 803
796,7	$7p[3/2]_1$	$6s'[1/2]_0^{\circ}$	3 711
805,7	$5f[9/2]_4$	$5d[7/2]_3^{\circ}$	2 611
810,9	$6f[5/2]_3$	$5d[5/2]_3^{\circ}$	3 051
811,8	$6f[9/2]_4$	$5d[5/2]_3^{\circ}$	4 518
820,6	$6p'[3/2]_1$	$6s'[1/2]_0^{\circ}$	4 389
823,2	$6p[3/2]_2$	$6s[3/2]_2^{\circ}$	157 878
828,0	$6p[1/2]_0$	$6s[3/2]_1^{\circ}$	118 995
834,7	$6p'[3/2]_2$	$6s'[1/2]_1^{\circ}$	9 137
840,9	$6p[3/2]_1$	$6s[3/2]_2^{\circ}$	14 160
856,5	$7f[3/2]_2$	$5d[3/2]_1^{\circ}$	3 100
864,9	$7p[3/2]_1$	$6s'[1/2]_1^{\circ}$	4 866
873,9	$6d[3/2]_2^{\circ}$	$6p[1/2]_1$	3 803
881,9	$6p[5/2]_3$	$6s[3/2]_2^{\circ}$	24 262
895,2	$6p[3/2]_2$	$6s[3/2]_1^{\circ}$	4 518

Tableau III-2: Transitions optiques observées dans le xénon, à $f \simeq 10$ kHz, $P = 400$ Torr, $d = 2$ mm et $\Delta\lambda = 0,2$ nm.

III.2.1.2 Influence de la pression et de la distance

Les émissions observées réagissent de la même façon face à la variation de pression ; en effet, leurs intensités relatives ont tendance à croître avec la pression ce qui est tout à fait normal puisqu'en augmentant la pression, la probabilité de peuplement, et donc d'émission, des états se renforce. En effet, avec la pression la densité des espèces neutres et des niveaux émetteurs croît. Cependant, une transition évolue différemment et diminue lorsque la pression augmente, il s'agit de celle centrée à 828 nm. Au départ nous pensions que ce phénomène provenait d'une moins grande probabilité de formation de l'état $6p[1/2]_0$ à hautes pressions. Par la suite nous nous sommes demandés si cette particularité ne provenait de désexcitations, accentuées à hautes pressions, de l'état $6p[1/2]_0$ vers des états moléculaires de plus faible énergie diminuant ainsi les probabilités d'observer la transition : $6p[1/2]_0 \rightarrow 6s[3/2]_1^\circ$. D'autres théories restent tout de même envisageables. La figure III-18 montre des spectres d'émissions à 2 mm de distance inter-électrodes pour les raies centrées à 823 et 828 nm. Pour ne pas surcharger le spectre, nous avons arbitrairement choisi de présenter les pressions : 200/400/600/760 Torr.

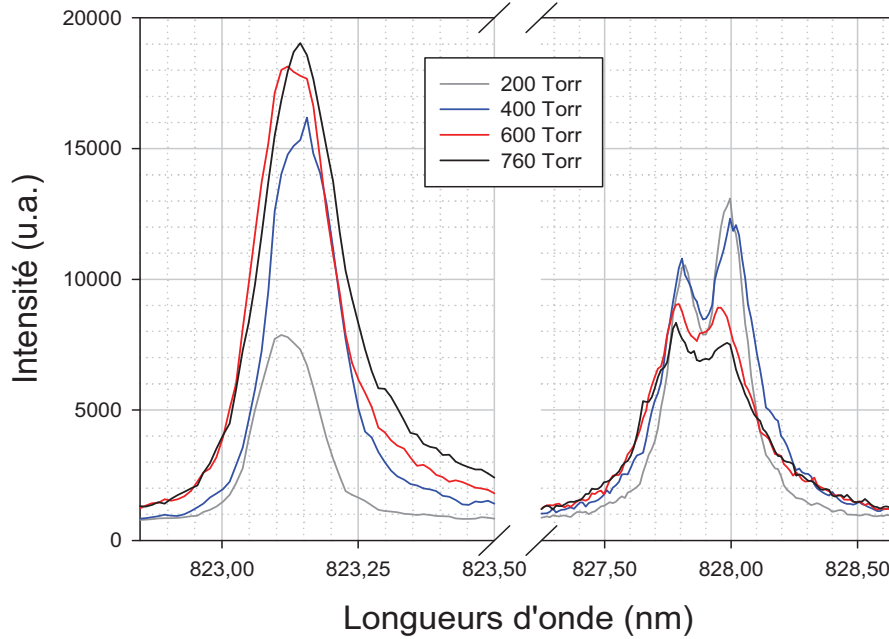


Figure III-18: Spectres centrés sur 823 et 828 nm, dans le xénon, à $f \simeq 10$ kHz, $d = 2$ mm et $\Delta\lambda = 0,2$ nm.

Ce graphique permet de mieux comprendre pourquoi l'intensité de la raie à 828 nm ne semble pas augmenter avec la pression comme c'est le cas notamment pour celle centrée à 823 nm. En effet, nous pouvons aisément constater que cette raie est auto-inversée, ce phénomène résulte du transfert radiatif d'une raie fortement auto-absorbée dans un milieu inhomogène. L'inhomogénéité du plasma entraîne le creusement du centre de la raie là où l'absorption est la plus forte [Lafitte, 2006]. De part cette observation, il est évident que nous ne pourrions pas étudier l'impact de la pression ni de la distance inter-électrodes sur le maximum d'intensité et sur la largeur à mi-hauteur pour cette raie à 828 nm. Cependant, il semblerait que ce phénomène d'auto-inversion tende à diminuer à mesure que la pression augmente. Pourtant, lorsque la pression croît, le passage de l'état $6s[3/2]_1^o$ à l'état $6s[3/2]_2^o$ est plus important ce qui devrait intensifier le phénomène d'auto-inversion.

Les paragraphes suivants ne concernent donc que la raie centrée sur 823 nm.

Évolution du maximum d'intensité de la raie à 823 nm

Dans un premier temps, nous avons choisi d'estimer l'impact des paramètres (P et d) sur l'intensité maximale de ce rayonnement grâce à la figure III-19.

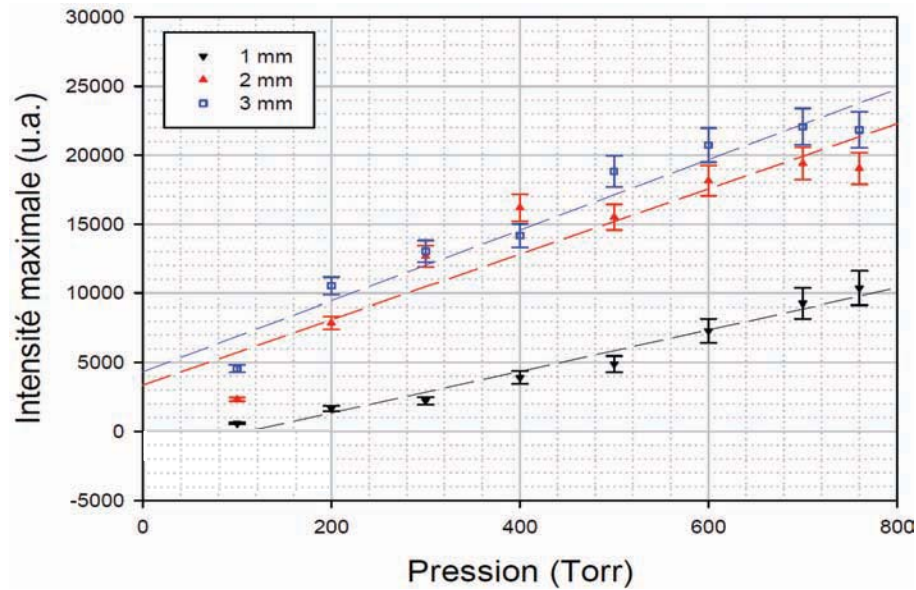


Figure III-19: Influence de la pression et de la distance sur l'intensité de la raie à 823 nm, dans le xénon, à $f \simeq 10$ kHz.

Nous constatons que plus la pression est importante plus l'émission est intense, le maximum d'intensité varie même de façon linéaire avec la pression selon les équations suivantes :

$$I_{1mm} = -1679,3 + 15,1 \times P(Torr) \quad r^2 = 0,97$$

$$I_{2mm} = 3359,5 + 23,7 \times P(Torr) \quad r^2 = 0,87$$

$$I_{3mm} = 4318,4 + 25,6 \times P(Torr) \quad r^2 = 0,94$$

Il est tout à fait normal d'observer ce phénomène puisqu'en augmentant la pression, la densité de particules est modifiée dans le même sens. La probabilité de collision croît ce qui intensifie ainsi les émissions. De plus, nous pouvons nous apercevoir que lorsque la distance inter-électrodes augmente, l'intensité de l'émission s'amplifie aussi mais de façon moins marquée que précédemment puisque la pente de la régression linéaire est plus faible dans ce cas. A 400 Torr nous ne savons expliquer pourquoi la raie est plus intense à 2 mm qu'à 3 mm.

Évolution de la largeur totale à mi-hauteur de la raie à 823 nm

Nous nous sommes également intéressés à l'influence des paramètres (p et d) sur la largeur totale à mi-hauteur (LTMH) de la raie centrée à 823 nm comme le montre la figure III-20. Nous constatons, là encore, que la LTMH croît linéairement avec la pression selon les équations suivantes :

$$LTMH_{1mm}(nm) = 1,13 \cdot 10^{-1} + 6,67 \cdot 10^{-5} \times P(Torr) \quad r^2 = 0,97$$

$$LTMH_{2mm}(nm) = 1,10 \cdot 10^{-1} + 8,74 \cdot 10^{-5} \times P(Torr) \quad r^2 = 0,94$$

$$LTMH_{3mm}(nm) = 1,23 \cdot 10^{-1} + 7,43 \cdot 10^{-5} \times P(Torr) \quad r^2 = 0,93$$

Cette observation s'explique par le phénomène dit d'élargissement collisionnel ou élargissement par effet de pression. Les collisions de l'atome émetteur avec d'autres particules sont à l'origine de l'élargissement collisionnel des raies. Cet élargissement est d'autant plus important que les densités sont élevées, c'est pourquoi il est désigné sous le nom d'effet de pression. L'élargissement collisionnel entraîne un élargissement proprement dit et un déplacement du centre de la raie. Ce phénomène est observable

sur nos graphiques, même si le déplacement de la raie n'est pas ici très flagrant (de l'ordre du centième de nanomètre).

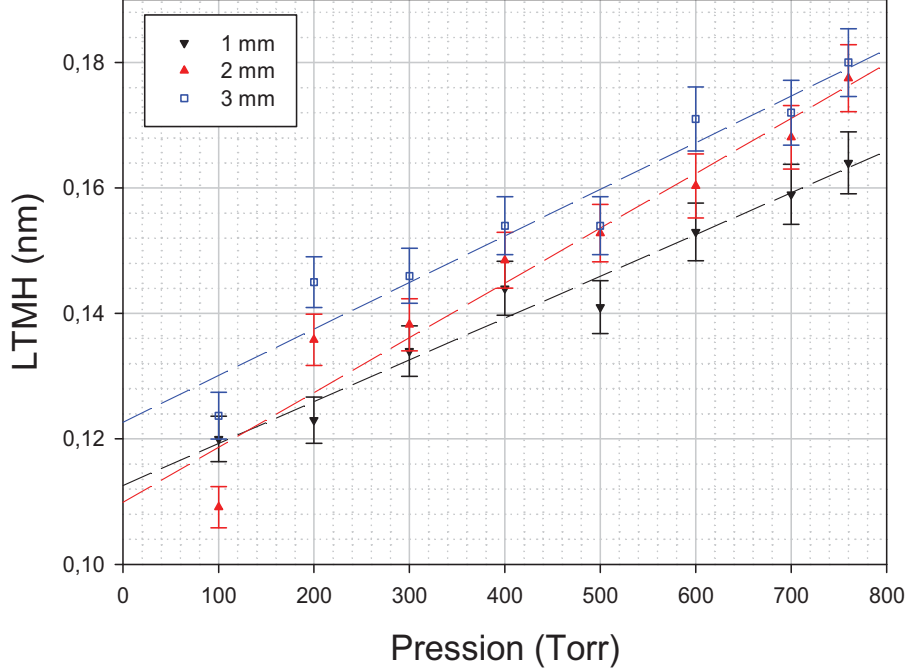


Figure III-20: Influence de la pression et de la distance sur la LTMH de la raie à 823 nm, dans le xénon, à $f \simeq 10$ kHz et $\Delta\lambda = 0,2$ nm.

Cependant l'impact de la distance n'est pas aussi évident que pour la pression même s'il semblerait que LTMH et distance inter-électrodes évoluent dans le même sens.

Pour conclure sur cette étude, comme nous pouvions nous en douter, pression et distance inter-électrodes ont un impact non négligeable sur l'émission centrée à 823 nm. En amplifiant pression et/ou la distance, l'énergie maximale et la largeur à mi-hauteur sont augmentées, ce qui laisse penser que l'énergie rayonnée aura tendance elle aussi à croître. Pour pouvoir apprécier ce phénomène, il nous faut travailler en intensités absolues, ce que nous verrons par la suite.

Les résultats obtenus dans cette partie ne sont que des résultats bruts en valeurs relatives sans qu'aucune correction quant au bruit de fond ne soit apportée. Le but était d'observer les différentes émissions sur une large bande spectrale afin d'estimer

les phénomènes mis en jeu et pouvoir réaliser plus aisément une analyse cinétique. Déterminer les intensités des différentes émissions en valeurs absolues est nécessaire et requiert un étalonnage du système optique. C'est l'objet du paragraphe suivant.

III.2.2 Spectres d'émission en intensité absolue

Comme nous l'avons signalé précédemment, un étalonnage est indispensable afin d'obtenir des résultats spectroscopiques en valeurs absolues et déterminer la puissance spectrique de la décharge. La méthodologie d'enregistrement des spectres est présentée dans le paragraphe II.1.3.5.

Après identification des principales émissions du xénon nous proposons d'évaluer la puissance du rayonnement visible dans les conditions réelles d'expérimentation. Ceci permettra l'estimation de la densité de population de certains états excités supérieurs. Pour cela, nous avons effectué de nouvelles mesures spectroscopiques entre 445 et 960 nm, compte tenu, d'une part, des émissions peu intenses observées entre 200 et 445 nm et, d'autre part, de la faible transmission de notre dispositif de détection au delà de 960 nm.

Ces spectres absolus ont été effectués en deux temps ; de 445 à 500 nm, nous utilisons un filtre passe haut J420a coupant à environ 420 nm puis de 600 à 960 nm, un filtre passe haut J517a qui coupe à environ 517 nm. A partir des enregistrements des spectres relatifs, la calibration a été faite suivant la méthode détaillée au paragraphe II.3. Nous rappelons, qu'il n'y a pas d'émission significative entre 500 et 600 nm.

III.2.2.1 Puissance spectrique absolue

Le flux spectrique, obtenu en régime sinusoïdal à la fréquence de 10 kHz, à 400 Torr, pour une distance inter-électrodes $d = 2$ mm, est représenté sur les figures III-21 et III-22.

Le flux spectrique maximal au centre des émissions les plus significatives est répertorié dans le tableau III-3.

Émissions dans le "bleu"										
Émission (nm)	450	452	462	467	473	481				
Flux spectrique maximal (W/m)	3,56	1,80	4,89	7,86	1,90	1,68				
Émissions dans le "rouge"										
Émission (nm)	764	823	828	835	841	882	895	905	916	930
Flux spectrique maximal (W/m)	0,82	26,9	18,2	0,87	2,02	36,3	2,00	10,1	4,12	1,13

Tableau III-3: Flux spectriques maximaux (W/m) de quelques transitions observées dans la DBD dans le xénon, pour $f = 10$ kHz, $P = 400$ Torr et $d = 2$ mm.

Dans le bleu, les deux émissions les plus intenses se situent à 462 et 467 nm et proviennent respectivement des états $7p[3/2]_2$ et $7p[5/2]_3$. Les autres émissions, inférieures à 500 nm, (issues des états $6p'$) sont peu intenses. Par conséquent, elles ne sont pas exploitables pour le calcul de densités. Ces états Xe($7p$) (d'énergie comprise entre 10,90 et 11,04 eV) et Xe($6p'$) (de niveau d'énergie compris entre 10,98 et 11,19 eV) sont probablement formés durant les premiers instants de la décharge, où les électrons sont suffisamment énergétiques pour à la fois ioniser le gaz et aussi atteindre les niveaux supérieurs. Il serait intéressant de pouvoir faire l'analyse temporelle, par comptage de photons, de ces émissions. Cependant, leurs intensités sont tellement faibles qu'une telle étude est actuellement inenvisageable avec notre dispositif expérimental.

Dans le rouge, les émissions les plus intenses sont celles à 823, 828 et 882 nm.

Les niveaux émetteurs de ces transitions sont tous inférieurs à 11,2 eV. Ceci signifierait que, hormis la phase initiale de la propagation électronique et le début de la phase streamer positif, les électrons de la DBD ont, pour la plupart, des énergies inférieures à 11 eV.

Nous observons aussi des traces d'émissions issues probablement des niveaux se situant autour de 11,75 à 11,85 eV, qui doivent probablement être émises pendant la phase initiale de la décharge.

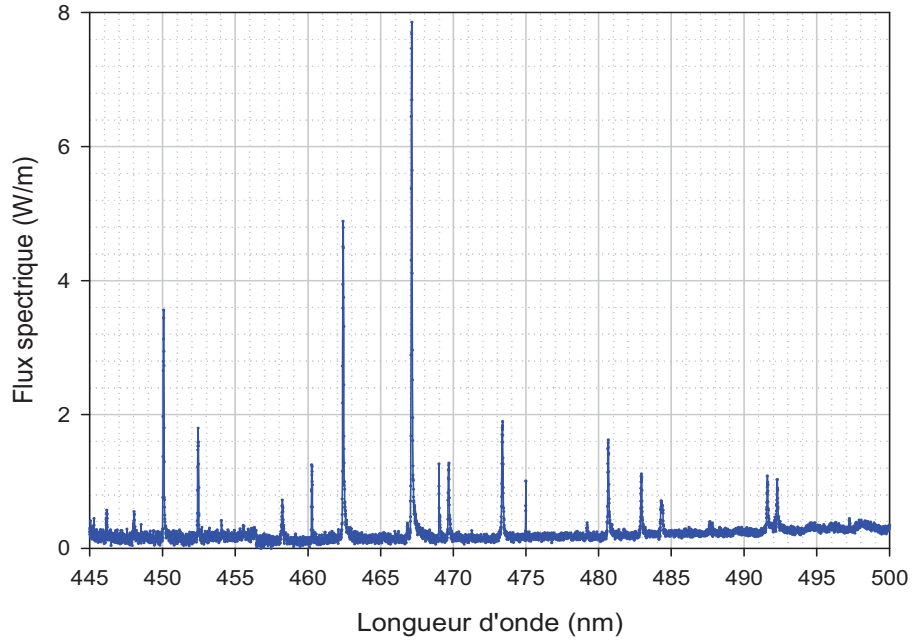


Figure III-21: Flux spectrique absolu entre 445 et 500 nm de la DBD dans le xénon, en régime sinusoïdal, $V_{cc} = 4636$ V, $f = 10$ kHz, $P = 400$ Torr et $d = 2$ mm.

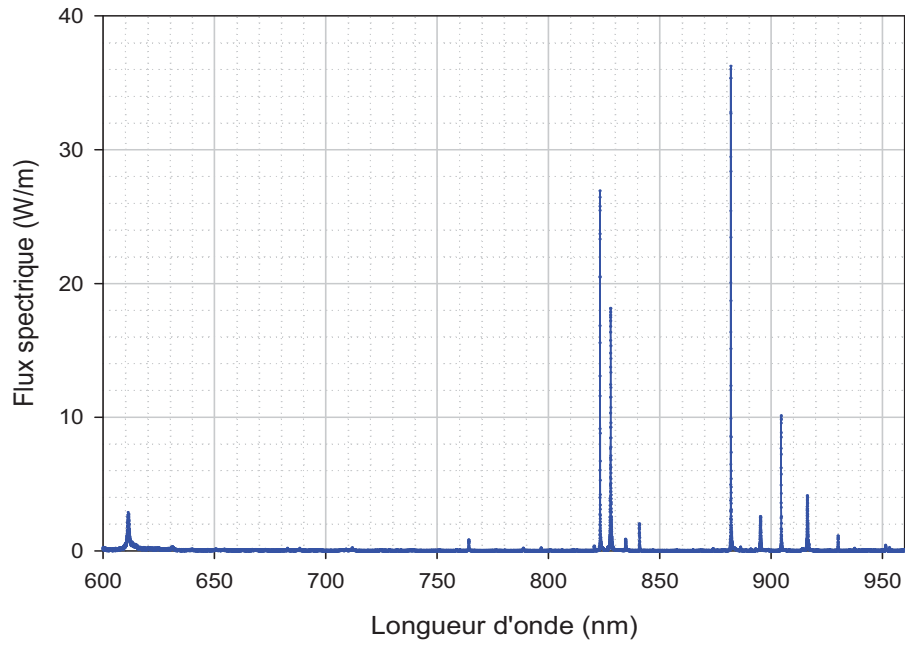


Figure III-22: Flux spectrique absolu entre 600 et 960 nm de la DBD dans le xénon, en régime sinusoïdal, $V_{cc} = 4636$ V, $f = 10$ kHz, $P = 400$ Torr et $d = 2$ mm.

III.2.2.2 Influence de la pression sur la puissance rayonnée

Afin d'évaluer la puissance rayonnée par le xénon, nous avons calculé la puissance totale émise par la décharge entre 450 et 960 nm, par un calcul d'intégration du flux spectrique absolu ; les résultats sont donnés dans le tableau III-4.

Pression (Torr)	Puissance visible (mW)	Puissance électrique injectée (mW)	Taux de conversion (%)
200	0,52	23	2,3
300	1,69	46	3,6
400	1,61	77	2,1
500	1,51	102	1,5
600	1,54	154	1,0
700	1,58	184	0,9

Tableau III-4: Puissance visible absolue entre 450 et 960 nm dans le xénon, en régime sinusoïdal, à pression variable, $f = 10$ kHz et $d = 2$ mm.

La puissance rayonnée dans le domaine du visible est inférieure à 2 mW sur notre gamme de pression. A 400 Torr (pression de remplissage de lampes UV au xénon pour la dépollution), environ 2% de l'énergie injectée est convertie en rayonnement visible, lui-même émis par le plasma. Cette proportion de conversion de l'énergie décroît quand la pression du xénon augmente, pour atteindre environ 1% à 700 Torr.

Cette variation s'explique par le fait que la probabilité de ces émissions (prob-émiss) diminue avec la pression. En effet, pour chaque émission cette probabilité est donnée par :

$$prob - émiss = \frac{A_{lu}}{\tau_u^{-1} + k_1.P + k_2.P^2} \quad (III.5)$$

où A_{lu} est la fréquence de transition de la raie, k_1 et k_2 sont les constantes de collision, respectivement à deux et à trois corps, pour l'état émetteur et τ_u la durée de vie radiative de l'état supérieur.

Nos résultats sont cohérents avec ceux de [Carman and Mildren, 2003]. Ils ont mesuré un rendement de l'ordre de 1%, pour la conversion en énergie visible dans les DBDs au xénon, pour une décharge multi-filamentaire en régime impulsionnel, à 3,2 kHz.

Dans notre étude, nous constatons que la proportion d'énergie émise dans le visible est faible. Lors d'une étude de l'efficacité de conversion d'énergie électrique en énergie UVL émise par le plasma, il a été montré qu'environ 50 à 60% de l'énergie injectée est convertie en rayonnement UVL [Merbahi et al., 2007]. Le reste de l'énergie injectée est probablement perdue dans l'augmentation de la température du gaz et dans la création d'espèces métastables du xénon.

III.2.2.3 Estimation de la densité des états émetteurs

A partir de l'équation II.26 (paragraphe II.3.2 du Chapitre 2), nous pouvons estimer la densité d'états émetteurs d'une transition atomique peu absorbée, à partir de la puissance spectrique émise par la DBD. Ces densités d'espèces sont des valeurs moyennes dans le temps (pendant la durée de la décharge) et dans le volume de la décharge.

Nos résultats en spectroscopie d'émission absolue ont montré que les émissions les plus intenses, dans le xénon pur, sont toutes atomiques et leurs longueurs d'onde centrales supérieures à 750 nm. Elles proviennent, pour la plupart, des 10 états de configurations $Xe(6p)$ et $Xe(6p')$. Parmi ceux-ci, la densité de quatre états, $Xe(6p'[3/2]_1)$, $Xe(6p'[1/2]_0)$, $Xe(6p[1/2]_1)$ et $Xe(6p[1/2]_0)$, n'a pas pu être estimée. Rappelons que l'état $Xe(6p'[1/2]_0)$ conduit à 4 émissions à 820,6 nm, 893,1 nm, 491,7 nm et 469,1 nm alors que l'état $Xe(6p'[3/2]_1)$ mène à 2 émissions à 788,7 nm et 458,3 nm. Toutes ces émissions sont trop peu intenses pour être exploitées. Les deux émissions provenant de l'état $Xe(6p[1/2]_1)$ et se situant à 1083,8 nm et 979,97 nm, ne sont pas accessibles à la mesure avec notre dispositif expérimental. En ce qui concerne l'état $Xe(6p[1/2]_0)$, la luminance spectrique totale de la raie est inexploitable du fait de sa forte absorption (émission auto-inversée).

Nous avons déterminé la densité des six états restants de la configuration $Xe(6p)$ et

Xe(6p'). Concernant l'état $Xe(6p[3/2]_2)$, deux transitions (à 823 et à 895 nm) permettent d'estimer sa densité. Cependant, l'émission à 895 nm est trop peu intense pour conduire à des déterminations fiables. Le tableau III-5 résume les caractéristiques spectrales des transitions atomiques les plus significatives émises par la DBD dans le xénon. Dans nos calculs, nous avons écarté l'émission du xénon à 916,3 nm, puisqu'elle se chevauche avec une faible émission à 916,8 nm. ainsi que celle à 930 nm car issue de l'état de très haute énergie (état 4f).

Raie	λ_0 (nm)	Niveau haut (u)	Niveau bas (l)	g_u	g_l	τ_u (ns)	A_{ul} ($\times 10^6 \text{ s}^{-1}$)
764	764,2	$Xe(6p'[1/2]_1)$	$Xe(6s'[1/2]_0^\circ)$	3	1	37	0,8
823	823,2	$Xe(6p[3/2]_2)$	$Xe(6s[3/2]_2^\circ)$	5	5	40	23
828	828,0	$Xe(6p[1/2]_0)$	$Xe(6s[3/2]_1^\circ)$	1	3	35	33
835	834,7	$Xe(6p'[3/2]_2)$	$Xe(6s'[1/2]_1^\circ)$	3	3	35	20
841	840,9	$Xe(6p[3/2]_1)$	$Xe(6s[3/2]_2^\circ)$	3	5	35	2,5
882	881,9	$Xe(6p[5/2]_3)$	$Xe(6s[3/2]_2^\circ)$	7	5	34	30
895	895,2	$Xe(6p[3/2]_2)$	$Xe(6s[3/2]_1^\circ)$	5	3	40	8
905	904,5	$Xe(6p[5/2]_2)$	$Xe(6s[3/2]_2^\circ)$	5	5	37	10

Tableau III-5: Caractéristiques spectrales de quelques transitions atomiques de la DBD dans le xénon, provenant des états 6p et 6p', avec τ_u les durées de vie de l'état supérieur, issues de [Radzig and Sminov, 1985].

Densité des états émetteurs à 400 Torr

Pour une pression de 400 Torr, une distance inter-électrodes de 2 mm et une fréquence de 10 kHz, les densités des états émetteurs sont répertoriées dans le tableau III-6. Pour les états les plus peuplés ($6p[5/2]_3$, $6p[3/2]_2$, $6p[5/2]_2$), nous obtenons des densités de l'ordre de 10^{11} cm^{-3} . Les états 6p' sont nettement moins peuplés et ont des densités voisines de 10^{10} cm^{-3} .

Émission	État considéré	Densité ($\times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$)
764,2	$Xe(6p'[1/2]_1)$	0,18
823,2	$Xe(6p[3/2]_2)$	2,78
834,7	$Xe(6p'[3/2]_2)$	0,09
840,9	$Xe(6p[3/2]_1)$	0,39
881,9	$Xe(6p[5/2]_3)$	7,40
904,5	$Xe(6p[5/2]_2)$	1,67

Tableau III-6: Densités de quelques états 6p et 6p' de la DBD dans le xénon, pour $f = 10 \text{ kHz}$, $P = 400 \text{ Torr}$ et $d = 2 \text{ mm}$.

Influence de la pression

Avant de présenter les estimations des densités d'espèces des états atomiques excités, analysons l'intensité des émissions. Le tableau III-7 résume les flux spectriques maximaux de chacune des raies exploitables, citées plus haut, en fonction de la pression du xénon, allant de 100 à 700 Torr.

Émission	État considéré	100	200	300	400	500	600	700
764,2	$Xe(6p'[1/2]_1)$	1,49	1,16	1,07	0,82	0,58	0,52	0,55
823,2	$Xe(6p[3/2]_2)$	40,20	34,20	37,40	26,90	23,00	23,00	23,50
834,7	$Xe(6p'[3/2]_2)$	1,98	1,48	1,27	0,87	0,60	0,57	0,59
840,9	$Xe(6p[3/2]_1)$	2,10	1,97	2,41	2,02	1,38	1,54	1,43
881,9	$Xe(6p[5/2]_3)$	75,90	59,00	63,00	36,30	36,00	33,10	33,70
904,5	$Xe(6p[5/2]_2)$	12,90	11,10	12,20	10,10	7,34	7,57	7,26

Tableau III-7: Flux spectriques maximaux (W/m) de quelques transitions 6p et 6p' de la DBD dans le xénon, pour $f = 10 \text{ kHz}$, à pression variable et $d = 2 \text{ mm}$.

Comme nous l'avons expliqué plus haut (paragraphe III.2.1.2), l'intensité de la plupart de ces émissions visible-IR a tendance à diminuer quand la pression augmente (figure III-23) du fait du phénomène de « quenching » de ces états. Les surestimations

des puissances spectrales observées à 300 Torr, pourrait provenir d'une erreur de mesure ou bien d'un phénomène physique que nous n'expliquons pas.

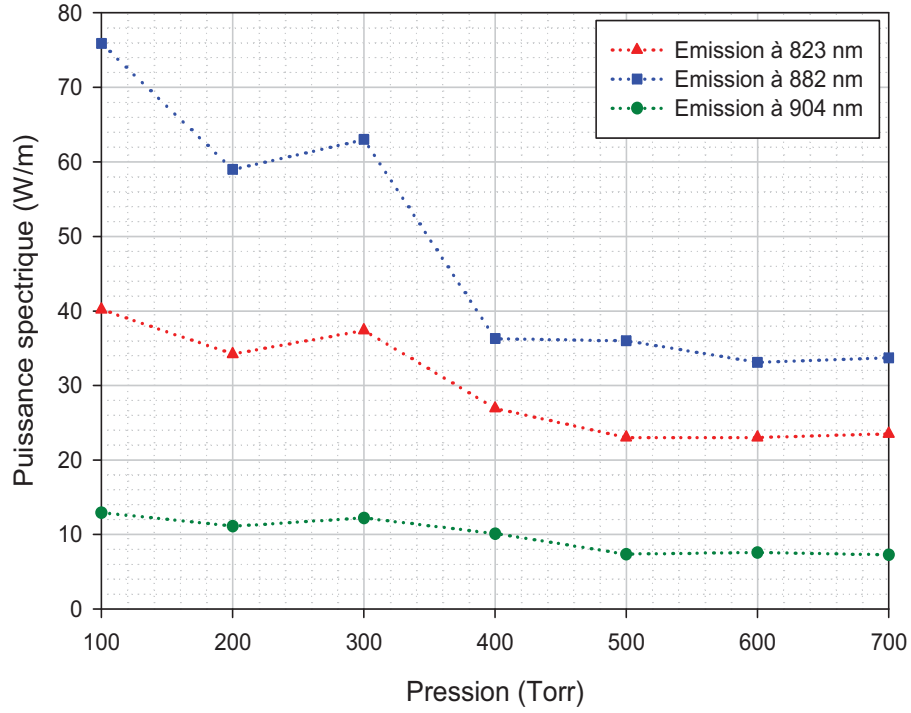


Figure III-23: Puissances spectrales maximales (W/m) des émissions à 823, 882 et 904 nm, dans le xénon, pour $f = 10$ kHz, à pression variable et $d = 2$ mm.

Les densités des six états $Xe(6p)$ et $Xe(6p')$ ont été estimées et sont données dans le tableau III-8.

Émission	État considéré	100	200	300	400	500	600	700
764,2	$Xe(6p'[1/2]_1)$	0,08	0,12	0,17	0,18	0,16	0,17	0,21
823,2	$Xe(6p[3/2]_2)$	1,04	1,77	2,90	2,78	2,97	3,56	4,25
834,7	$Xe(6p'[3/2]_2)$	0,06	0,08	0,11	0,09	0,08	0,09	0,11
840,9	$Xe(6p[3/2]_1)$	0,10	0,19	0,35	0,39	0,33	0,41	0,48
881,9	$Xe(6p[5/2]_3)$	3,90	6,00	9,60	7,40	9,20	10,00	12,00
904,5	$Xe(6p[5/2]_2)$	0,53	0,92	1,51	1,67	1,52	1,88	2,10

Tableau III-8: Densités moyennes ($\times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$) de quelques transitions $6p$ et $6p'$ de la DBD dans le xénon, pour $f = 10$ kHz, à pression variable et $d = 2$ mm.

La densité de l'état $Xe(6p[3/2]_2)$, responsable de l'émission à 823 nm, est de l'ordre de 10^{11} cm^{-3} . Elle augmente lorsque la pression augmente (figure III-24).

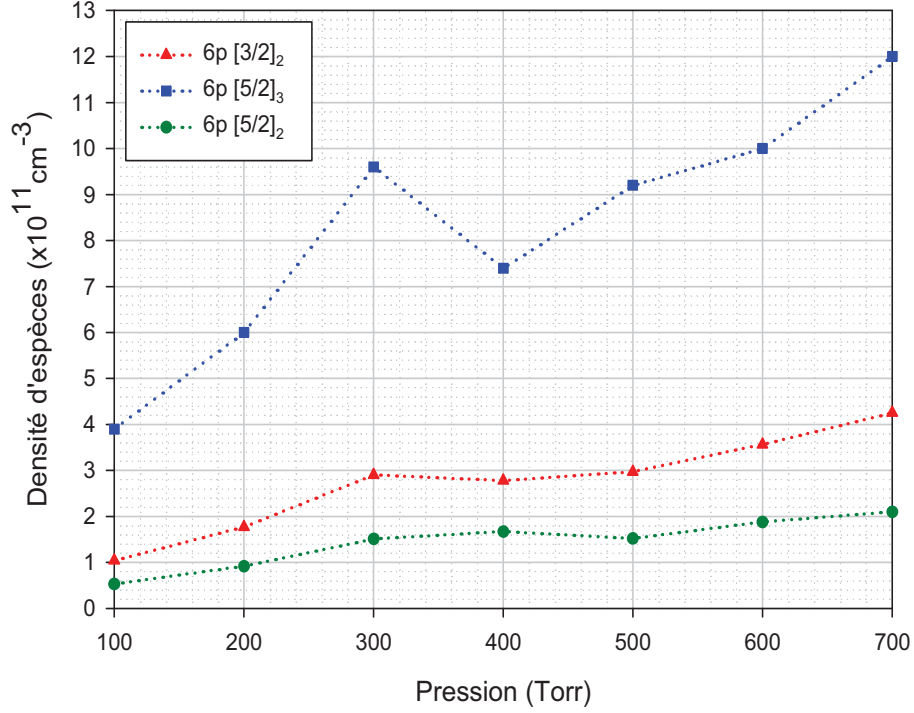


Figure III-24: Densités moyennes ($\times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$) des états $Xe(6p[3/2]_2)$, $Xe(6p[5/2]_3)$ et $Xe(6p[5/2]_2)$, dans le xénon, pour $f = 10 \text{ kHz}$, à pression variable et $d = 2 \text{ mm}$.

Pourtant, l'intensité de cette émission visible-IR diminue quand la pression augmente (figure III-23). L'augmentation de cette densité avec la pression, pourrait s'expliquer par deux phénomènes :

- l'excitation directe et/ou indirecte de cet état augmente avec la pression,
- les phénomènes de recombinaisons (lentes) favorisent le peuplement de cet état à forte pression.

Nous constatons que la densité de l'état $6p[5/2]_3$ est environ 4 fois plus grande que celle de l'état $6p[3/2]_2$. Par ailleurs, la densité des autres états de la configuration $6p$ et $6p'$ sont nettement inférieures.

Cette étude nous a permis de faire une estimation de la densité moyenne, dans l'espace et dans le temps, de certains états excités $6p$ et $6p'$ de la DBD dans le xénon. Nous n'avons pas pu préciser si le peuplement provient d'une excitation directe et/ou

indirecte, de collisions électroniques ou bien est consécutif à des recombinaisons électroniques. Nous tenterons de répondre à cette interrogation au cours de l'étude qui suit, dans laquelle nous analyserons l'évolution temporelle de deux émissions principales de la décharge, à 823 et 828 nm.

Afin d'interpréter les signaux obtenus par spectroscopie d'émission, il convient de définir précisément les différentes cinétiques radiatives qui conditionnent le rayonnement du plasma. C'est la raison pour laquelle, dans le prochain paragraphe nous traiterons de la cinétique en DBD sous alimentation sinusoïdale afin de tenter de définir les différentes constantes de réaction.

III.2.3 Analyse cinétique

Après avoir vérifié que les résultats obtenus dans l'UVL (autour de 150 et 170 nm) concordaient bien avec ceux de [Merbahi, 2004], nous avons voulu étudier la cinétique des émissions issues des états 6p à 823 et 828 nm. Des déclin temporels de luminescence ont été réalisés à différentes pressions et distances inter-électrodes pour les émissions des états $6p[3/2]_2$ à 823 nm et $6p[1/2]_0$ à 828 nm. Les graphiques III-25 et III-26 sont des exemples d'histogrammes expérimentaux, obtenus à une pression de 400 Torr et 2 mm de distance inter-électrodes.

Un problème majeur est alors apparu : ces histogrammes ne peuvent pas être décrits par une somme de termes exponentiels. Nous avons souhaité ensuite comparer la durée de désexcitation de ces états avec ceux des premier et second continua.

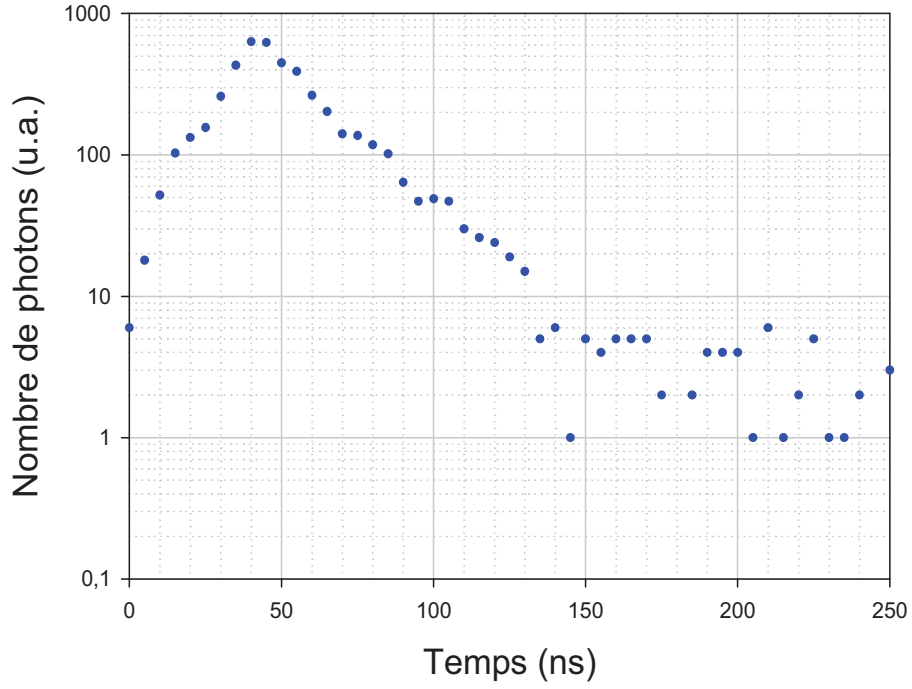


Figure III-25: Déclin de luminescence de l'état $6p[3/2]_2$ à 823 nm, dans le xénon à $f \simeq 10$ kHz, $P = 400$ Torr, $d = 2$ mm et $\Delta\lambda = 0,6$ nm.

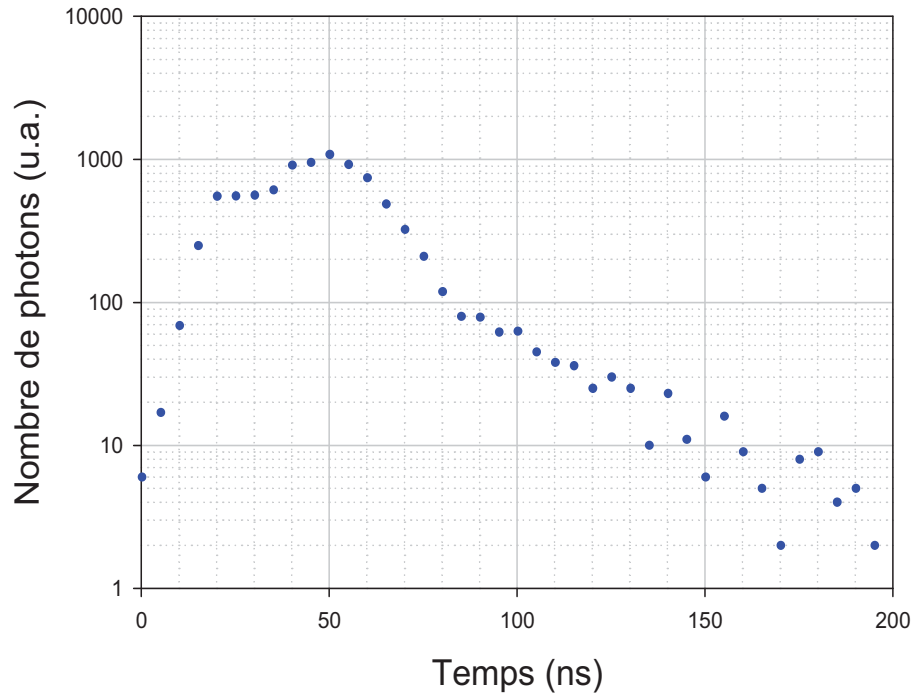


Figure III-26: Déclin de luminescence de l'état $6p[1/2]_0$ à 828 nm, dans le xénon à $f \simeq 10$ kHz, $P = 400$ Torr, $d = 2$ mm et $\Delta\lambda = 0,6$ nm.

La figure III-27 représente l'évolution temporelle du nombre de photons pour les états $6p[3/2]_2$, $6p[1/2]_0$ ainsi que les 1^{er} et 2nd continuums (150 et 170 nm) à 400 Torr et pour une distance inter-électrodes de 2 mm. Les états $Xe(6s)$ étant présentés sur ce graphique et ayant une durée de désexcitation faible devant les états $Xe(6p)$, nous avons dû dilater l'échelle de temps (de 0 à $1\mu s$)

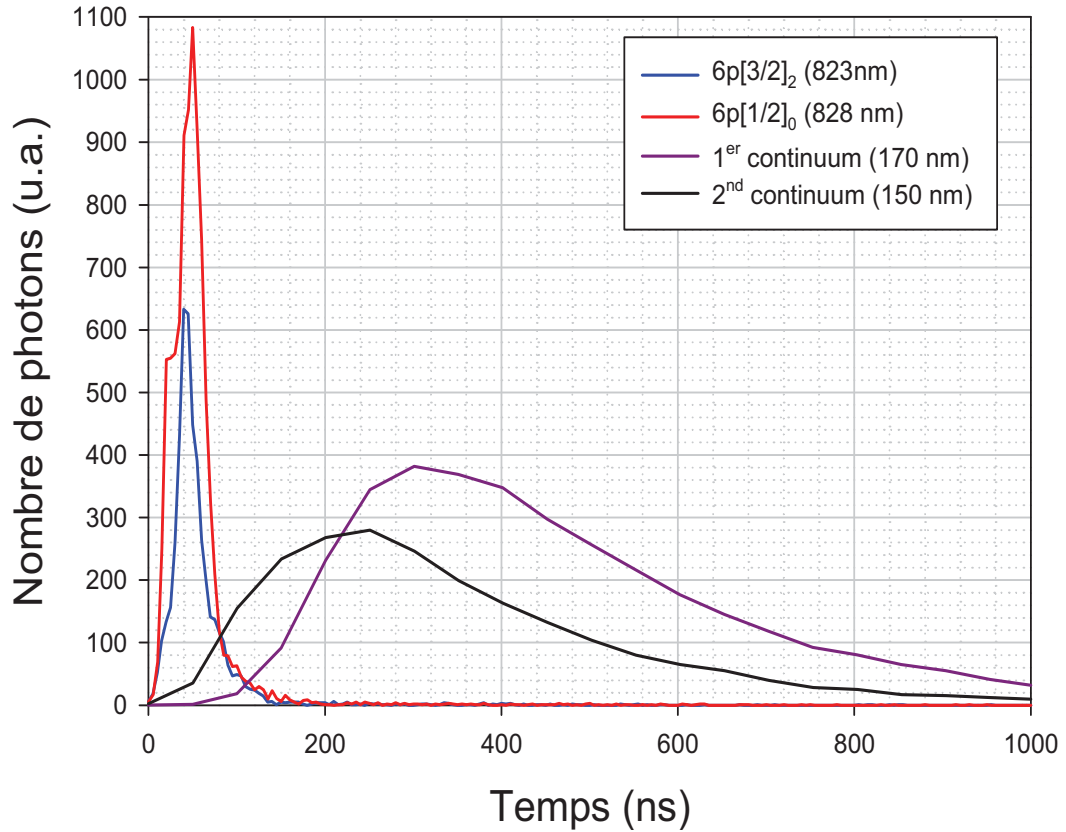


Figure III-27: Évolution temporelle des états 6p et 6s, dans le xénon à $f \simeq 10$ kHz, $P = 400$ Torr et $d = 2$ mm.

La désexcitation des états 6p est beaucoup plus rapide que celle des 6s. Elle dure quelques dizaines de nanosecondes là où il faut plusieurs centaines de nanosecondes pour les 6s. Une question se pose alors : les états 6s sont-ils excités de façon directe ou issus de désexcitations d'états d'énergie supérieure ? Cette désexcitation est trop brève devant la durée du courant de décharge. De plus, les histogrammes ne peuvent être exploités de façon correcte, les déclins de luminescence étant décrits par une somme de trop nombreux termes exponentiels, rendant la définition des fréquences de disparition trop

complexe. Cependant, nous avons voulu comparer l'évolution temporelle des photons émis à celle du courant de décharge. Cette évolution photonique suit de très près celle du courant (figure III-28) ; ces photons apparaissent même dès le début de la décharge. Le graphique suivant montre l'évolution des photons émis à 823 et 828 nm ainsi que celle du courant au cours du temps, à 400 Torr et 2 mm de distance inter-électrodes.

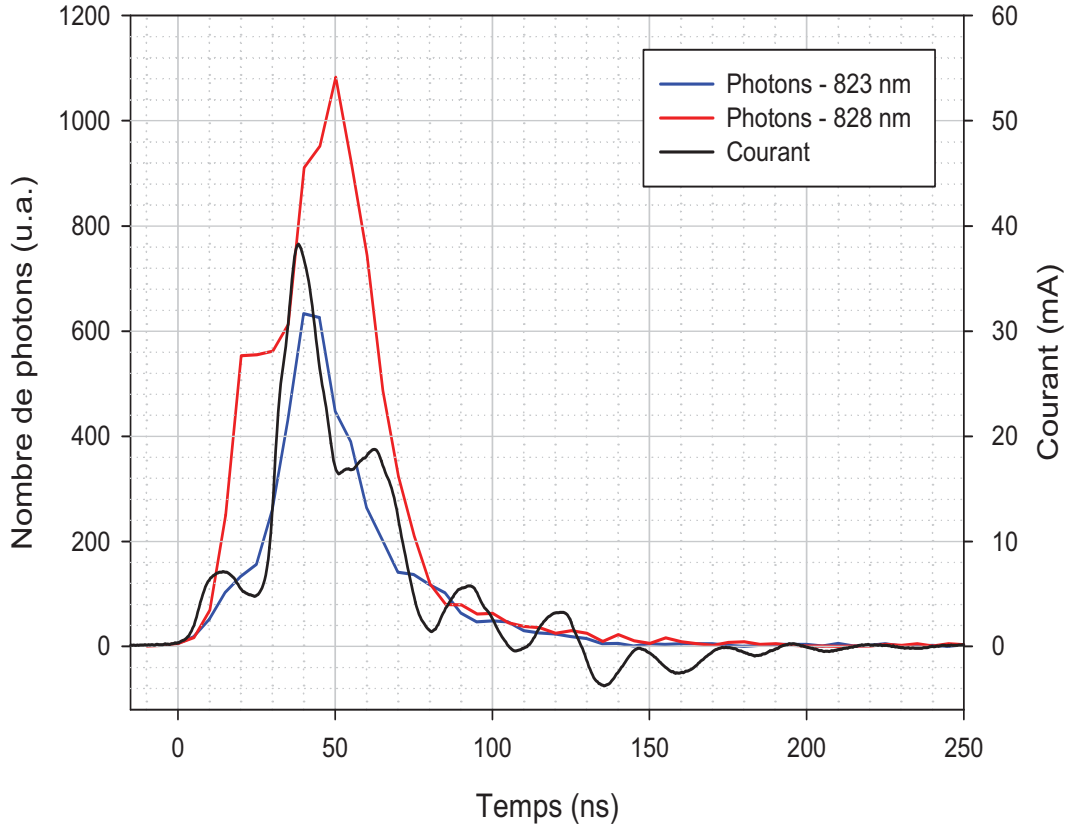


Figure III-28: Déclin de luminescence, dans le xénon à $f \simeq 10$ kHz, $P = 400$ Torr et $d = 2$ mm.

Dès le début ($t = 0$ ns), et même tout au long de la décharge ($t < 100$ ns), nous pouvons observer ces photons. Courant et nombre de photons suivent la même évolution. Ce phénomène est observable quelle que soit la pression et la distance inter-électrodes étudiées. La désexcitation des états 6p étant très rapide devant la phase d'excitation par DBD (qui dure environ 100 ns), et la résolution temporelle de nos appareils n'étant pas suffisante, nous ne pouvons qu'observer l'excitation des états 6p.

Par curiosité nous avons voulu voir si ce même phénomène présent lors de la

désexcitation de l'état $7p[3/2]_2$ vers l'état $6s[3/2]_2$ à 462 nm puisque cette émission est elle aussi intense et que sa durée de vie est plus longue [Allen et al., 1969]. De la même façon que précédemment, la figure III-29 représente l'évolution temporelle du courant et du nombre de photons pour l'émission de l'état $7p[3/2]_2$ à 400 Torr et 2 mm de distance inter-électrodes. Là encore et pour les mêmes raisons, nous ne pouvons qu'observer la formation de cet état.

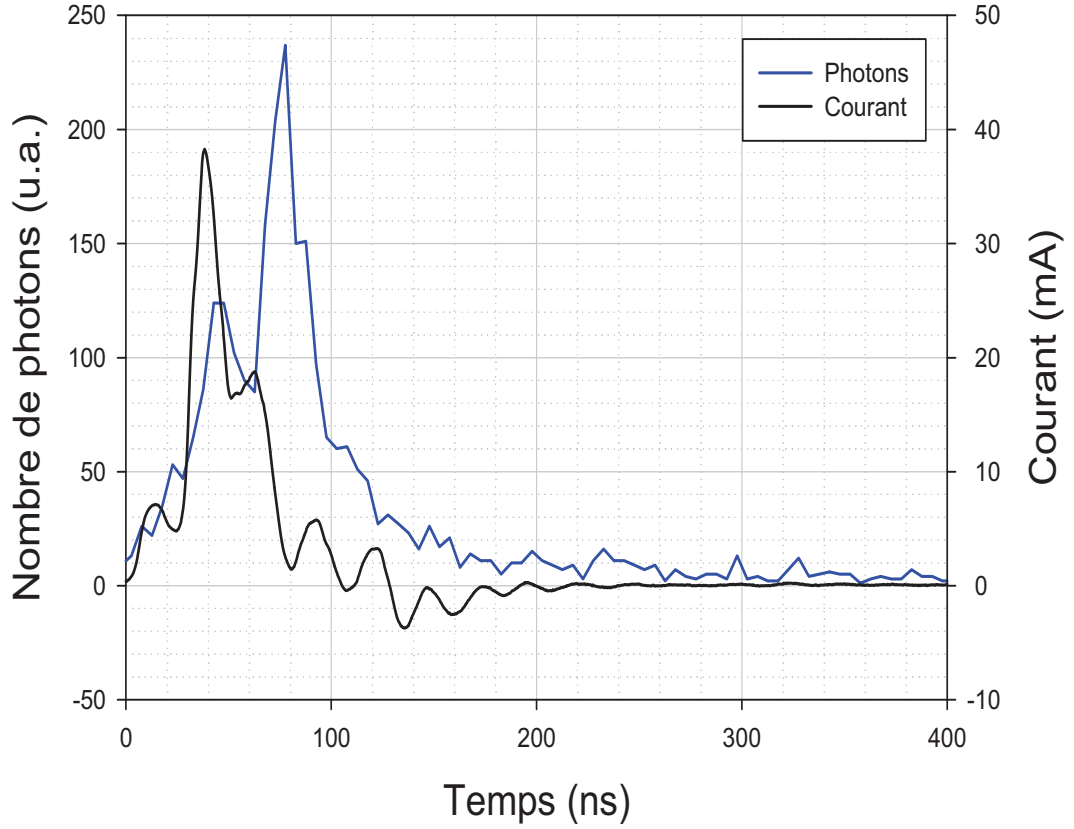


Figure III-29: Évolution temporelle de l'état $7p[3/2]_2$, dans le xénon à $f \simeq 10$ kHz, $P = 400$ Torr et $d = 2$ mm.

Il nous faut trouver un moyen d'exciter de façon brève ces états afin de différencier leurs phases d'excitation et de désexcitation et définir leurs constantes de réaction.

Nous n'avons pu obtenir précisément les différentes constantes de réaction des états $6p[1/2]_0$, $6p[3/2]_2$ et $7p[3/2]_2$ puisque la désexcitation de ceux-ci est trop rapide devant la phase d'excitation DBD pour être calculée via les déclinés de luminescence dans

nos conditions. La durée de désexcitation étant trop courte devant celle d'excitation, nous n'avons pu qu'observer qualitativement la création de ces états. Dans le but de mesurer précisément ces constantes de désexcitation, nous avons choisi de réaliser une étude cinétique multi-photonique grâce à un laser pulsé de façon à ce que la phase d'excitation soit la plus brève possible. C'est le sujet du prochain chapitre.

Chapitre IV

Étude de l'excitation sélective par laser pulsé

La fluorescence induite par laser pulsé (LIF ou TALIF) a déjà été largement utilisée dans le xénon au sein de l'équipe comme en témoignent les travaux de [Marchal, 1996], [Gardou, 1998], [Ledru, 2005] ou encore [Merbahi, 2004]. Ils se sont concentrés sur les premiers états du xénon responsables des émissions du xénon dans le domaine UVL, à savoir les états $6s$, aussi bien dans le gaz pur qu'au sein de mélanges avec d'autres gaz rares. L'étude spectroscopique des émissions du xénon excité par décharges à barrières diélectriques a montré que les états $6p$ du xénon ainsi que des états d'énergies supérieures jouent un rôle dans la phase de décharge. Afin de mieux comprendre les mécanismes de production des émissions dans le visible-IR et UVL du xénon à partir de ces états, il est préférable d'étudier ces mécanismes après un peuplement sélectif de ces états par absorption multiphotonique.

En effet, nous avons vu précédemment (Chapitre 3) qu'il ne nous était pas possible de déterminer les constantes de réaction des états $6p[1/2]_0$, $6p[3/2]_2$ et $7p[3/2]_2$ lors d'une décharge par DBD. C'est pourquoi nous avons souhaité réaliser une étude cinétique plus précise par fluorescence induite par laser. Le but de ce chapitre est donc de déterminer les constantes de réaction de désexcitation des états accessibles par absorption de deux photons laser afin de pouvoir introduire ces données de base dans un modèle cinétique 0-D de DBD (Chapitre 5).

IV.1 Analyse spectroscopique

Dans cette partie, nous avons cherché à faire le bilan des émissions observables lors de l'excitation des états $6p[1/2]_0$ et $6p[3/2]_2$, à la fois dans les domaines du visible-IR et de l'UUV. Dans un premier temps nous exposerons les conditions d'excitation de ces états avant d'aborder les spectres d'émission. A chaque fois nous avons balayé une gamme de pressions la plus large possible puisque nous avons travaillé entre 0,08 et 500 Torr pour l'étude des émissions dans le visible-IR et 1 à 700 Torr pour les émissions UUV.

IV.1.1 Spectroscopie d'excitation

Le tracé des spectres d'excitation permet de connaître les longueurs d'onde d'excitation laser qui conduisent au peuplement sélectif d'un état atomique à partir du niveau fondamental. Du fait de l'influence de la pression introduisant un élargissement et un déplacement du spectre, il a fallu chercher les valeurs expérimentales des longueurs d'onde d'excitation des états concernés à différentes pressions. Les spectres d'excitation sont tracés en faisant varier la longueur d'onde du faisceau laser et en collectant le signal TALIF à une longueur d'onde d'émission fixe. En l'occurrence il s'agit ici soit de la longueur d'onde d'émission des premier et second continua du xénon dans l'UUV, soit de la longueur d'onde correspondant dans l'infrarouge à la désexcitation radiative de l'état $6p$ peuplé.

Rappelons aussi comment se désexcitent les états $6p$. La figure I-8 dans le chapitre 1 montre très schématiquement comment évoluent ces états après excitation. Les figures IV-1 et IV-2 reportent très succinctement les voies de désexcitation radiative, respectivement des états $6p[1/2]_0$ et $6p[3/2]_2$. Lors de l'étude dans l'UUV nous observerons les émissions autour de 152 et 172 nm (issues des états $6s$) et dans le visible-IR celles à 823 et 828 nm provenant directement des états $6p$. Les états $6s$ sont donc formés indirectement par désexcitation des états $6p$. Les figures IV-3 et IV-4 sont des exemples de spectres d'excitation obtenus à différentes pressions, respectivement pour des émissions dans l'UUV (172 nm) et dans le visible-IR (823 et 828 nm).

nanomètres) est plus importante pour les spectres de fluorescence enregistrés à plus forte pression aussi bien dans le domaine du visible-IR que dans l'ultraviolet lointain.

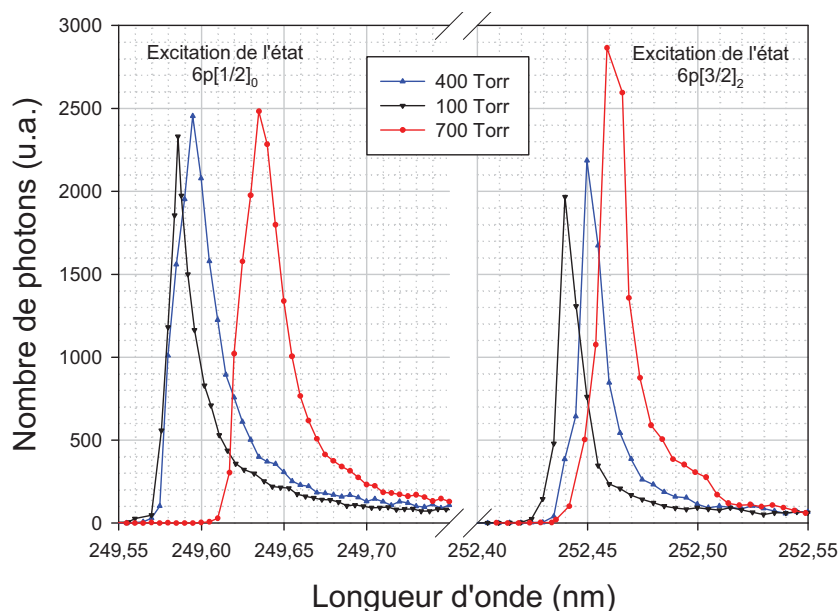


Figure IV-3: Spectres d'excitation, en fonction de la pression, des états $6p[1/2]_0$ et $6p[3/2]_2$ du xénon, dans l'UVL, $\lambda_{\text{émission}}=172$ nm, pas = 0,005 nm.

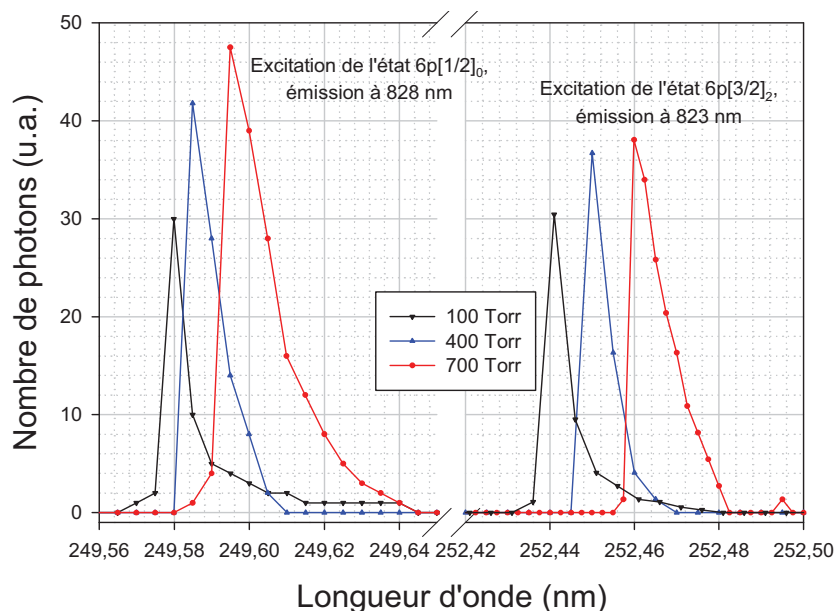


Figure IV-4: Spectres d'excitation, en fonction de la pression, des états $6p[1/2]_0$ et $6p[3/2]_2$ du xénon, dans le visible-IR, $\lambda_{\text{émission}}=828$ et 823 nm, pas = 0,005 nm.

Les valeurs des longueurs d'onde d'excitation mesurées et théoriques sont répertoriées dans le tableau IV-1 ; elles s'avèrent être légèrement différentes des valeurs théoriques données dans les table de Moore [Moore, 1958] :

État	$\lambda_{\text{émission}}$	$\lambda_{\text{émission}}$
excité	théorique	expérimental
$6p[1/2]_0$	249,6272 nm	249,5948 nm
$6p[3/2]_2$	252,4861 nm	252,4498 nm

Tableau IV-1: Valeurs théoriques et expérimentales des longueurs d'onde d'excitation des états étudiés dans le xénon.

En fonction de la pression, nous observons un faible élargissement de la raie d'excitation multiphotonique, un faible déplacement de la longueur d'excitation ainsi qu'une asymétrie significative des raies vers les grandes longueurs d'onde (aile rouge). Compte tenu de la durée de vie des états 6p du xénon, l'élargissement naturel est négligeable comparé à la largeur spectrale de la raie laser (de l'ordre de 2 pm). L'élargissement Doppler, calculé pour une excitation à deux photons, est de l'ordre de 0,2 pm à la température de 300 K. Si nous supposons que l'élargissement observé est caractéristique de l'influence de la pression, le centre de la raie peut donc être décrit par un profil lorentzien dans le cadre de l'approximation des impacts. Sa largeur à mi-hauteur est proportionnelle à la pression, de même que le déplacement. Ce profil lorentzien doit être convolué avec le profil gaussien de la raie laser de sorte que le profil observé au centre de la raie ait un profil de Voigt. Le déplacement et l'élargissement de pression sont dus à l'interaction entre les atomes excités et les atomes de xénon environnants. Il s'agit dans notre cas d'interactions de type Van der Walls qui modifie le profil de raie. Le potentiel d'interaction est alors du type $V(r) = \hbar \frac{C_6}{r^6}$. Dans ces conditions, le calcul de la largeur à mi-hauteur de la raie atomique conduit à des valeurs de l'ordre de grandeur de la largeur de la raie laser ($\simeq 2$ pm).

Dans ces conditions, et compte tenu des largeurs à mi-hauteur observées dans les domaines UVL et visible-IR (de l'ordre de plusieurs centièmes de nanomètres), nous

ne pouvons exclure qu'à l'excitation atomique se superpose une excitation moléculaire d'un état corrélé à l'état $6p$. Cette observation a déjà été faite par [Gornik et al., 1981]. Dans leurs travaux, les spectres d'excitation atomique par absorption de deux photons laser des états $6p[1/2]_0$ et $6p[3/2]_2$ présentent des structures moléculaires dans l'aile rouge des raies atomiques dont les intensités augmentent avec la pression.

Il ne nous a pas été possible d'étudier les déplacements des raies d'absorption atomique en fonction de la pression compte tenu de la valeur de la reproductibilité absolue en longueur d'onde du faisceau laser qui est du même ordre de grandeur (2 pm) que la largeur spectrale des raies. Cela nous a conduit à systématiquement vérifier la valeur de la longueur d'onde d'excitation correspondant au maximum de l'émission de fluorescence avant de procéder à l'analyse temporelle des émissions de fluorescence induite par laser et consécutives au peuplement sélectif d'un état $6p$.

A présent que ces longueurs d'onde d'excitation sont définies et les voies de désexcitation rappelées succinctement, nous pouvons aborder la partie concernant la spectroscopie d'émission.

IV.1.2 Spectroscopie d'émission UVL

Les émissions UVL du xénon proviennent de la désexcitation des états $6s$ et des excimères qui leur sont corrélés (figures IV-1 et IV-2). Ce rayonnement peut être émis par l'état atomique $6s[3/2]_2^o$ ou par les états moléculaires $Xe_2[0_u^+(^3P_1)]$ et $Xe_2[1_u(^3P_2)]$. Ici nous ne nous intéressons qu'aux émissions autour de 150 et 170 nm, respectivement 1^{er} et 2^{nd} continua, issus respectivement des niveaux vibrationnels élevés et bas des états moléculaires cités précédemment. Nous avons étudié les émissions UVL du xénon entre 140 et 180 nm suite à l'excitation de l'état $6p[1/2]_0$, puis de l'état $6p[3/2]_2$ dans un domaine de pressions compris entre 1 et 700 Torr.

IV.1.2.1 Excitation de l'état $6p[1/2]_0$

Les figures IV-5 et IV-6 représentent l'évolution du nombre de photons en fonction de la longueur d'onde pour différentes pressions, après excitation de l'état $6p[1/2]_0$.

A basses pressions, en dessous de 100 Torr, nous observons essentiellement le 1^{er} continuum entre 145 et 152 nm. Les émissions centrées autour de 147 nm proviennent des états $Xe_2[0_u^+(^3P_1)]_h$ et de l'état atomique $6s[3/2]_1^o$ tandis que celles centrées sur 150 nm sont issues de l'excimère $Xe_2[1_u(^3P_2)]_h$ corrélé à l'état métastable.

Nous observons un déplacement des émissions de l'excimère corrélé à l'état résonnant vers les émissions de l'excimère corrélé au métastable à mesure que la pression augmente.

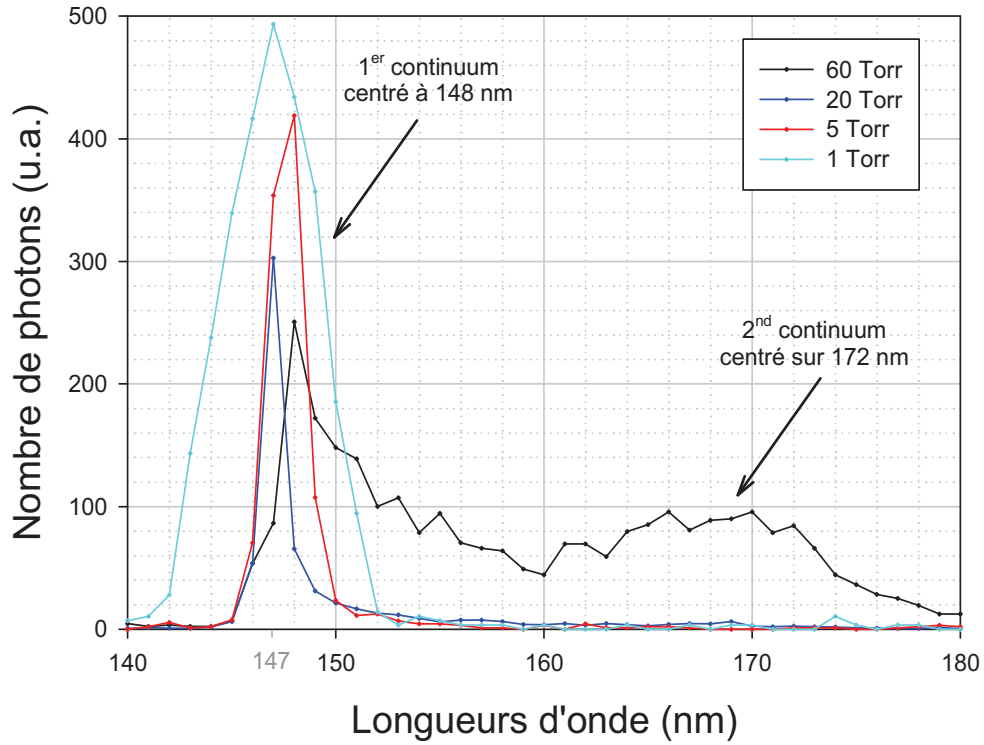


Figure IV-5: Spectres d'émission UVL du xénon après excitation de l'état $6p[1/2]_0$, à basses pressions, $\Delta\lambda = 1,6$ nm de 5 à 60 Torr et $\Delta\lambda = 5,2$ nm à 1 Torr.

Le 2nd continuum à 172 nm n'est significativement visualisable qu'à fortes pressions, c'est-à-dire au-dessus de 100 Torr, il s'agit même de l'émission la plus intense dans l'UVL à ces pressions là. Ici la largeur à mi-hauteur ainsi que l'intensité de ces émissions

augmentent avec la pression. Les émissions du 2nd continuum proviendraient de la désexcitation des excimères $Xe_2[0_u^+(^3P_1)]_b$ et $Xe_2[1_u(^3P_2)]_b$.

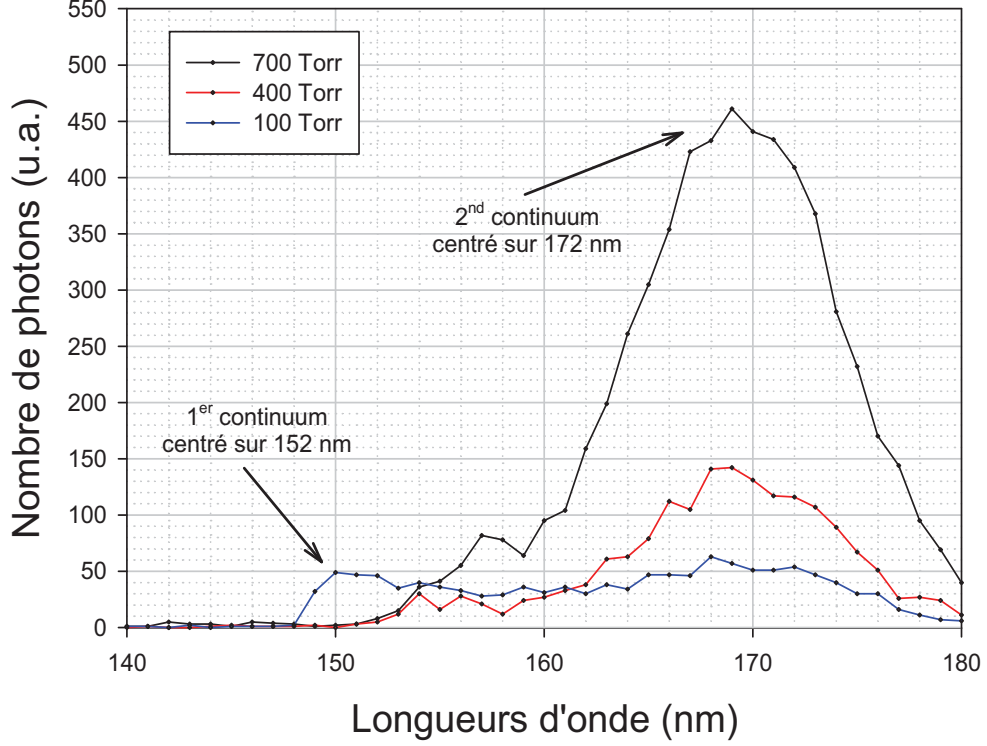


Figure IV-6: Spectres d'émission UVL du xénon après excitation de l'état $6p[1/2]_0$, à hautes pressions, $\Delta\lambda = 0,3$ nm.

IV.1.2.2 Excitation de l'état $6p[3/2]_2$

Dans le cas présent, nous avons excité l'état $6p[3/2]_2$. Les figures IV-7 et IV-8 représentent l'évolution du nombre de photons en fonction de la longueur d'onde pour différentes pressions.

Les observations sont les mêmes que précédemment, la différence se fait sur l'émission du 1^{er} continuum, centrée à 152 nm. Celle-ci est détectée à plus faibles pressions (dès 1 Torr) par rapport à la situation où l'état $6p[1/2]_0$ était excité (100 Torr dans le cas précédent). La désexcitation radiative de l'état $6p[1/2]_0$ conduit uniquement à la formation de l'état résonant $6s[3/2]_1^\circ$ alors que la désexcitation radiative de l'état $6p[3/2]_2$ forme à la fois l'état résonant $6s[3/2]_1^\circ$ et l'état métastable $6s[3/2]_2^\circ$. Il est donc logique de voir apparaître les émissions corrélées à ces deux états à basses pressions.

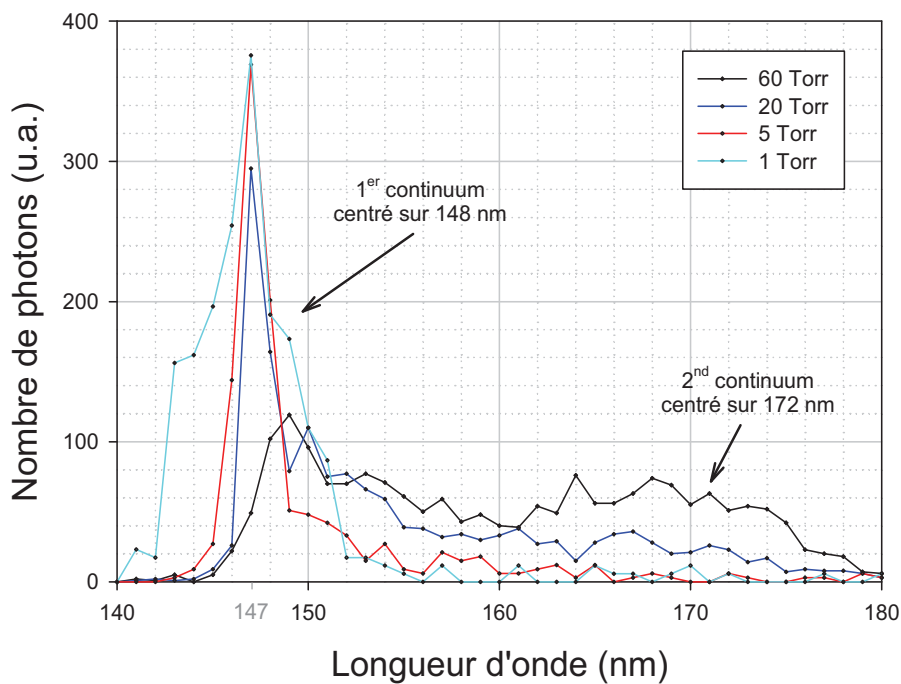


Figure IV-7: Spectre d'émission UVL du xénon après excitation de l'état $6p[3/2]_2$, à basses pressions, $\Delta\lambda = 1,6$ nm de 5 à 60 Torr et $\Delta\lambda = 5,2$ nm à 1 Torr..

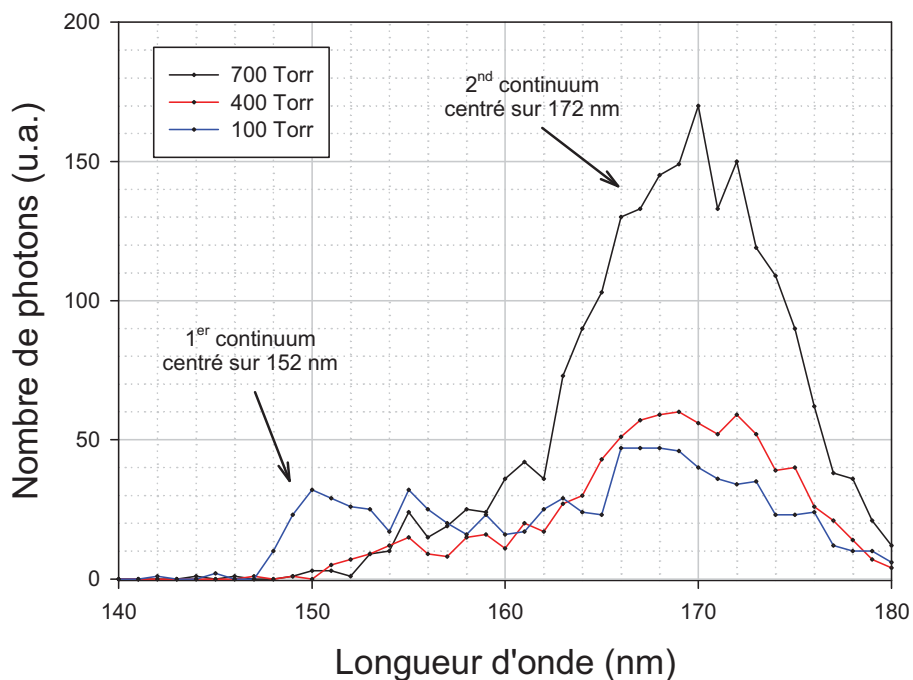
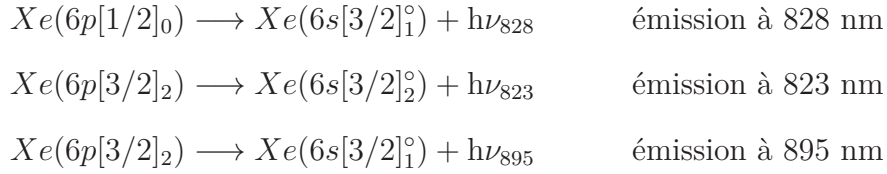


Figure IV-8: Spectre d'émission UVL du xénon après excitation de l'état $6p[3/2]_2$, à hautes pressions, $\Delta\lambda = 0,3$ nm.

Nous avons donc pu observer les émissions liées à la désexcitation des états 6s issus des $6p[1/2]_0$ et $6p[3/2]_2$. Désormais, dans les mêmes conditions d'excitation, visualisons les rayonnements émis dans le visible-IR lors de la désexcitation des états 6p vers les états 6s.

IV.1.3 Spectroscopie d'émission dans le visible-IR

Les deux états étudiés peuvent se désexciter sur les états 6s de trois façons :



Nous n'étudierons que les émissions à 823 et 828 nm puisqu'il s'agit des rayonnements les plus intenses du visible-IR et parce que notre système de détection se limite à des longueurs d'onde inférieures à 890 nm. Nous avons là encore procédé à l'excitation des états $6p[1/2]_0$ et $6p[3/2]_2$. Nous avons enregistré des spectres dans un domaine de longueurs d'onde compris entre 750 à 890 nm, et dans un domaine de pressions compris entre 100 et 500 Torr pour les hautes pressions et entre 0,08 et 0,4 Torr à basses pressions. Nous ne présenterons les spectres qu'entre 820 et 885 nm car les émissions significatives ne se trouvent qu'entre ces valeurs de longueurs d'onde.

IV.1.3.1 Excitation de l'état $6p[1/2]_0$

Les figures IV-9 et IV-10 représentent l'ensemble des spectres obtenus à hautes et basses pressions. De façon générale, les émissions sont plus intenses lorsque la pression augmente car la population initiale des états excités par absorption de deux photons laser augmente avec la densité de xénon.

Dans le domaine de longueurs d'onde, nous observons les transitions radiatives

suivantes :

$$\text{A } 823 \text{ nm : } 6p[3/2]_2 \longrightarrow 6s[3/2]_2^o$$

$$\text{A } 828 \text{ nm : } 6p[1/2]_0 \longrightarrow 6s[3/2]_1^o$$

$$\text{A } 881,9 \text{ nm : } 6p[5/2]_3 \longrightarrow 6s[3/2]_2^o$$

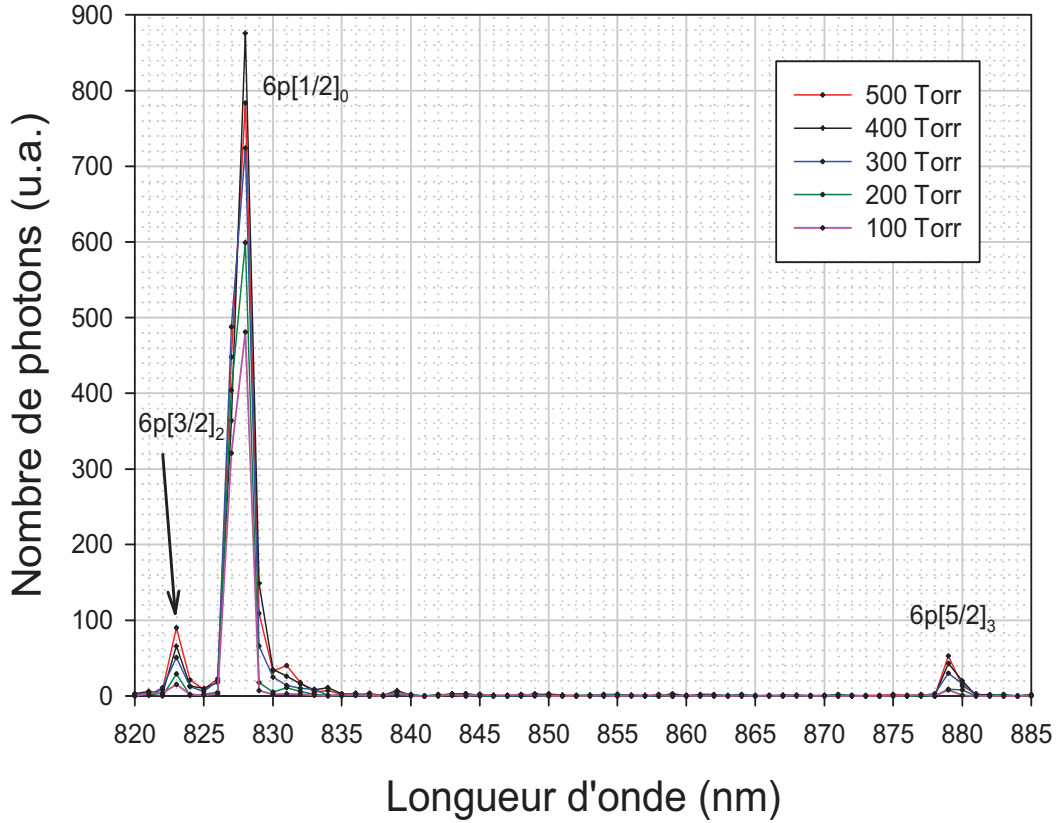


Figure IV-9: Spectre d'émission du xénon, dans le visible-IR, à hautes pressions après excitation de l'état $6p[1/2]_0$, $\Delta\lambda = 0,8 \text{ nm}$.

Les spectres d'émissions montrent qu'il existe plusieurs voies de disparition de l'état $6p[1/2]_0$. La plus probable est la disparition radiative qui va permettre la création de l'état $6s[3/2]_1^o$. La deuxième voie conduit à la formation d'autres états $6p$ de plus basses énergies. Nous observons le peuplement par quenching, c'est-à-dire par relaxation non-radiative, de deux états d'énergie inférieure, à savoir les états $6p[3/2]_2$ et $6p[5/2]_3$. Ces deux états se dés excitent radiativement vers l'état $6s[3/2]_2^o$ en émettant à 823 et 881,9 nm. En augmentant la pression, la probabilité de collisions croît, le phénomène

de quenching est donc plus vraisemblable. Ceci explique que ces émissions ne soient visibles qu'à fortes pressions.

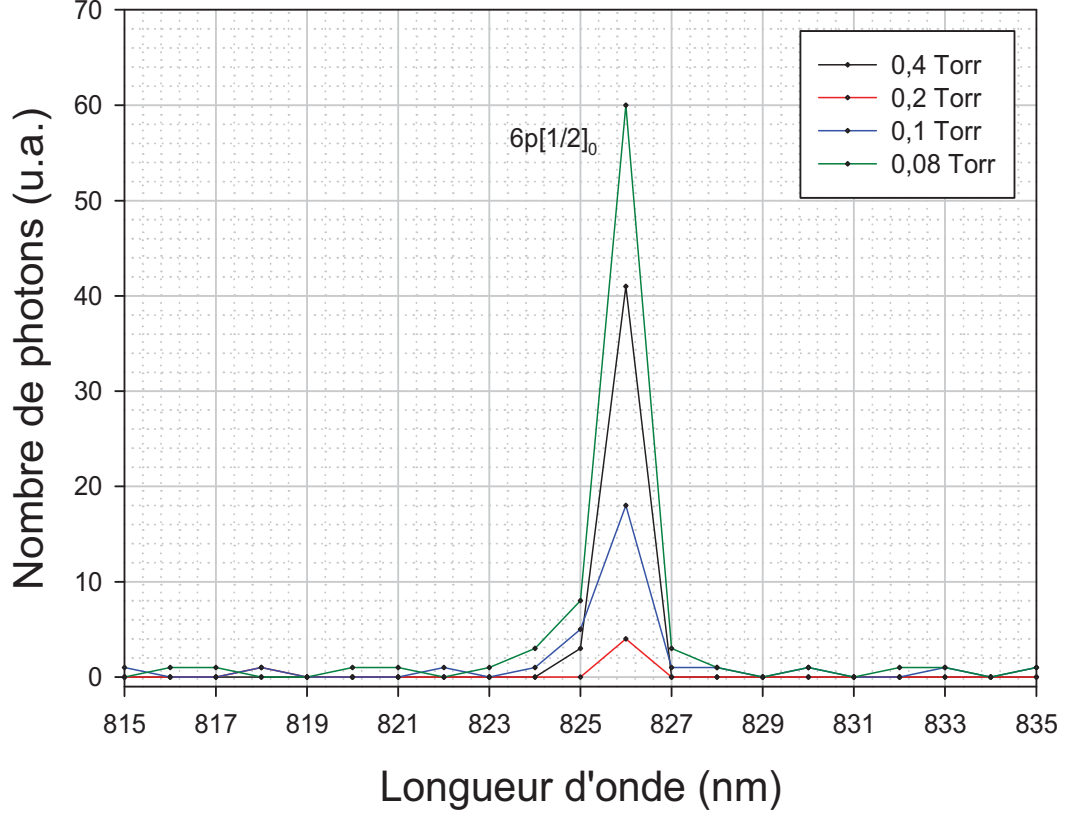


Figure IV-10: Spectre d'émission du xénon, dans le visible-IR, à basses pressions après excitation de l'état $6p[1/2]_0$, $\Delta\lambda = 0,8$ nm.

De plus, à basses pressions, seule l'émission de l'état $6p[1/2]_0$ à 828 nm est observable ; la pression influe donc bien sur les phénomènes de quenching. Ces résultats sont en accord avec ceux de [Bruce et al., 1990] dans lesquels il est montré que l'excitation laser de l'état $6p[1/2]_0$ provoque la formation de ces deux états $Xe(6p[3/2]_2)$ et $Xe(6p[5/2]_3)$.

IV.1.3.2 Excitation de l'état $6p[3/2]_2$

Là encore, l'étude a été réalisée à hautes et basses pressions, entre 750 et 890 nm. Pour les mêmes raisons que précédemment, il ne sera présenté que les spectres entre 820 et 885 nm sur les figures IV-11 et IV-12.

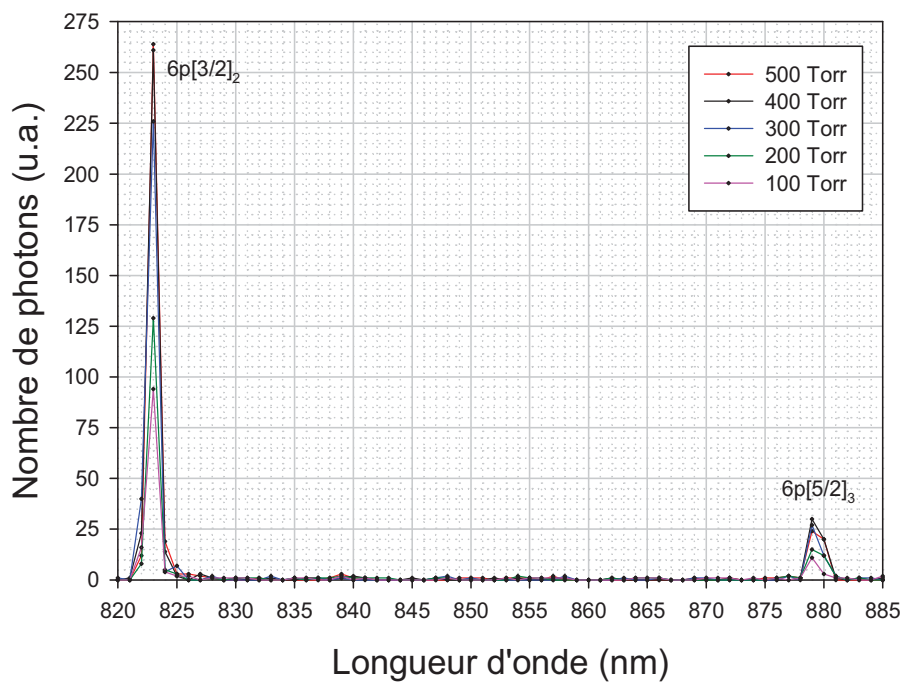


Figure IV-11: Spectre d'émission du xénon, dans le visible-IR, à hautes pressions après excitation de l'état $6p[3/2]_2$, $\Delta\lambda = 0,8$ nm.

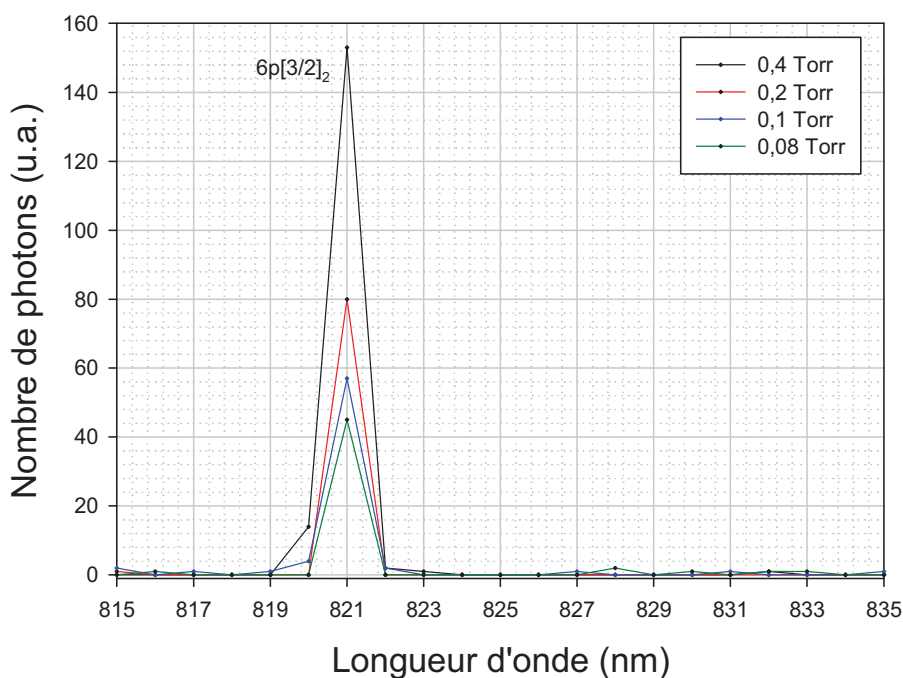


Figure IV-12: Spectre d'émission du xénon, dans le visible-IR, à basses pressions après excitation de l'état $6p[3/2]_2$, $\Delta\lambda = 0,8$ nm.

Dans le cas de cette excitation, deux émissions, dont l'intensité augmente avec la pression, apparaissent. Elles correspondent aux voies de désexcitation suivantes :

$$\text{A } 823 \text{ nm : } \quad 6p[3/2]_2 \longrightarrow 6s[3/2]_2^{\circ}$$

$$\text{A } 881,9 \text{ nm : } \quad 6p[5/2]_3 \longrightarrow 6s[3/2]_2^{\circ}$$

L'état $6p[3/2]_2$ se désexcite radiativement pour former l'état $6s[3/2]_2^{\circ}$. De plus, cet état initialement excité peut lui aussi former le $6p[5/2]_3$ par quenching. Là encore, l'intensité de ce pic de désexcitation augmente avec la pression. Il n'est plus visualisable à faible pression. A noter qu'aucune émission de l'état $6p[1/2]_0$ n'est observable. La disparition collisionnelle de l'état $6p[3/2]_2$ conduit donc à la formation d'états 6p d'énergies inférieures, qui se désexciteront à leur tour.

IV.1.4 Discussion

Lors de l'excitation sélective d'un état 6p, les processus de désexcitation radiative vers les états 6s prédominent ; les états 6p sont précurseurs des états 6s. La similitude des spectres dans le domaine UVL est remarquable par rapport à ceux obtenus par excitation multi-photonique des état 6s [Ledru, 2005]. L'évolution des émissions observées à 152 et 172 nm en fonction de la pression lors de l'excitation des états 6p est la même que dans le cas de l'excitation des états 6s [Ledru, 2005]. De plus, les études spectroscopiques des émissions UVL du xénon excité par DBD [Merbahi, 2004] dans le domaine de pression de 25 Torr à 500 Torr montrent des similitudes pour le second continuum alors que le premier continuum de faible intensité est uniquement centré à 152 nm. Les résultats spectroscopiques que nous avons obtenus dans l'UVL évoluent de la même façon que lors de l'étude analogue menée après excitation sélective de l'état métastable $6s[3/2]_2^{\circ}$ par [Ledru, 2005]. L'étude spectroscopique des émission du visible-IR des états 6p peuplés sélectivement montre que si ces états se désexcitent radiativement sur les états 6s, d'autres voies de déclin existent. En effet, les états $6p[1/2]_0$ et $6p[3/2]_2$ peuplent des états 6p d'énergie inférieure. Le schéma cinétique de désexcitation des 6p est donc relativement complexe puisque des états moléculaires intermédiaires, [Böwering et al., 1986a], entrent en jeu. Ces processus de désexcitation collisionnelle ont lieu aux

croisements des courbes de potentiels comme le montre les figures VI-21, VI-22 et VI-23 (annexes 1, 2 et 3), entraînant par la suite la création d'états $6p$ d'énergie inférieure à celle des états excités initialement voire même des états $6s'$.

Le tableau IV-2 énumère les taux de réaction mesurés par [Böwering et al., 1986a] dans le cas d'une excitation laser à deux photons.

État produit	État excité	
	$6p[1/2]_0$	$6p[3/2]_2$
$6p[1/2]_0$...	0
$6p[3/2]_2$	$1,46 \pm 0,33$...
$6p[3/2]_1$	$0,96 \pm 0,32$	$6,4 \pm 1,5$
$6p[5/2]_3$	$1,74 \pm 0,62$	$22,4 \pm 3,1$
$6p[5/2]_2$	$1,42 \pm 1,05$	$26,5 \pm 6,9$
$6p[1/2]_1$	non observé	non observé
$6s'[1/2]_1^\circ$	$0,99 \pm 0,70$	32 ± 14

Tableau IV-2: Taux de réaction (en $10^{-12}cm^3.s^{-1}$) obtenus par [Böwering et al., 1986a] après excitation des états $Xe(6p[1/2]_0)$ et $Xe(6p[3/2]_2)$.

Au vu de leurs résultats, dans le visible-IR nous devrions observer les émissions énoncées dans le tableau IV-3. Nous n'avons pu travailler au delà de 900 nm puisque le monochromateur employé dans le visible-IR ne le permet pas. D'autre part le PM perd de son efficacité au delà de 850 nm pour ne plus être utilisable après 900 nm, comme le montre sa courbe de réponse (figure II-11) présentée dans le paragraphe II.1.3.2 du Chapitre 2 *Matériels et méthodes*. C'est pourquoi l'émission à 895 nm n'est pas visualisable. Concernant celle à 882 nm, du fait de la même courbe de réponse du PM, il est logique de n'apercevoir qu'une émission de faible intensité bien qu'on s'attende à plus intense du fait de son taux de réaction. A 841 nm, les spectres ne sont pas assez précis pour affirmer que ces transitions sont présentes ou non ; puisque le taux de réaction de l'état $6p[3/2]_1$ est faible devant les autres, l'émission résultante de sa désexcitation ne serait que peu intense.

État initial	État final	Longueur d'onde
$6p[1/2]_0$	$6s[3/2]_1^o$	828 nm
$6p[3/2]_2$	$6s[3/2]_1^o$	895 nm
	$6s[3/2]_2^o$	823 nm
$6p[3/2]_1$	$6s[3/2]_1^o$	916 nm
	$6s[3/2]_2^o$	841 nm
$6p[5/2]_3$	$6s[3/2]_2^o$	882 nm
$6p[5/2]_2$	$6s[3/2]_1^o$	992 nm
	$6s[3/2]_2^o$	905 nm
$6p[1/2]_1$	$6s[3/2]_1^o$	1084 nm
	$6s[3/2]_2^o$	979 nm

Tableau IV-3: Émissions à observer dans le visible-IR après excitation des états Xe(6p).

Pour conclure, les états 6p se dés excitent essentiellement par disparition radiative vers les états 6s sans trop modifier les émissions de ces derniers, comme le prouve la comparaison faite avec les travaux de [Ledru, 2005] et [Merbahi, 2004]. De plus, ils peuvent former des états 6p d'énergie inférieure par processus collisionnels.

Maintenant que l'étude spectroscopique liée à l'excitation des états 6p est réalisée, nous pouvons analyser les déclins de luminescence obtenus par dés excitation des états 6p et d'états d'énergie supérieure.

IV.2 Mécanismes de disparition des états atomiques

$6p[1/2]_0$ et $6p[3/2]_2$

Nous avons étudié l'évolution au cours du temps des déclins de luminescence, à la fois dans l'UVL et dans le visible-IR après excitation sélective des états $6p[1/2]_0$ et $6p[3/2]_2$. Le but est d'essayer de définir le schéma cinétique de disparition de ces états.

De nombreuses études, réalisées à basses pressions, traitent des émissions visibles-IR après peuplement sélectif de ces états. En revanche, peu de travaux ont été menés dans les mêmes conditions d'excitation à plus forte pression, dans le domaine des émissions UVL. Aussi avons nous privilégié l'étude cinétique des émissions UVL du xénon à haute pression.

IV.2.1 Analyse temporelle de la désexcitation des états $6p[1/2]_0$ et $6p[3/2]_2$ dans l'UVL

Les enregistrements des déclins de luminescence du premier continuum (152 nm) du xénon après excitation des états $6p[1/2]_0$ et $6p[3/2]_2$ ont été réalisés à des pressions comprises entre 20 et 100 Torr. Pour le second continuum (172 nm), nous avons travaillé entre 200 et 700 Torr (le 1^{er} continuum étant essentiellement observable à basses pressions et le 2nd à plus hautes pressions). Des exemples d'histogrammes expérimentaux sont représentés figures IV-13 à 60 Torr et IV-14 à 400 Torr.

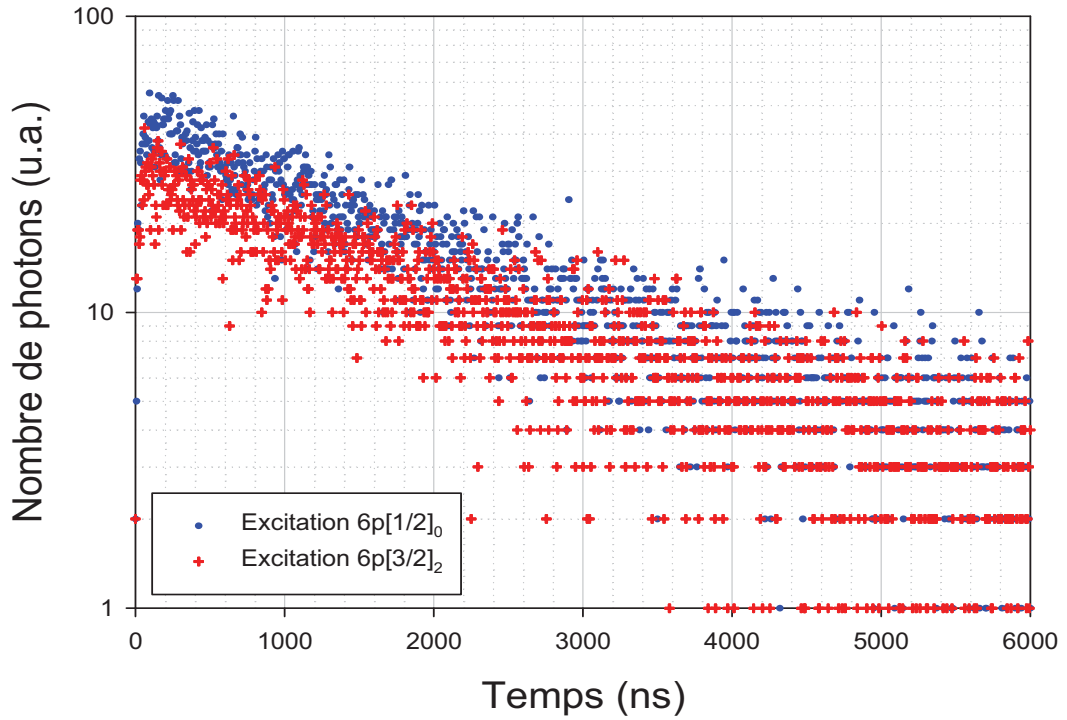


Figure IV-13: Déclins de luminescence du 1^{er} continuum du xénon après excitation sélective des états $6p[1/2]_0$ et $6p[3/2]_2$ à 60 Torr, $\lambda_{\text{émission}} = 152$ nm et $\Delta\lambda = 0,5$ nm.

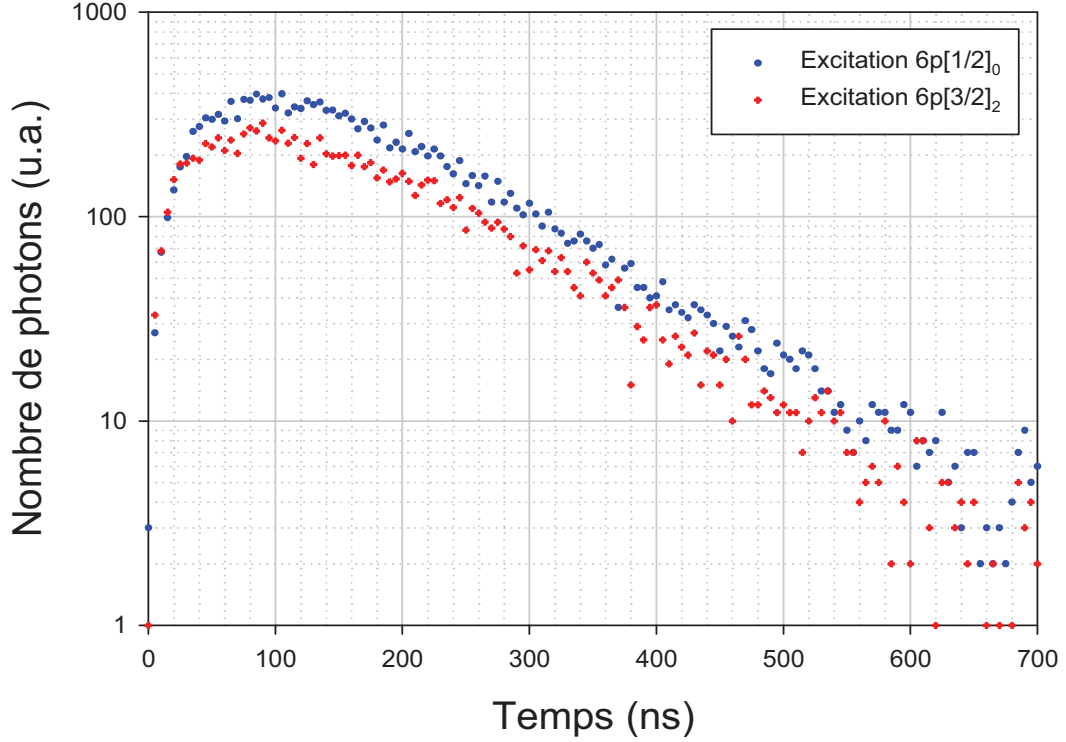


Figure IV-14: Déclins de luminescence du 2nd continuum du xénon après excitation sélective des états $6p[1/2]_0$ et $6p[3/2]_2$ à 400 Torr, $\lambda_{\text{émission}} = 172$ nm et $\Delta\lambda = 0,3$ nm.

IV.2.1.1 Excitation de l'état $6p[1/2]_0$

A basses pressions (entre 20 et 100 Torr, pour le 1^{er} continuum), les déclins de luminescence ont pu être modélisés par deux termes exponentiels selon :

$$I_{1^{er} \text{ cont}}(UVL) = A_3.e^{-t/\tau_3} + A_4.e^{-t/\tau_4} \quad (\text{IV.1})$$

Les déclins de luminescence relatifs aux émissions du 2nd continuum sont représentés par trois termes exponentiels, à hautes pressions (200 à 700 Torr), selon la loi suivante :

$$I_{2^{nd} \text{ cont}}(UVL) = A_1.e^{-t/\tau_1} + A_2.e^{-t/\tau_2} + A_3.e^{-t/\tau_3} \quad (\text{IV.2})$$

Dans tout le domaine de pressions, nous observons quatre termes exponentiels, de fréquences de disparition correspondantes notées de τ_1^{-1} à τ_4^{-1} . Ces valeurs sont déterminées par la méthode du maximum de vraisemblance.

Pression (Torr)	τ_1^{-1} (ns ⁻¹)	τ_2^{-1} (ns ⁻¹)	τ_3^{-1} (ns ⁻¹)	τ_4^{-1} (ns ⁻¹)	Continuum observé
20	1, 18.10 ⁻⁴	...	1 ^{er} continuum
40	2, 42.10 ⁻⁴	1, 23.10 ⁻³	
60	4, 18.10 ⁻⁴	2, 13.10 ⁻³	
80	7, 27.10 ⁻⁴	3, 09.10 ⁻³	
100	1, 20.10 ⁻³	4, 91.10 ⁻³	
200	5, 20.10 ⁻⁴	...	4, 25.10 ⁻³	...	2 nd continuum
300	5, 10.10 ⁻⁴	1, 21.10 ⁻²	7, 67.10 ⁻³	...	
400	8, 92.10 ⁻⁴	9, 86.10 ⁻³	1, 63.10 ⁻²	...	
500	1, 01.10 ⁻³	1, 05.10 ⁻²	2, 18.10 ⁻²	...	
550	1, 28.10 ⁻³	1, 05.10 ⁻²	2, 63.10 ⁻²	...	
600	1, 01.10 ⁻³	1, 02.10 ⁻²	4, 90.10 ⁻²	...	
700	1, 65.10 ⁻³	1, 09.10 ⁻²	8, 83.10 ⁻²	...	

Tableau IV-4: Valeurs expérimentales des fréquences de disparition τ_1^{-1} , τ_2^{-1} , τ_3^{-1} et τ_4^{-1} des 1^{er} et 2nd continua dans le xénon, après excitation de l'état $6p[1/2]_0$.

L'ensemble des fréquences expérimentales de disparition, relatives aux premier et second continua, sont données dans le tableau IV-4 pour l'excitation de l'état $6p[1/2]_0$. Le terme le plus lent, caractérisé par τ_1^{-1} est présent seulement pour les hautes pressions, lors de la visualisation du 2nd continuum. Il en est de même pour τ_2^{-1} , terme moins lent que τ_1^{-1} . Enfin, τ_3^{-1} est visualisable sur tout le domaine de pressions alors que τ_4^{-1} (terme le plus rapide) ne l'est qu'à basses pressions, lors de l'émission du 1^{er} continuum.

Leurs variations en fonction de la pression sont illustrées sur la figure IV-15. L'exploitation des déclins de luminescence a été relativement complexe puisque les constantes τ_2 et τ_3 entre 200 et 400 Torr sont du même ordre de grandeur, de même que τ_1 et τ_3 entre 200 et 300 Torr.

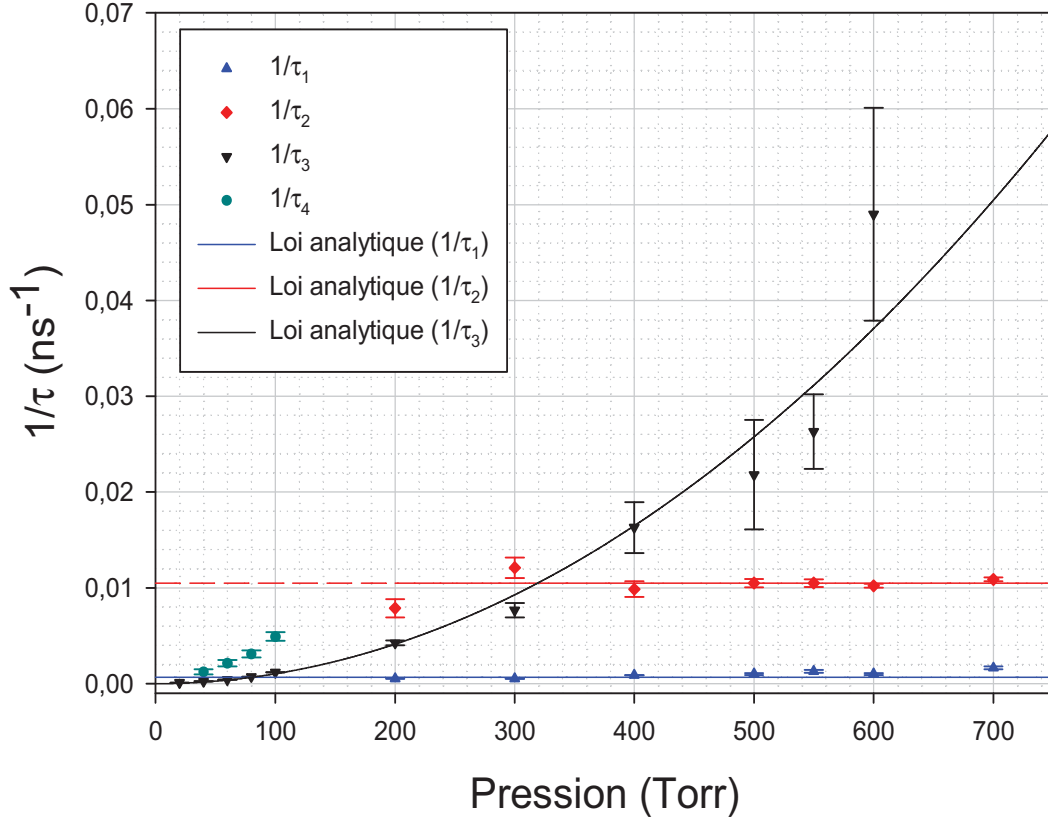


Figure IV-15: Variation des fréquences de disparition de l'état $6p[1/2]_0$ du xénon en fonction de la pression, émissions à 152 et 172 nm.

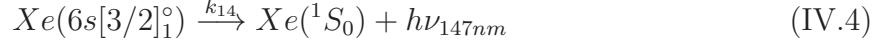
Exploitation et interprétation de la fréquence de disparition τ_4^{-1}

Les variations de τ_4^{-1} en fonction de la pression ont été modélisées par la méthode des moindres carrés entre 40 et 100 Torr (cf. figure IV-15), soit pour seulement quatre valeurs de pression. Compte tenu des incertitudes liées au faible nombre de mesures, il ne nous a pas été possible de déterminer avec précision la loi de variation de τ_4^{-1} avec la pression. Elle semble suivre une loi parabolique du type :

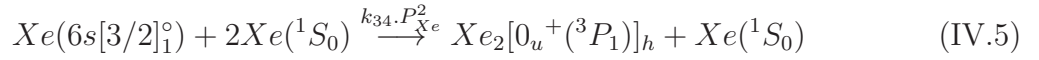
$$\frac{1}{\tau_4} = k_{14} + k_{34}.P^2 \quad (\text{IV.3})$$

Nous n'avons pu qu'estimer les grandeurs des constantes k_{14} et k_{34} ($k_{14} = 5.10^5 \text{ s}^{-1}$ et $k_{34} > 150 \text{ Torr}^{-2}.\text{s}^{-1}$). Selon toute vraisemblance, le terme k_{14} représente l'inverse de la durée de vie apparente de l'état résonnant $Xe(6s[3/2]_1^\circ)$ et est lié au phénomène d'emprisonnement de la raie de résonance. Dans nos conditions expérimentales, la durée

de vie apparente est égale à 2.10^{-6} s, ce qui est en accord avec les résultats de [Ledru, 2005] qui trouve $4,40.10^{-6}$ s dans des conditions géométriques similaires (cf. tableau IV-5). La constante k_{14} traduirait l'émission :

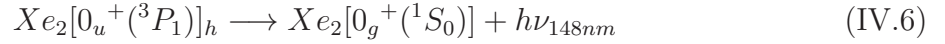


La constante de collision à trois corps, notée k_{34} , reflèterait alors la disparition de l'état $Xe(6s[3/2]_1^{\circ})$ par collision avec deux atomes de xénon selon la réaction suivante :



Notre estimation de k_{34} n'est pas en contradiction avec la littérature comme le montre le tableau IV-5. Ceci étant, cette constante a été définie par l'intermédiaire de quatre points, ce qui n'est pas suffisant.

L'état moléculaire $Xe_2[0_u^+(^3P_1)]_h$ ainsi formé peut se désexciter radiativement selon :



La durée de vie radiative des niveaux vibrationnels de l'état $Xe_2[0_u^+(^3P_1)]_h$ mesurée par [Bonifield et al., 1980] et [Keto et al., 1976] est égale respectivement à 4,6 ns et 5,5 ns et ne dépendrait que peu du niveau vibrationnel considéré. La résolution temporelle de l'analyseur multi-canaux étant égale à 5 ns, il est normal que nous n'ayons pas pu la mesurer dans nos conditions.

k_{14} (x 10^6 s $^{-1}$)	k_{24} (Torr $^{-1}$. s $^{-1}$)	k_{34} (Torr $^{-2}$. s $^{-1}$)	Référence et mode d'excitation
...	...	61	[Bonifield et al., 1980] Synchrotron - 2 nd continuum
...	...	161	[Dijols, 1980] Particules α
...	...	216	[Haaks and Becker, 1977] Photons - 1 ^{er} continuum
...	9150	46	[Leichner et al., 1976] Faisceau d'électrons - 1 ^{er} continuum
...	700	150	[Salamero, 1984] Excitation sélective - 1 ^{er} continuum
...	...	179	[Vanmarcke, 1981] Théorique
...	...	218 ± 11	[Gardou, 1998] Excitation sélective - 1 ^{er} continuum
$0,226 \pm 0,017$...	182 ± 20	[Ledru, 2005] Excitation sélective - 1 ^{er} continuum
$1,56 \pm 0,59$...	180 ± 29	[Merbahi, 2004] DBD micro-décharge - 1 ^{er} continuum
$\simeq 0,5$...	> 150	Notre travail : excitation sélective de l'état $6p[1/2]_0$ - 1^{er} continuum

Tableau IV-5: Constantes radiative, de collisions à 2 et 3 corps, relatives à la disparition de l'état résonnant $Xe(6s[3/2]_1^o)$, excitation de l'état $6p[1/2]_0$, 1^{er} continuum, dans le xénon.

Exploitation et interprétation de la fréquence de disparition τ_3^{-1}

La fréquence de disparition τ_3^{-1} , tracée en fonction de la pression sur la figure IV-15, a été modélisée par une loi parabolique du type :

$$\frac{1}{\tau_3} = k_{13} + k_{33}.P^2 \quad (\text{IV.7})$$

Elle est observable sur l'ensemble du domaine de pressions (20 à 700 Torr), aussi bien pour les émissions des premier et second continua. La constante de collision à deux corps k_{23} est faible et son incertitude très élevée. La valeur de k_{13} ($= (7,68 \pm 0,69) \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$) correspond à une très grande durée de vie. Nous avons donc retenu une loi parabolique de type :

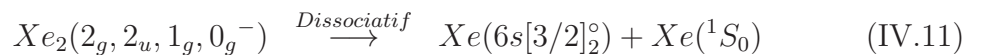
$$\frac{1}{\tau_3} = k_{33} \cdot P^2 \quad (\text{IV.8})$$

La variation de τ_3^{-1} est directement proportionnelle au carré de la pression entre 20 et 700 Torr. La valeur numérique de la constante collisionnelle à trois corps (k_{33}) est donnée dans le tableau IV-6.

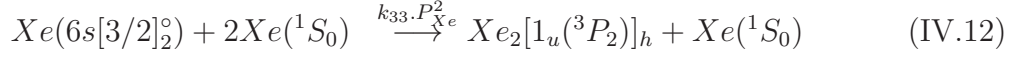
Constante	Valeur
k_{33}	$(103 \pm 10) \text{ Torr}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

Tableau IV-6: Résultats de l'exploitation de τ_3^{-1} , excitation de l'état $6p[1/2]_0$, émissions à 152 et 172 nm.

La très faible valeur du terme constant (k_{13}) montre que l'état excité possède une grande durée de vie. Cet état ne peut être que l'état métastable $Xe(6s[3/2]_2^\circ)$. Celui-ci est formé par transfert d'énergie depuis un état moléculaire corrélé à l'état $Xe(6s[3/2]_1^\circ)$: le $Xe_2[0_u^+(^3P_1)]_h$. Ce transfert a été expérimentalement mis en évidence par excitation sélective de l'état résonnant $Xe(6s[3/2]_1^\circ)$ ou par peuplement direct à partir d'autres états 6p dans les travaux de [Brodmann and Zimmerer, 1977], [Salamero, 1984], [Gardou, 1998] et [Ledru, 2005] et confirmé par excitation DBD par [Merbahi, 2004]. En effet, un croisement de la courbe de potentiel de l'état $Xe_2[0_u^+(^3P_1)]_h$ et des états dissociatifs $(2_g, 2_u, 1_g, 0_g^-)$ corrélés à l'état $Xe(6s[3/2]_2^\circ)$ favorisent de transfert, suivant les réactions suivantes :



Puis, l'état métastable $Xe(6s[3/2]_2^o)$ forme par collision à trois corps l'excimère $Xe_2[1_u(^3P_2)]_h$ selon la réaction :



La valeur de la constante k_{33} , obtenue en observant les 1^{er} (à 152 nm) et 2^{nd} continua (à 172 nm), est compatible avec celles de la littérature (cf. tableau IV-7).

k_{33} (Torr ⁻² . s ⁻¹)	Référence et mode d'excitation
82	[Barbet et al., 1975] - Décharge
85	[Dijols, 1980] - Particules α
85	[Salamero, 1984] - Photons - 1^{er} continuum
89	[Timpson and Anderson, 1970] - Décharge
92	[Wieme, 1974] - Décharge
87 ± 5	[Gardou, 1998] - Excitation sélective - 1^{er} continuum
85 ± 1	[Ledru, 2005] - Excitation sélective - 1^{er} et 2^{nd} continua
83 ± 12	[Merbahi, 2004] - DBD micro-décharge - 1^{er} continuum
80	[Merbahi, 2004] - DBD micro-décharge - 2^{nd} continuum
103 ± 10	Notre travail : excitation sélective de l'état $6p[1/2]_0$ - 1^{er} et 2^{nd} continua

Tableau IV-7: Constante de collision à 3 corps, relative à la disparition de l'état résonnant $Xe(6s[3/2]_2^o)$, excitation de l'état $6p[1/2]_0$, 1^{er} et 2^{nd} continua, dans le xénon.

Exploitation et interprétation de la fréquence de disparition τ_2^{-1}

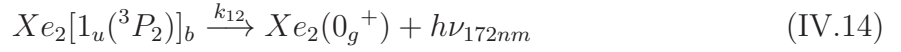
La fréquence de disparition τ_2^{-1} est tracée en fonction de la pression sur la figure IV-15. Elle est observable sur le domaine de pression s'étendant de 300 à 700 Torr, à 172 nm (2^{nd} continuum). Cette constante parait indépendante de la pression ; son exploitation a été alors menée selon l'équation IV.13 et sa valeur moyenne est donnée dans le tableau IV-8.

$$\frac{1}{\tau_2} = k_{12} \quad (IV.13)$$

Constante	Valeur
k_{12}	$(10, 50 \pm 0, 24).10^6 \text{ s}^{-1}$

Tableau IV-8: Résultats de l'exploitation de τ_2^{-1} , excitation de l'état $6p[1/2]_0$, émission à 172 nm.

Cette constante de temps peut être attribuée à la désexcitation radiative de l'état moléculaire $Xe_2[1_u(^3P_2)]_b$ vers l'état fondamental dissociatif selon :



Le tableau IV-9 référence les valeurs de durée de vie radiative de l'excimère $Xe_2[1_u(^3P_2)]_b$ obtenues par divers auteurs, sous différents types d'excitation. Notre résultat est en accord avec celles-ci.

τ_{12} (ns)	Référence et mode d'excitation
133 ± 20	[Haaks and Becker, 1977] - Photons - 2^{nd} continuum
99 ± 10	[Leichner et al., 1976] - Faisceau d'électrons - 2^{nd} continuum
100	[Millet et al., 1978] - Particule α - 2^{nd} continuum
100 ± 5	[Salamero, 1984] - Photons - 2^{nd} continuum
106	[Dijols, 1980] - Particule α - 2^{nd} continuum
99 ± 2	[Bonifield et al., 1980] - Synchrotron - 2^{nd} continuum
$97,5 \pm 1,3$	[Ledru, 2005] - Excitation sélective - 2^{nd} continuum
99,4	[Merbahi, 2004] - DBD micro-décharge - 2^{nd} continuum
$95,2 \pm 2,2$	Notre travail : excitation sélective de l'état $6p[1/2]_0$ - 2^{nd} continuum

Tableau IV-9: Durée de vie radiative de l'excimère $Xe_2[1_u(^3P_2)]_b$, excitation de l'état $6p[1/2]_0$, 2^{nd} continuum, dans le xénon.

Exploitation et interprétation de la fréquence de disparition τ_1^{-1}

La fréquence de disparition τ_1^{-1} est tracée en fonction de la pression sur la figure IV-15. Elle est observable sur le domaine de pression s'étendant de 200 à 700 Torr. A

ces pressions, seul le 172 nm (2^{nd} continuum) est détectable. Cette constante paraît indépendante de la pression ; son exploitation a été menée selon l'équation IV.15 et sa valeur moyenne est donnée dans le tableau IV-10.

$$\frac{1}{\tau_1} = k_{11} \quad (\text{IV.15})$$

Constante	Valeur
k_{11}	$(6,79 \pm 0,26) \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$

Tableau IV-10: Résultats de l'exploitation de τ_1^{-1} , excitation de l'état $6p[1/2]_0$, émission à 172 nm.

Cette fréquence de disparition n'a pas été observée après le peuplement d'un état 6s dans les travaux de [Ledru, 2005]. La présence d'une fréquence de disparition de même ordre de grandeur lors de l'étude des émissions du 2^{nd} continuum a été mise en évidence par [Salamero, 1984] dans le cadre d'une excitation à trois photons de l'état $6s'[1/2]_1^\circ$, par [Saissac, 1991] à la suite de l'excitation multi-photonique de l'état $5d[5/2]_3^\circ$ et par [Merbahi, 2004] après excitation par DBD. [Adler and Müller, 2000] montrent aussi qu'une composante lente, de faible amplitude, est également présente dans la luminescence de leur micro-décharge, bien que leur analyse n'apporte pas plus d'information.

L'absence de variation de τ_1^{-1} avec la pression laisse supposer une désexcitation radiative d'un état moléculaire ou atomique de durée de vie radiative $\tau_{11} = (1473 \pm 56)$ ns. [Salamero, 1984] observe une fréquence de disparition de même ordre de grandeur lors de l'étude du 2^{nd} continuum du xénon, consécutif à un peuplement de l'état $6s'[1/2]_1^\circ$. Cette fréquence de disparition pourrait donc être attribuée à un état moléculaire corrélé aux états $6p[1/2]_1$, $6s'[1/2]_1^\circ$ ou $6s'[1/2]_0^\circ$.

Les travaux de [Saissac, 1991], portant sur l'excitation par absorption de trois photons de l'état $5d[5/2]_3^\circ$, rendent compte de la présence d'un terme lent dans les émissions UVL du xénon. Celui-ci est attribué à un phénomène de recombinaison de l'ion moléculaire Xe_2^+ . Ce dernier est formé à partir de la création de l'ion atomique

Xe^* , par un phénomène d'ionisation multi-photonique. Cette recombinaison se traduit par l'apparition, dans l'expression de l'intensité de fluorescence UVL du 1^{er} et du 2^{nd} continua, d'un terme non exponentiel dont la durée de vie caractéristique est comprise entre la micro et la ms selon la pression. Ce terme n'a pas été observé au cours de notre analyse cinétique des états 6p.

Une autre théorie serait de prendre en compte un transfert de l'état $6p[1/2]_0$ vers un état 5d. Selon [Allen et al., 1969], la durée de vie des états 5d se situe entre 200 et 5000 ns, comme le montre le tableau IV-11.

Niveau étudié	Durées de vie (ns)	Énergie (eV)
$5d[1/2]_0^\circ$	2200	9,089
$5d[1/2]_1^\circ$	2700	9,117
$5d[7/2]_4^\circ$	5250	9,948
$5d[3/2]_2^\circ$	2500	9,959
$5d[7/2]_3^\circ$	1365	10,039
$5d[5/2]_2^\circ$	900	10,158
$5d[5/2]_3^\circ$	720	10,220
$5d[3/2]_1^\circ$	174	10,401

Tableau IV-11: Durées de vie des états 5d du xénon selon [Allen et al., 1969].

La constante de temps élevée (k_{11}) pourrait donc être attribuée à la désexcitation radiative d'un état 5d dont la durée de vie vaudrait environ 1400 ns. Dans ce sens, [Bruce et al., 1990] proposent, dans un mélange xénon-argon, un schéma de disparition de l'état $6p[1/2]_0$ du type (Eq. IV.16) :

$$6p[1/2]_0 \longrightarrow 5d[1/2]_1^\circ \longrightarrow 6p[3/2]_2 \quad (\text{IV.16})$$

Selon eux, la désexcitation collisionnelle mise en évidence par la fluorescence de l'état $6p[3/2]_2$ ne peut pas être décrite comme une simple cascade entre états 6p lorsque l'état $6p[1/2]_0$ est excité par laser. Ils suggèrent que l'équation IV.16 contribue à cette cascade.

De plus, ils ont observé l'émission de l'état $5d[1/2]_0^\circ$ à 125 nm lors de l'excitation de l'état $6p[1/2]_0$ dans le xénon pur. Une dernière hypothèse, consiste à attribuer cette constante à la durée de vie d'un état moléculaire corrélé aux états 5d. En effet, nous pouvons envisager un transfert des états 5d vers les états 6s, 6s'. Selon les travaux de [Audouard and Spiegelmann, 1991] concernant le krypton, il existe une voie de passage depuis les états moléculaires liés corrélés aux états 4d vers les états 5s et 5s' par l'intermédiaire d'un croisement de ces courbes de potentiel avec les courbes moléculaires dissociatives corrélées aux états 5s, 5s'. D'après [Spiegelmann and Gadea, 1984], un croisement identique pourrait intervenir dans le cas du xénon entre les courbes d'énergie potentielle corrélées aux états 6s, 6s' et 5d.

[Museum et al., 1994], lors de leur étude sur la disparition de l'état $5d[1/2]_1^\circ$, envisagent plutôt la formation d'un état moléculaire corrélé à l'état $6p[1/2]_0$. Cet état moléculaire $Xe_2^*(0_g^+)$ se désexcite radiativement en formant l'excimère corrélé à l'état $6s[3/2]_1^\circ$. Une telle émission moléculaire correspondant à cette transition dans le domaine IR (centrée à $1,3 \mu\text{m}$), a été observée par [Borghesani et al., 2007] à forte pression.

En tout état de cause, nos résultats ne permettent pas de conclure avec certitude sur les hypothèses formulées. L'attribution de τ_1 reste donc à préciser.

A travers l'analyse dans l'UVL de l'excitation de l'état $6p[1/2]_0$, nous avons pu remarquer que l'excitation de cet état revient à peupler directement l'état $6s[3/2]_1^\circ$. Les émissions observées traduisent en effet la disparition des états 6s. Désormais étudions l'impact de l'excitation de l'état $6p[3/2]_2$ sur les résultats des déclin de luminescence réalisés dans l'UVL.

IV.2.1.2 Excitation de l'état $6p[3/2]_2$

L'ensemble des résultats expérimentaux relatifs aux premier et second continua sont donnés dans les tableaux IV-12 pour l'excitation de l'état $6p[3/2]_2$.

Comme pour les résultats de l'excitation de l'état $6p[1/2]_0$, nous observons quatre termes exponentiels, de fréquences de disparition correspondantes notées de $\tau_1'^{-1}$ à $\tau_4'^{-1}$. Ces valeurs sont déterminées par la méthode du maximum de vraisemblance. Le terme

le plus lent, caractérisé par $\tau_1'^{-1}$ est présent seulement pour les hautes pressions, lors de la visualisation du 2nd continuum. Il en est de même pour $\tau_2'^{-1}$, terme moins lent que $\tau_1'^{-1}$. Enfin, $\tau_3'^{-1}$ est visualisable sur tout le domaine de pressions alors que $\tau_4'^{-1}$ (terme le plus rapide) ne l'est qu'à quelques basses pressions, lors de l'émission du 1^{er} continuum.

Pression (Torr)	$\tau_1'^{-1}$ (ns ⁻¹)	$\tau_2'^{-1}$ (ns ⁻¹)	$\tau_3'^{-1}$ (ns ⁻¹)	$\tau_4'^{-1}$ (ns ⁻¹)	Continuum observé
20	1,30.10 ⁻⁴	...	1 ^{er} continuum
40	2,72.10 ⁻⁴	...	
60	4,63.10 ⁻⁴	4,47.10 ⁻³	
80	7,27.10 ⁻⁴	3,05.10 ⁻³	
100	1,29.10 ⁻³	6,65.10 ⁻³	
200	5,02.10 ⁻⁴	9,85.10 ⁻³	4,01.10 ⁻³	...	2 nd continuum
300	3,44.10 ⁻⁴	1,24.10 ⁻²	8,21.10 ⁻³	...	
400	8,19.10 ⁻⁴	1,05.10 ⁻²	1,48.10 ⁻²	...	
500	1,04.10 ⁻³	1,09.10 ⁻²	2,00.10 ⁻²	...	
550	6,41.10 ⁻⁴	9,79.10 ⁻³	4,18.10 ⁻²	...	
600	8,53.10 ⁻⁴	1,02.10 ⁻²	5,06.10 ⁻²	...	
700	1,17.10 ⁻³	1,17.10 ⁻²	8,96.10 ⁻²	...	

Tableau IV-12: Valeurs expérimentales des fréquences de disparition $\tau_1'^{-1}$, $\tau_2'^{-1}$, $\tau_3'^{-1}$ et $\tau_4'^{-1}$ des 1^{er} et 2nd continua dans le xénon, après excitation de l'état $6p[3/2]_2$.

Leurs variations en fonction de la pression sont illustrées sur la figure IV-16. Nous avons eu les mêmes difficultés dans l'exploitation des déclins de luminescence puisque les constantes $\tau_2'^{-1}$ et $\tau_3'^{-1}$ entre 200 et 400 Torr sont du même ordre de grandeur, de même que $\tau_1'^{-1}$ et $\tau_3'^{-1}$ entre 200 et 300 Torr.

Les phénomènes observés sont similaires à ceux obtenus lors de l'excitation de l'état $6p[1/2]_0$, les valeurs des constantes issues des mesures sont très proches. Nous présentons donc ici les résultats de façon plus succincte.

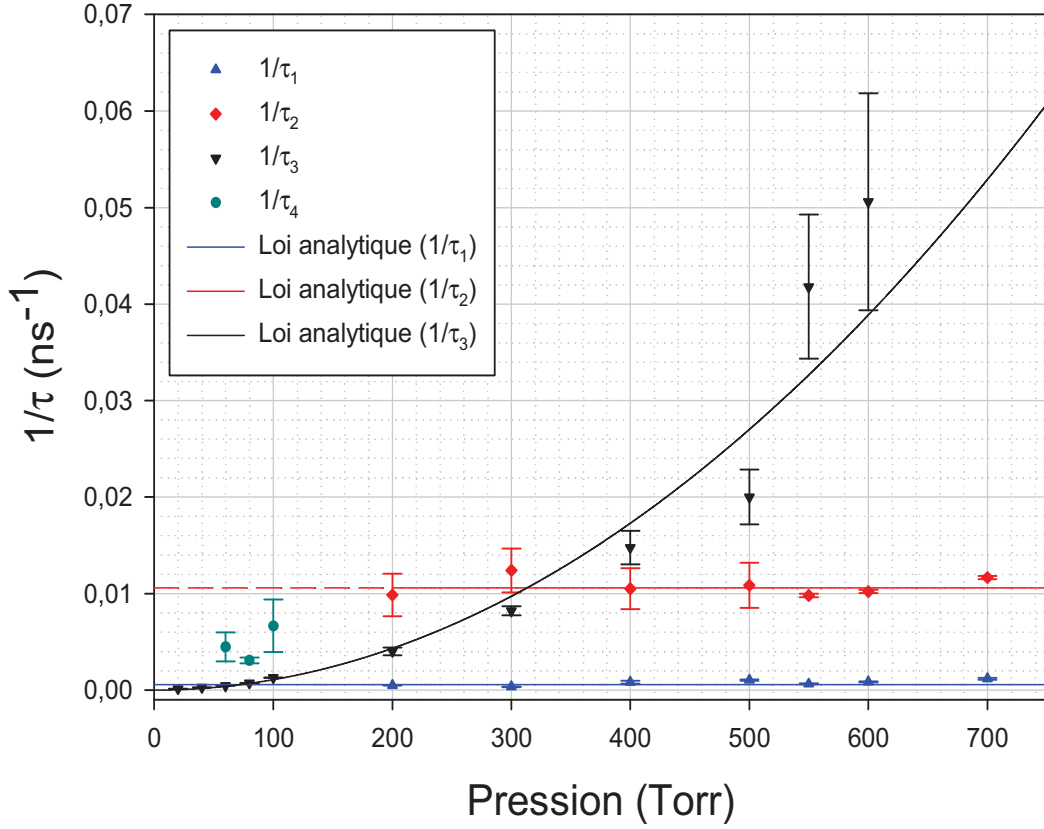


Figure IV-16: Variation des fréquences de disparition de l'état $6p[3/2]_2$ du xénon en fonction de la pression, émissions à 152 et 172 nm.

Exploitation et interprétation de la fréquence de disparition $\tau_4'^{-1}$

L'analyse de nos résultats par la méthode des moindres carrés suivant une loi parabolique, n'a pu être possible que pour trois valeurs de pressions, soit entre 60 et 100 Torr (cf. figure IV-16). Au delà, cette constante rapide ne peut être définie. N'ayant pas suffisamment de points de mesure, nous n'avons pu définir la valeur de la fréquence de disparition k'_{14} , qui est du même ordre de grandeur que la constante k_{14} (5.10).

Exploitation et interprétation de la fréquence de disparition $\tau_3'^{-1}$

La fréquence de disparition $\tau_3'^{-1}$ est tracée en fonction de la pression sur la figure IV-16. Elle est observable sur l'ensemble du domaine de pressions (20 à 700 Torr), aussi bien pour le premier que pour le second continuum. Dans ce cas encore le terme linéaire avec la pression (k'_{23}) n'est pas significative, et la valeur de k'_{13} correspond à une très

grande durée de vie ($= (8,77 \pm 0,77) \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$). L'exploitation de nos résultats par la méthode des moindres carrés conduit à une loi parabolique, de type :

$$\frac{1}{\tau'_3} = k'_{33} \cdot P^2 \quad (\text{IV.17})$$

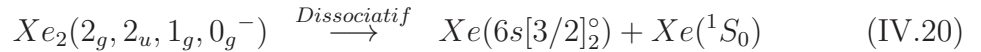
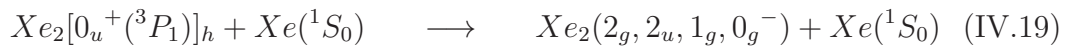
Aussi bien pour les émissions à 152 qu'à 172 nm, la variation de τ'^{-1}_3 est directement proportionnelle au carré de la pression entre 20 et 700 Torr. La valeur numérique de la constante collisionnelle à trois corps (k'_{33}) est donnée dans le tableau IV-13.

Constante	Valeur
k'_{33}	$(108 \pm 11) \text{ Torr}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

Tableau IV-13: Résultats de l'exploitation de τ'^{-1}_3 , excitation de l'état $6p[3/2]_2$, émissions à 152 et 172 nm.

Comme dans le cas de l'excitation de l'état $6p[1/2]_0$, de par l'absence de terme constant (k'_{13}), nous supposons la présence de l'état métastable $Xe(6s[3/2]^\circ_2)$. De la même façon, celui-ci est formé par transfert d'énergie depuis l'état moléculaire $Xe_2[0_u^+(^3P_1)]_h$, corrélé à l'état $Xe(6s[3/2]^\circ_1)$.

Les réactions ayant lieu sont les suivantes :



Notre valeur, obtenue en observant les 1^{er} et 2nd continua à 152 et 172 nm, est compatible avec celles de la littérature (cf. tableau précédent IV-7).

Exploitation et interprétation de la fréquence de disparition τ'^{-1}_2

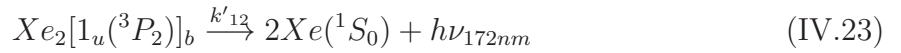
La fréquence de disparition τ'^{-1}_2 semble indépendante de la pression (cf. figure IV-16 ; son exploitation a été alors menée selon l'équation IV.22 et sa valeur moyenne est donnée dans le tableau IV-14.

$$\frac{1}{\tau'_2} = k'_{12} \quad (\text{IV.22})$$

Constante	Valeur
k'_{12}	$(10,6 \pm 0,2) \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$

Tableau IV-14: Résultats de l'exploitation de $\tau'_2{}^{-1}$, excitation de l'état $6p[3/2]_2$, émission à 172 nm.

Comme précédemment, cette constante de temps est attribuée à la désexcitation radiative de l'état moléculaire $Xe_2[1_u(^3P_2)]_b$ vers l'état fondamental dissociatif selon :



Exploitation et interprétation de la fréquence de disparition $\tau'_1{}^{-1}$

La fréquence de disparition $\tau'_1{}^{-1}$ est tracée en fonction de la pression sur la figure IV-16. Elle est, là encore, observable sur le domaine de pression s'étendant de 200 à 700 Torr. A ces pressions, seul l'émission à 172 nm (2^{nd} continuum) est détectable. La constante $\tau'_1{}^{-1}$ est une nouvelle fois indépendante de la pression ; son exploitation a été menée selon l'équation IV.24 et sa valeur moyenne est donnée dans le tableau IV-15.

$$\frac{1}{\tau'_1} = k'_{11} \quad (\text{IV.24})$$

Constante	Valeur
k'_{11}	$(5,59 \pm 0,34) \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$

Tableau IV-15: Résultats de l'exploitation de $\tau'_1{}^{-1}$, excitation de l'état $6p[3/2]_2$, émission à 172 nm.

La durée de vie radiative $\tau'_1 = (1788 \pm 109) \text{ ns}$ est de l'ordre de grandeur de celle observée lors de l'excitation de l'état $6p[1/2]_0$ ($\tau_1 = (1476 \pm 56) \text{ ns}$). Toutefois, l'état $6p[3/2]_2$ possédant une énergie plus faible que les états 5d, l'hypothèse d'un transfert vers l'état $5d[1/2]_1^o$ est peu probable. Elle n'est d'ailleurs pas envisagée par [Bruce et al., 1990].

[Böwering et al., 1986b] observent une fréquence de disparition du même ordre de grandeur qu'ils attribuent à la fréquence de disparition de l'état $6p[1/2]_1$. Celle-ci est

visualisée lors de l'excitation sélective d'états 6p d'énergie supérieure à celle de l'état $6p[1/2]_1$. [Böwering et al., 1986b] lient cette constante de disparition à un couplage des états $6p[1/2]_1$, $6s'[1/2]_0^\circ$ et $6s'[1/2]_1^\circ$.

Pour conclure, de la même façon que dans le cas de l'état $6p[1/2]_0$, la formation par excitation laser de l'état $6p[3/2]_2$ revient à peupler directement les états $6s[3/2]_1^\circ$ et $6s[3/2]_2^\circ$. Ceci s'explique par le fait que l'état $6p[3/2]_2$ se désexcite radiativement à la fois sur les états $6s[3/1]_1^\circ$ (essentiellement) et $6s[3/1]_2^\circ$ (minoritairement) en émettant respectivement à 895 et 823 nm (même si nous ne pouvons observer l'émission à 895 nm du fait de la courbe de réponse du PM).

Cette analyse dans l'UVL permet des conclusions intéressantes. En effet, les états $6p[1/2]_0$ et $6p[3/2]_2$ se dés excitent essentiellement par disparition radiative vers les états $6s[3/1]_1^\circ$ et $6s[3/1]_2^\circ$ et minoritairement par transfert vers des états 6p d'énergie inférieure ainsi que vers d'autres états tels que les états 6s' voire même des états 5d, suite à des collisions à deux ou trois corps. Grâce à l'analyse dans le visible-IR, nous pourrions, peut être, avoir une idée du type (à 2 ou à 3 trois corps) de disparitions collisionnelles mises en jeu.

IV.2.2 Analyse temporelle de la dés excitation des états $6p[1/2]_0$ et $6p[3/2]_2$ dans le visible-IR

Les déclins de luminescence à 828 et 823 nm après excitation des états respectivement $6p[1/2]_0$ et $6p[3/2]_2$, ont été réalisés entre 0,08 et 700 Torr. La figure IV-17 est un exemple d'histogrammes expérimentaux enregistrés dans le xénon, à 0,5 Torr.

La relaxation collisionnelle et radiative des états 6p a été largement étudiée notamment dans les travaux de [Bruce et al., 1990], [Moutard et al., 1986], [Böwering et al., 1986b], [Ku and Setser, 1986], [McCown et al., 1982], [Xu and Setser, 1990] et [Alford, 1992].

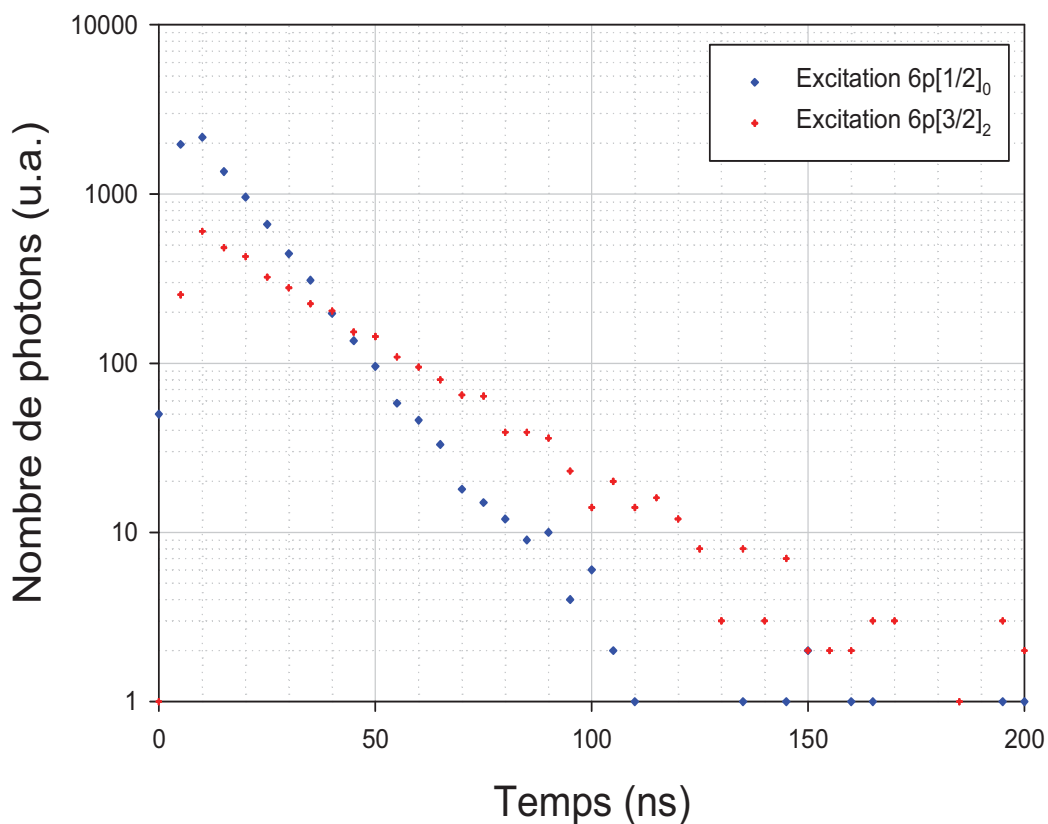


Figure IV-17: Déclins de luminescence du xénon, à 828 nm pour l'excitation de l'état $6p[1/2]_0$ et à 823 nm pour celle de l'état $6p[3/2]_2$, $P = 0,5$ Torr et $\Delta\lambda = 0,6$ nm.

De façon générale, ces études ont permis de déterminer les durées de vie des états 6p, les probabilités de transition, les coefficients de quenching et les coefficients de réaction correspondant à la disparition collisionnelle de ces états, et plus particulièrement, les coefficients de transfert des états 6p vers les différents états 6p d'énergie inférieure ainsi que vers les états 6s'.

Le tableau IV-16 résume l'ensemble de ces coefficients de réaction ainsi que les durées de vie des états 6p et 6s', obtenus par différents auteurs et le tableau IV-17 donne les coefficients de transfert des états 6p vers d'autres états 6p et 6s', mesurés par [Alford, 1992].

Niveau	Durée de vie		Constante collisionnelle à 2 corps	
	(ns)	Référence	($10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	Référence
$6p[1/2]_0$	$32,6 \pm 1,0$	[Ku and Setser, 1986]	$0,58 \pm 0,05$	[Ku and Setser, 1986]
	40 ± 12	[Allen et al., 1969]	$0,59 \pm 0,05$	[Bruce et al., 1990]
	29 ± 4	[McCown et al., 1982]	$0,42 \pm 0,05$	[Moutard et al., 1986]
$6p[3/2]_2$	$36,0 \pm 3,0$	[Ku and Setser, 1986]	$8,2 \pm 0,5$	[Ku and Setser, 1986]
	33 ± 20	[Allen et al., 1969]	$10,1 \pm 0,3$	[Bruce et al., 1990]
	$38,8 \pm 1,3$	[Husson and Margerie, 1972]	$8,7 \pm 0,8$	[Alford, 1992]
$6p[3/2]_1$	$36,7 \pm 1,0$	[Ku and Setser, 1986]	$12,8 \pm 0,4$	[Ku and Setser, 1986]
	$37,0 \pm 1,0$	[Inoue et al., 1984]	$8,9 \pm 2,6$	[Böwering et al., 1986b]
	$35,9 \pm 1,5$	[Husson and Margerie, 1972]	$11,5 \pm 0,6$	[Alford, 1992]
$6p[5/2]_3$	$32,3 \pm 1,0$	[Ku and Setser, 1986]	$5,3 \pm 0,3$	[Ku and Setser, 1986]
	$31,1 \pm 1,0$	[Inoue et al., 1984]	$3,92 \pm 0,44$	[Böwering et al., 1986b]
	25 ± 4	[Suzuki and Shimoda, 1977]	$7,6 \pm 1,5$	[Alford, 1992]
$6p[5/2]_2$	$39,3 \pm 1,0$	[Ku and Setser, 1986]	$9,6 \pm 0,3$	[Ku and Setser, 1986]
	$39,0 \pm 1,0$	[Inoue et al., 1984]	$8,68 \pm 0,59$	[Böwering et al., 1986b]
	35 ± 2	[Suzuki and Shimoda, 1977]	$10,1 \pm 0,5$	[Alford, 1992]
$6p[1/2]_1$	$38,2 \pm 1,0$	[Ku and Setser, 1986]	$13,3 \pm 0,5$	[Ku and Setser, 1986]
	38 ± 2	[Inoue et al., 1984]	$29,5 \pm 4,8$	[Böwering et al., 1986b]
	37 ± 4	[Suzuki and Shimoda, 1977]	$18,1 \pm 5$	[Alford, 1992]
$6s'[1/2]_1^\circ$	78 ms	[Sabbagh and Sadeghi, 1977]	$6,65 \pm 1,00$	[Sabbagh and Sadeghi, 1977]
	$10,1 \pm 4,5$	[Alford, 1992]		
$6s'[1/2]_0^\circ$	$2\mu\text{s}$	[Ku and Setser, 1986]	--	--

Tableau IV-16: Durées de vie et coefficients de réaction des états 6p et 6s' du xénon.

A noter également que l'état $6p[1/2]_0$ est fortement couplé à certains états 5d, de sorte qu'un transfert existe préférentiellement de cet état vers les états 5d d'énergie inférieure selon [Allégraud, 2008] ou vers l'état $5d[1/2]_1^\circ$ d'après [Bruce et al., 1990].

De plus, l'état $6p[1/2]_1$ possède une énergie très voisine de l'état $6s'[1/2]_1^\circ$; ces deux états sont finalement eux aussi couplés [Ku and Setser, 1986].

État initial	État final	Coefficient de transfert ($10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)
$6p[3/2]_2$	$6p[3/2]_1$	$1,1 \pm 0,3$
	$6p[5/2]_3$	$2,9 \pm 0,5$
	$6p[5/2]_2$	$2,8 \pm 0,6$
	$6p[1/2]_1$	$\simeq 0,01$
	$6s'[1/2]_1^\circ$	$\simeq 0,01$
	$6s'[1/2]_0^\circ$	$1,9 \pm 0,6$
$6p[3/2]_1$	$6p[5/2]_3$	$9,6 \pm 1,0$
	$6p[5/2]_2$	$1,2 \pm 0,5$
	$6p[1/2]_1$	$0,2 \pm 0,2$
	$6s'[1/2]_1^\circ$	—
	$6s'[1/2]_0^\circ$	—
$6p[5/2]_3$	$6p[5/2]_2$	$3,4 \pm 0,4$
	$6p[1/2]_1$	$1,8 \pm 0,6$
	$6s'[1/2]_1^\circ$	$\simeq 0,8$
	$6s'[1/2]_0^\circ$	$1,3 \pm 0,7$
$6p[5/2]_2$	$6p[1/2]_1$	$3,7 \pm 0,5$
	$6s'[1/2]_1^\circ$	$1,5 \pm 0,4$
	$6s'[1/2]_0^\circ$	$3,7 \pm 0,5$
$6p[1/2]_1$	$6s'[1/2]_1^\circ$	$10 \pm 4,0$
	$6s'[1/2]_0^\circ$	$6,0 \pm 2,5$
	$6s$	$2,0 \pm 1,0$
$6s'[1/2]_1^\circ$	$6s'[1/2]_0^\circ$	$2,5 \pm 1,5$
	$6s$	$0,9 \pm 0,5$
$6s'[1/2]_0^\circ$	$6s$	$0,9 \pm 0,5$

Tableau IV-17: Coefficients de transfert entre états 6p et 6s' du xénon, issus de [Alford, 1992].

Selon les valeurs données dans le tableau IV-16, la disparition de l'état $6p[1/2]_0$ se traduirait, pour l'émission à 828 nm, par un terme exponentielle de fréquence de disparition :

$$\tau^{-1}(s^{-1}) = 42,2 \cdot 10^6 + 1,67 \cdot 10^6 \cdot P \quad [\text{Bruce et al., 1990}] \quad (\text{IV.25})$$

et la disparition de l'état $6p[3/2]_2$, pour l'émission à 823 nm, par un terme exponentielle de fréquence de disparition :

$$\tau^{-1'}(s^{-1}) = 22,9 \cdot 10^6 + 3,34 \cdot 10^6 \cdot P \quad [\text{Bruce et al., 1990}] \quad (\text{IV.26})$$

L'ensemble des coefficients de réaction a été, pour notre part, obtenu à faible pression de xénon. Le tableau IV-18 récapitule nos résultats.

Constante	Valeur	État excité
k_1	$22 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$	$6p[1/2]_0$
k_2	$\simeq 4 \cdot 10^6 \text{ Torr}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	
k_1'	$26 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$	$6p[3/2]_2$
k_2'	$\simeq 5 \cdot 10^6 \text{ Torr}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	

Tableau IV-18: Résultats de l'exploitation visible-IR de τ^{-1} et $\tau^{-1'}$, excitation des états $6p[1/2]_0$ et $6p[3/2]_2$, émissions respectives à 828 et 823 nm.

Si nous extrapolons les fréquences de disparition à haute pression, les émissions visibles-IR des états 6p ont des durées de vie caractéristiques extrêmement faibles par rapport aux émissions UVL des excimères corrélés aux états 6s.

Nous avons superposé, sur les figures IV-18 et IV-19, les déclins de fluorescence visible-IR et UVL, réalisés respectivement à partir du peuplement des états $6p[1/2]_0$ et $6p[3/2]_2$.

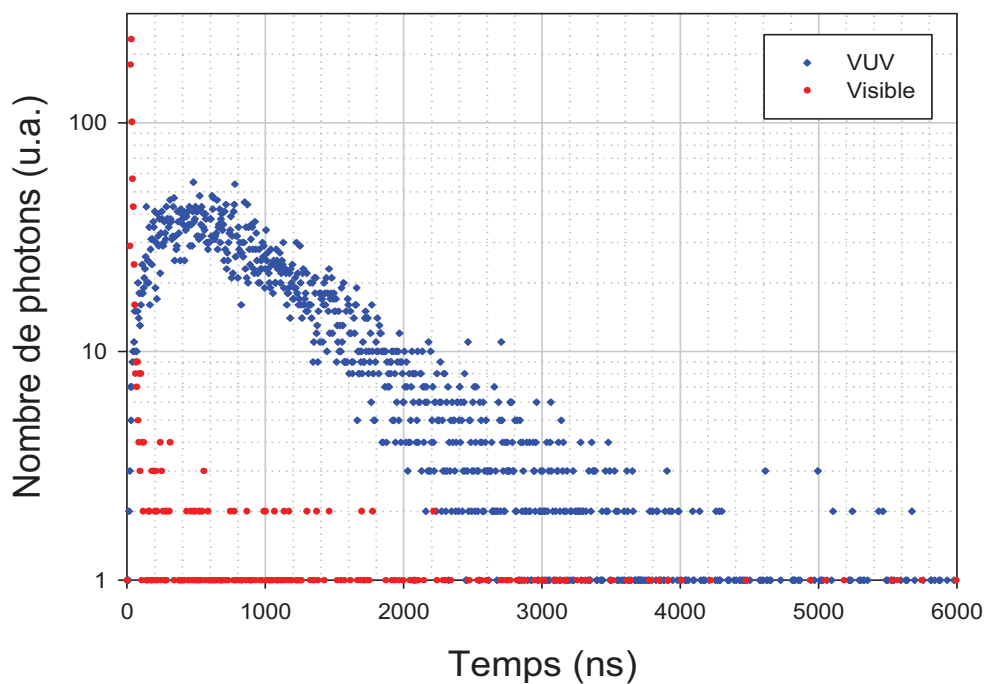


Figure IV-18: Comparaison des déclins de luminescence du xénon, à 828 et 152 nm après excitation de l'état $6p[1/2]_0$ à 100 Torr.

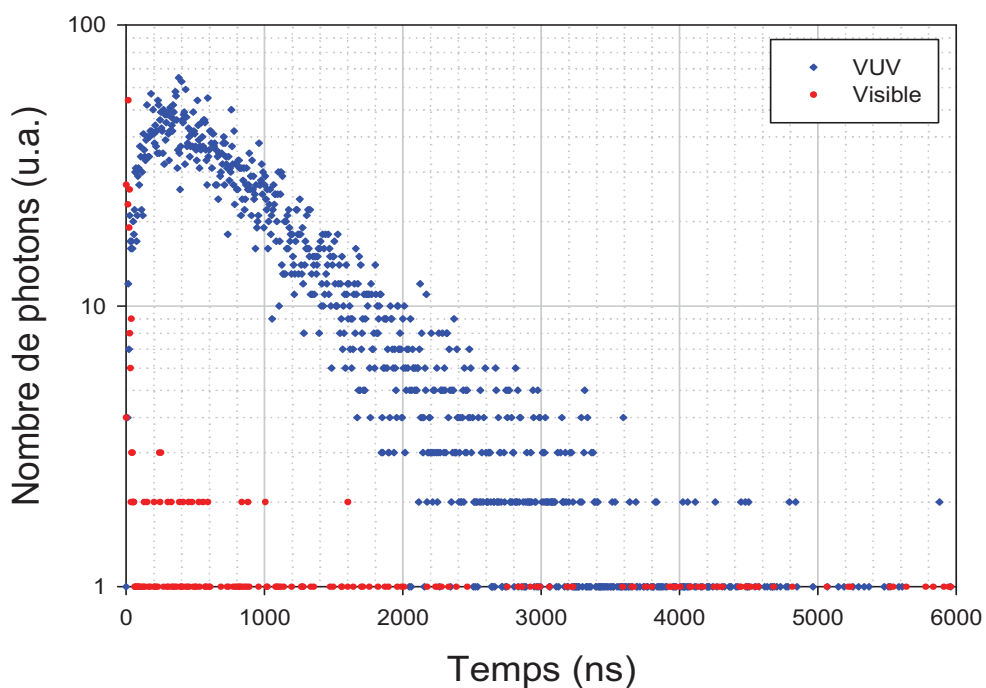


Figure IV-19: Comparaison des déclins de luminescence du xénon, à 823 et 152 nm après excitation de l'état $6p[3/2]_2$ à 100 Torr.

Il est possible de constater que la désexcitation de ces états dans le visible-IR est extrêmement rapide (de l'ordre de quelques dizaines de ns) devant celle des états $6s[3/2]_2^o$ et $6s[1/2]_0^o$, dans l'UVL (environ 4000 ns), à 100 Torr. Plus la pression est importante, plus la disparition radiative des états $6p[1/2]_0$ et $6p[3/2]_2$ est brève. C'est pourquoi notre étude cinétique s'est limitée aux pressions comprises entre 0,08 et 0,5 Torr, au delà les expérimentations étant inexploitable. En effet, notre dispositif expérimental possède d'une résolution temporelle insuffisante pour pouvoir estimer les coefficients de réaction et de disparition collisionnelle ainsi que mesurer avec précision les durées de vie de ces états $6p$. Ces données faisant l'objet d'un large consensus parmi les différents auteurs, nous avons tout de même vérifié qu'à faible pression nous retrouvions les valeurs de la littérature. Comme le montrent les figures IV-20 et IV-21, nos mesures sont en accord avec les travaux de [Alford, 1992], [Bruce et al., 1990] et [Ku and Setser, 1986] à faible pression, même si les fréquences de disparition ont été déterminées avec une incertitude relativement importante.

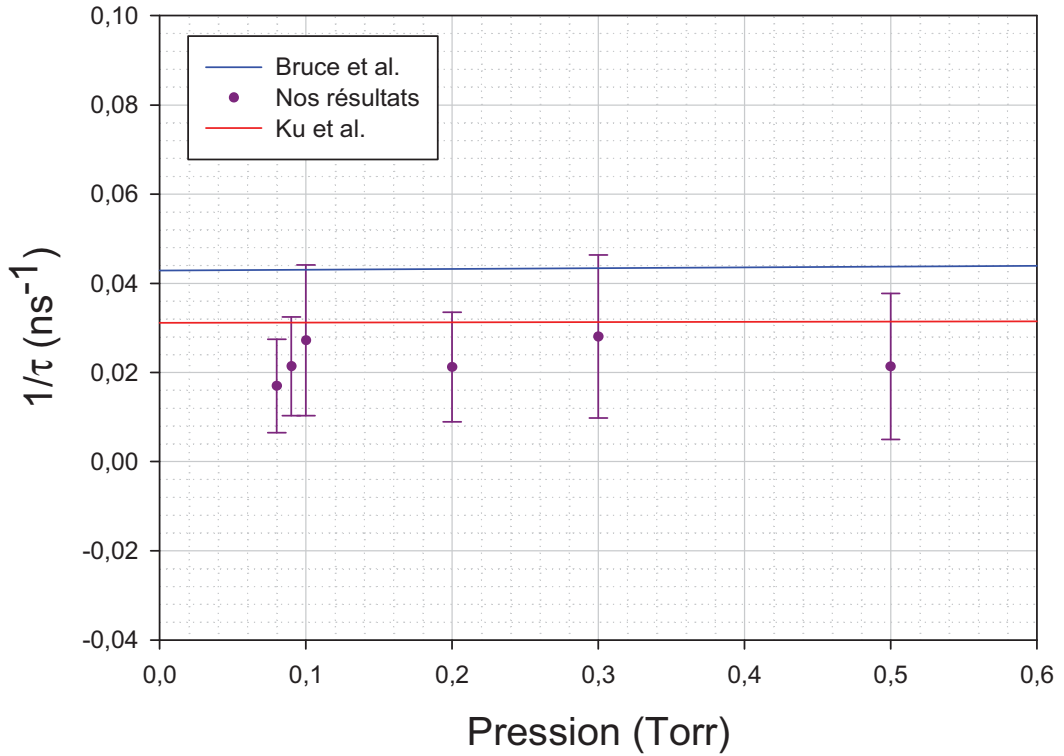


Figure IV-20: Comparaison des fréquences de disparition de l'état $6p[1/2]_0$ du xénon en fonction de la pression, émission à 828 nm.

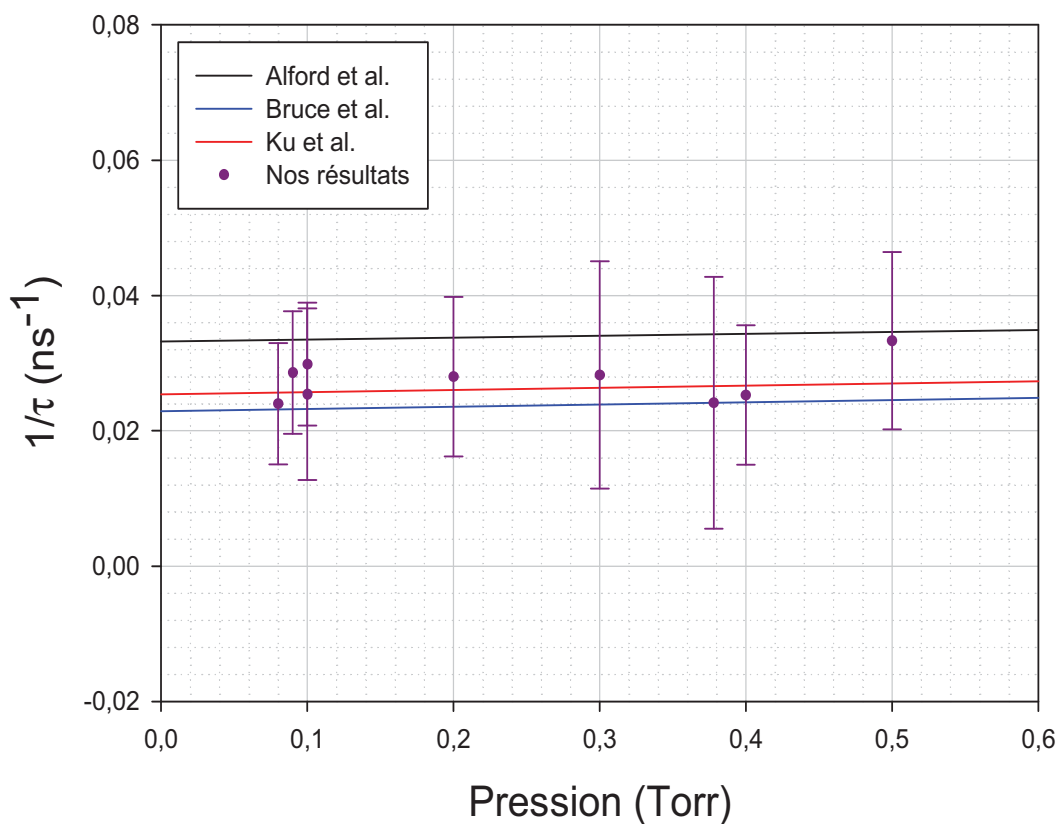


Figure IV-21: Comparaison des fréquences de disparition de l'état $6p[3/2]_2$ du xénon en fonction de la pression, émission à 823 nm.

Dès lors, il ne nous a pas paru pertinent de retenir nos résultats (cf. tableau IV-18) relatifs à la désexcitation collisionnelle et radiative des états $6p[1/2]_0$ et $6p[3/2]_2$.

Il nous a été difficile d'étudier les déclins de fluorescence dans le visible-IR du fait de la rapidité de la désexcitation des états $6p$. Cependant, nous pouvons désormais être certains que les états $6p[1/2]_0$ et $6p[3/2]_2$ se désexcitent également par disparition collisionnelle pour former les états $6p$ et les états $6s$.

IV.3 Mécanismes de disparition des états atomiques d'énergies supérieures

Nous avons souhaité étudier les mécanismes de disparition d'états d'énergie supérieure à celle des états 6p. Nous avons alors cherché à former par excitation à deux photons les états 7p et 6p'. Malheureusement, les résultats sont difficilement exploitables, notamment lors de l'étude des déclins de luminescence à haute comme à basse pressions puisque nous devons prendre en compte 5 à 6 termes exponentiels, ce qui montre que les mécanismes de disparition de ces états sont complexes. Il nous a alors fallu faire un choix quant à l'état à étudier. Lors de l'analyse spectroscopique en DBD (cf. *chapitre III, paragraphe III.2*), nous avons constaté que les états 7p émettent de façon plus intense que les états 6p'. N'observant que légèrement ces derniers, nous nous sommes demandés si leur faible intensité provenait du fait qu'ils se désexcitent essentiellement de façon collisionnelle ou parce qu'ils n'étaient pas créés. De plus, nous nous sommes interrogés sur l'éventualité que les états 6p' soient à l'origine de la formation des états 7p et 6p. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi d'étudier un état 6p' : l'état $6p'[3/2]_2$. Nous n'explorerons pas les états 5d puisque nous n'avons pas la possibilité d'observer les émissions de ces états dans l'IR.

Nous présenterons ici les travaux réalisés sur cet état, à savoir une étude spectroscopique ainsi qu'une analyse des déclins de luminescence dans l'UVL le visible-IR.

IV.3.1 Analyse spectroscopique

A travers ce paragraphe nous allons étudier à la fois les spectres d'excitation et d'émission après excitation de l'état $6p'[3/2]_2$.

IV.3.1.1 Spectroscopie d'excitation

La figure IV-22 est un spectre d'excitation réalisé à 10 Torr, les émissions observées derrière un filtre interférentiel centré à 145 nm, sont celles de l'état résonnant $6s[3/2]_1^o$ ainsi que les excimères $Xe_2[0_u^+(^3P_1)]$ et $Xe_2[1_u(^3P_2)]$ ($\simeq 145$ nm).

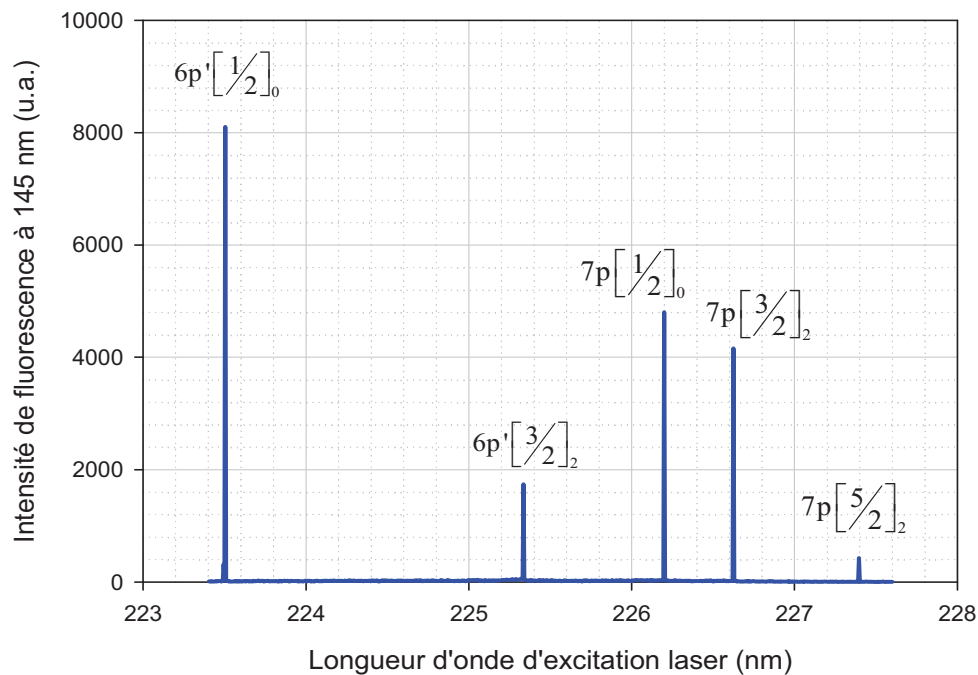


Figure IV-22: Spectre d'excitation entre 223,5 et 227,5 nm du xénon, $P = 10$ Torr, $\lambda_{\text{émission}} = 145$ nm, pas = 0,005 nm et $\Delta\lambda_{\text{filtre}} = 18$ nm.

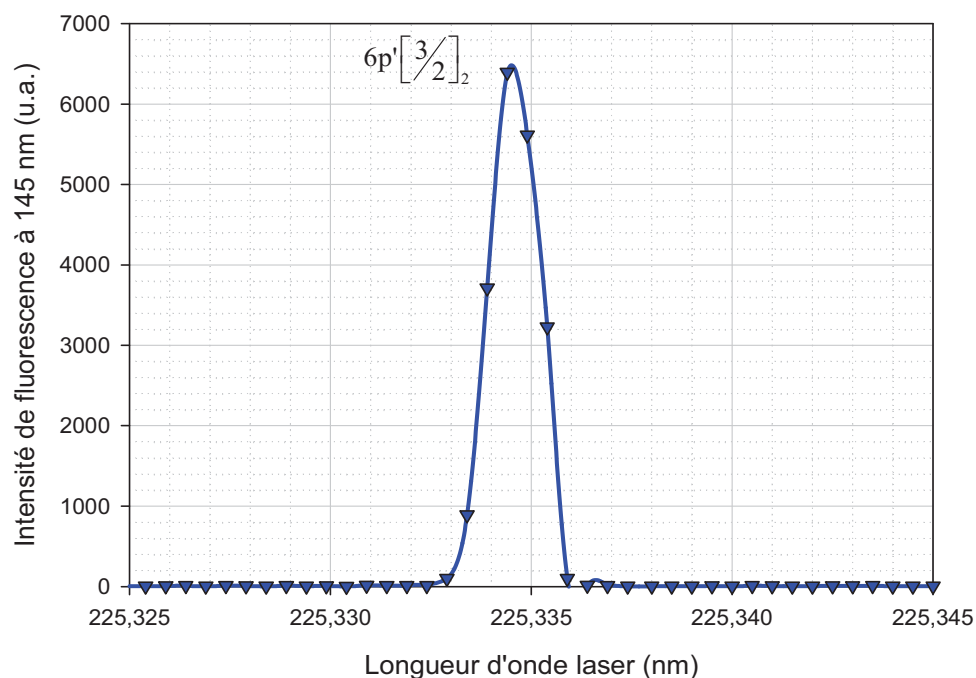


Figure IV-23: Spectre d'excitation de l'état $6p'[3/2]_2$ du xénon, centré à 225,3345 nm, $P = 10$ Torr, $\lambda_{\text{émission}} = 145$ nm, pas = 0,005 nm et $\Delta\lambda_{\text{filtre}} = 18$ nm.

Entre 223,4 et 227,6 nm, cinq raies sont visualisables. La figure IV-23 est un agrandissement de celle centrée à 225,3345 nm ; elle correspond à l'excitation à deux photons de l'état atomique $6p'[3/2]_2$. Cette raie, de faible largeur à mi-hauteur ($\simeq 0,002$ nm, ce qui correspond à la largeur spectrale de la raie laser) est parfaitement symétrique, ce qui laisse supposer que l'excitation soit uniquement atomique dans notre cas.

IV.3.1.2 Spectroscopie d'émission

Dans ce paragraphe nous étudions les spectres d'émission visible et visible-IR après excitation de l'état $6p'[3/2]_2$. La figure IV-24 est réalisée entre 20 et 100 Torr, pour des longueurs d'onde comprises entre 445 et 475 nm, avec un pas de 1 nm. L'état $6p'[3/2]_2$ se désexcite radiativement vers les états $6s[3/2]_2^\circ$ et $6s[3/2]_1^\circ$ en émettant à 451 et 472 nm. Nous constatons alors qu'il existe des transferts entre l'état $6p'[3/2]_2$ et les états $7p[3/2]_2$ et $7p[5/2]_3$, comme le prouvent les émissions respectivement centrées à 461 et 465 nm. Ces états, formés par disparition collisionnelle à partir de l'état $6p'[3/2]_2$, se désexcitent par la suite de façon radiative vers l'état $6s[3/2]_2^\circ$.

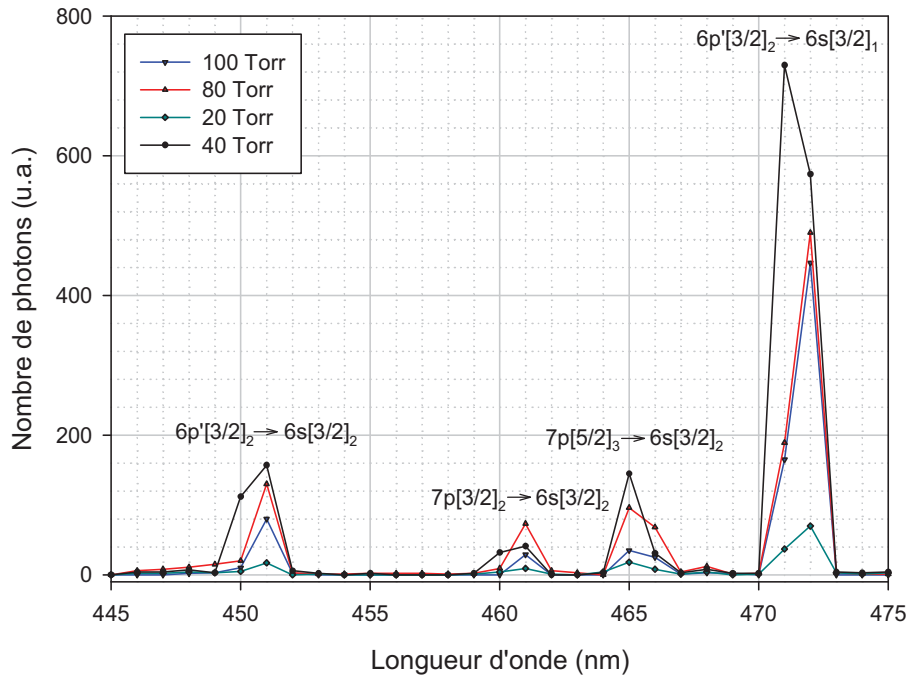


Figure IV-24: Spectre d'excitation de l'état $6p'[3/2]_2$ du xénon, dans le visible, $P = 10$ Torr, $\Delta\lambda = 1,5$ nm.

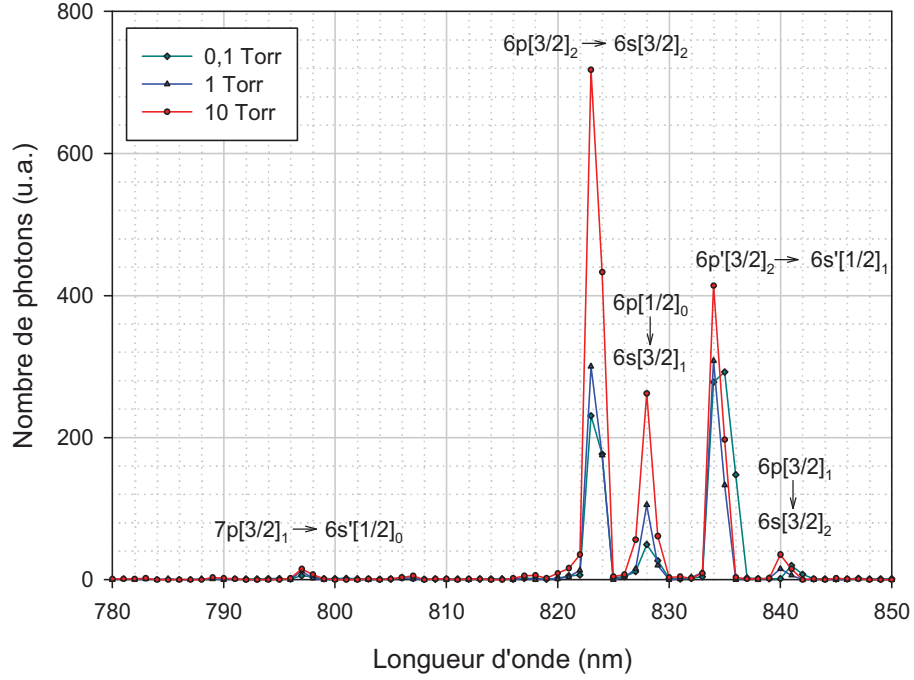


Figure IV-25: Spectre d'excitation de l'état $6p'[3/2]_2$ du xénon, dans le visible-IR, $P = 10$ Torr, $\Delta\lambda = 0,8$ nm.

La figure IV-25 balaye les pressions comprises entre 0,1 et 10 Torr et des longueurs d'onde entre 780 et 850 nm. En plus de l'émission témoignant de la disparition radiative de l'état $6p'[3/2]_2$ vers l'état $6s'[1/2]_1^\circ$ à 834 nm, nous pouvons, là encore, observer un transfert de l'état $6p'[3/2]_2$ vers les états $7p[3/2]_1$, $6p[3/2]_2$, $6p[1/2]_0$ et $6p[3/2]_1$. Ceux-ci se désexcitent de façon radiative respectivement vers les états $6s'[1/2]_0^\circ$ (à 798 nm), $6s[3/2]_2^\circ$ (à 823 nm), $6s[3/2]_1^\circ$ (à 828 nm) et $6s[3/2]_2^\circ$ (à 840 nm).

Pour conclure sur cette analyse spectroscopique, il est possible de constater que l'état $6p'[3/2]_2$ est précurseur de nombreux états et possède différentes voies de désexcitation. Nous avons observé des désexcitations radiatives vers les états $6s$ et $6s'$ et des disparitions collisionnelles vers les états $7p$ et $6p$. Dans le paragraphe suivant, par l'analyse temporelle des déclins de luminescence, nous allons essayer de définir les mécanismes de disparition collisionnelle ayant lieu.

IV.3.2 Mécanisme de disparition de l'état atomique $6p'[3/2]_2$

A travers ces prochains paragraphes, nous étudierons les déclin de luminescence obtenus après excitation de l'état $6p'[3/2]_2$, pour des émissions UVL à 150 nm et visible-IR à 823 et 828 nm. La figure IV-26 représente trois exemples de déclin de fluorescence à 100 Torr pour chacun des cas énoncés.

Dans un premier temps nous tenterons d'exploiter les résultats obtenus dans l'UVL puis nous nous tournerons vers le visible-IR où nous étudierons à la fois les émissions à 823 et 828 nm. Le but de ces analyses étant d'essayer d'obtenir un schéma de désexcitation cohérent de l'état $6p'[3/2]_2$.

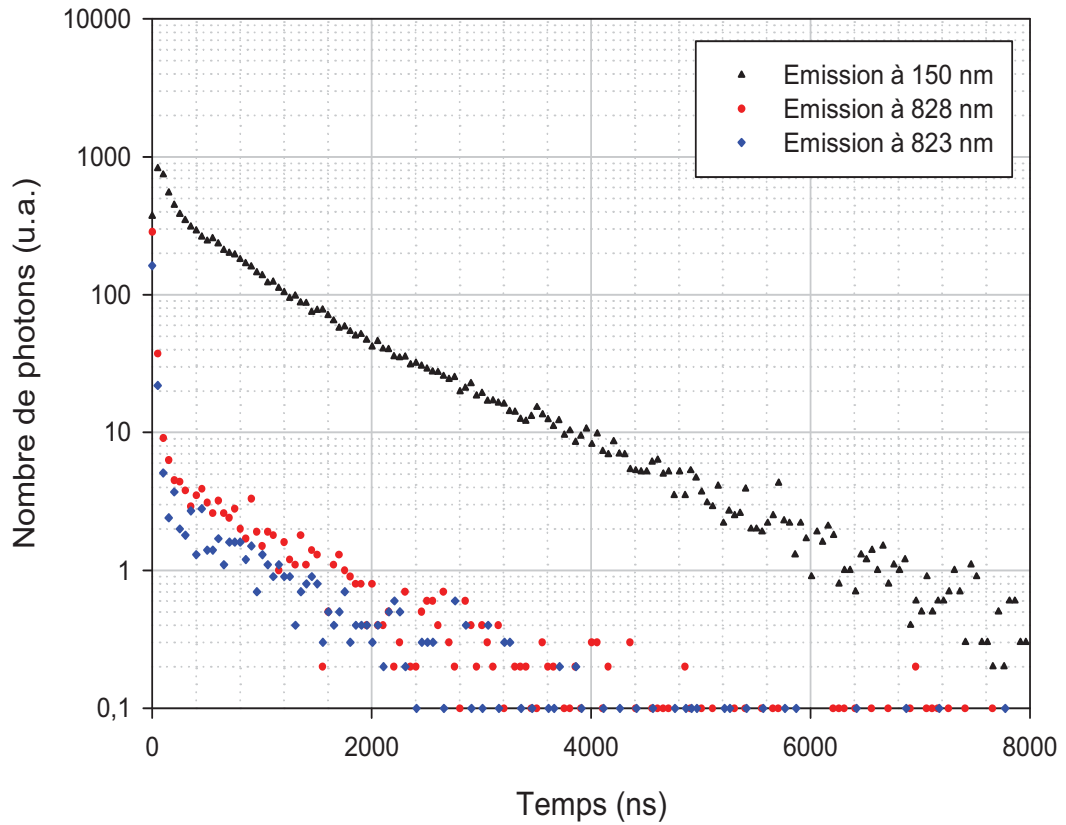


Figure IV-26: Déclin de luminescence après excitation de l'état $6p'[3/2]_2$ du xénon, à 100 Torr, émission à $\lambda = 152$ nm avec $\Delta\lambda = 0,3$ nm et à $\lambda = 828$ et 823 nm avec $\Delta\lambda = 1,5$ nm.

IV.3.2.1 Analyse dans l'UUVL

La figure IV-27 montre l'évolution de la fréquence de disparition avec la pression, après excitation de l'état $6p'[3/2]_2$, pour une émission à 150 nm (1^{er} continuum) et donc à basses pressions (soit entre 20 et 100 Torr). Ces déclin de luminescence sont représentés par plusieurs termes exponentiels dont seulement deux ont pu être déterminés : τ_1 pour le plus lent et τ_2 pour le plus rapide. Après modélisation par la méthode des moindres carrés, les lois de variations de τ_1 et τ_2 suivent les lois paraboliques suivantes :

$$\frac{1}{\tau_1} = k_{11} + k_{31}.P^2 \quad (IV.27)$$

$$\frac{1}{\tau_2} = k_{12} + k_{32}.P^2 \quad (IV.28)$$

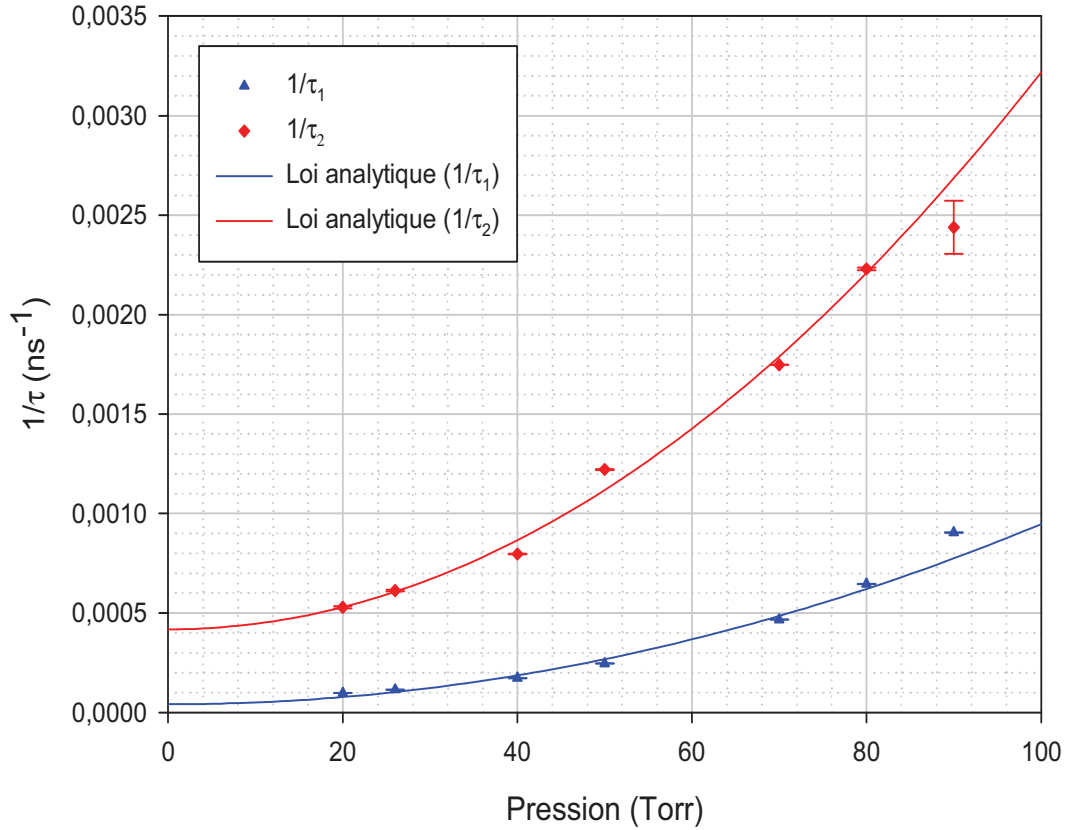


Figure IV-27: Variation des fréquences de disparition de l'état $6p'[3/2]_2$ du xénon en fonction de la pression, émission à 152 nm, $\Delta\lambda = 0,3$ nm.

Les valeurs numériques des constantes radiatives (k_{11} et k_{12}) ainsi que celles des

constantes collisionnelles à trois corps (k_{31} et k_{32}) sont répertoriées dans le tableau IV-19 :

Constante	Valeur	Fréquence de disparition
k_{11}	$4, 2.10^5 \text{ s}^{-1}$	τ_1
k_{31}	$(90,5 \pm 2,6) \text{ Torr}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	
k_{12}	$4, 2.10^6 \pm 0,02 \text{ s}^{-1}$	τ_2
k_{32}	$(280 \pm 65) \text{ Torr}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	

Tableau IV-19: Résultats de l'exploitation UVL de τ_1^{-1} et τ_2^{-1} , excitation de l'état $6p'[3/2]_2$, émission à 150 nm.

Concernant l'exploitation de τ_1^{-1} , nous constatons que la valeur de k_{11} correspond à une très grande durée de vie ($\simeq 2380 \text{ ns}$) ; nous avons donc retenu une loi parabolique du type :

$$\frac{1}{\tau_1} = k_{31} \cdot P^2 \quad (\text{IV.29})$$

La variation de τ_1^{-1} est donc directement proportionnelle au carré de la pression entre 20 et 100 Torr.

La constante de collisions à trois corps k_{31} , de par sa valeur, nous laisse supposer la présence de l'état métastable $Xe(6s[3/2]_2^\circ)$, formé par transfert d'énergie depuis l'état moléculaire $Xe_2[0_u^+(^3P_1)]_h$, lui même corrélé à l'état $Xe(6s[3/2]_1^\circ)$. Cette constante collisionnelle est relative à la disparition de l'état $Xe(6s[3/2]_2^\circ)$.

Pour la fréquence de disparition τ_2^{-1} , les constantes radiative (k_{12}) et collisionnelle à trois corps (k_{32}) sont le signe de la disparition de l'état résonnant $Xe(6s[3/2]_1^\circ)$ vers l'état $Xe(^1S_0)$ pour k_{12} et vers l'état moléculaire $Xe_2[0_u^+(^3P_1)]_h$ pour k_{32} .

IV.3.2.2 Analyse dans le visible-IR

Comme le montre la figure IV-27, les déclins de luminescence dans le visible-IR peuvent être décrits là encore par plusieurs termes exponentiels à hautes pressions

(entre 50 et 500 Torr) mais seuls deux ont pu être déterminés. Les deux fréquences de disparition les plus lentes sont notées τ_1^{-1} et τ_2^{-1} pour l'émission à 828 nm et $\tau_1'^{-1}$ et $\tau_2'^{-1}$ pour celle à 823 nm. Leurs évolutions en fonction de la pression sont représentées sur la figure IV-28. Chacune de ces fréquences peut être modélisée par une loi linéaire du type :

Pour l'émission à 828 nm :

$$\frac{1}{\tau_1} = k_{11} + k_{21}.P \quad (\text{IV.30})$$

$$\frac{1}{\tau_2} = k_{12} + k_{22}.P \quad (\text{IV.31})$$

Pour l'émission à 823 nm :

$$\frac{1}{\tau_1'} = k'_{11} + k'_{21}.P \quad (\text{IV.32})$$

$$\frac{1}{\tau_2'} = k'_{12} + k'_{22}.P \quad (\text{IV.33})$$

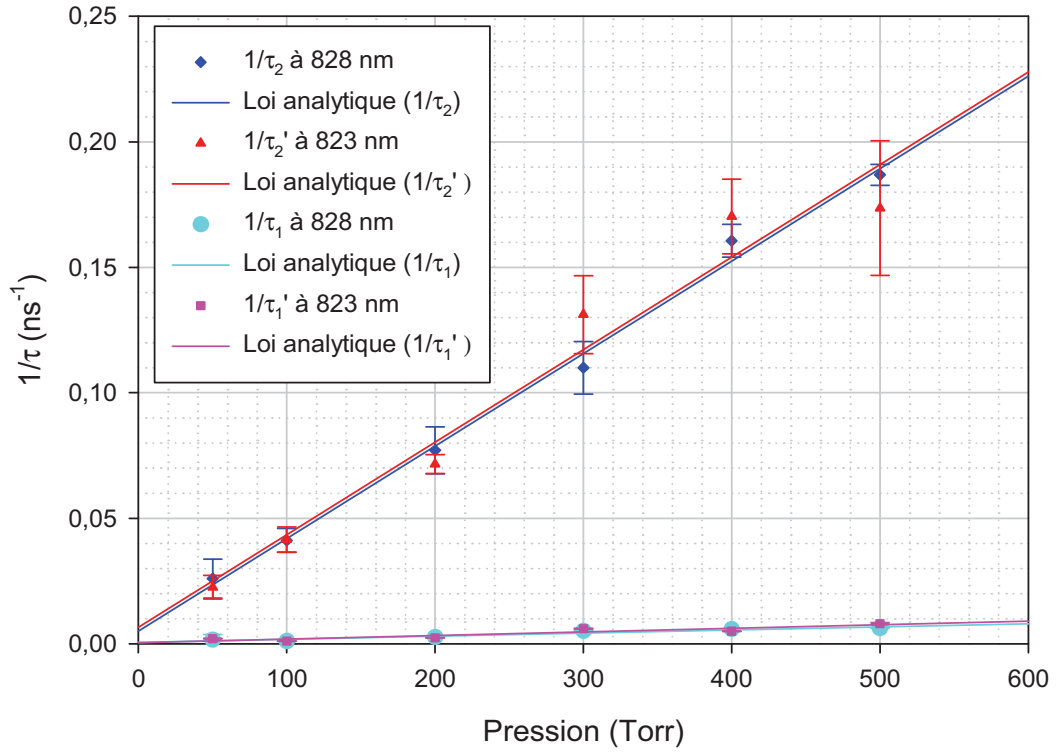


Figure IV-28: Variation des fréquences de disparition de l'état $6p'[3/2]_2$ du xénon en fonction de la pression, émissions à 828 et 823 nm, $\Delta\lambda = 1,5$ nm.

Les valeurs numériques des constantes radiatives (k_{11} , k_{12} , k'_{11} et k'_{12}) ainsi que celles des constantes collisionnelles à deux corps (k_{21} , k_{22} , k'_{21} et k'_{22}) sont répertoriées dans le tableau IV-20 :

Constante	Valeur	Fréquence de disparition	Longueur d'onde d'émission
k_{11}	$(5,9 \pm 0,9).10^5 \text{ s}^{-1}$	τ_1^{-1}	828 nm
k_{21}	$(1,2 \pm 0,4).10^4 \text{ Torr}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$		
k_{12}	$(5,1 \pm 0,7).10^6 \text{ s}^{-1}$	τ_2^{-1}	
k_{22}	$(3,7 \pm 0,2).10^5 \text{ Torr}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$		
k'_{11}	$(4,4 \pm 0,9).10^5 \text{ s}^{-1}$	$\tau_1'^{-1}$	823 nm
k'_{21}	$(1,4 \pm 0,5).10^4 \text{ Torr}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$		
k'_{12}	$(6,5 \pm 0,7).10^6 \text{ s}^{-1}$	$\tau_2'^{-1}$	
k'_{22}	$(3,7 \pm 0,2).10^5 \text{ Torr}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$		

Tableau IV-20: Résultats de l'exploitation visible-IR de τ_1^{-1} et τ_2^{-1} pour l'émission à 828 nm et de $\tau_1'^{-1}$ et $\tau_2'^{-1}$ pour celle à 823 nm, excitation de l'état $6p'[3/2]_2$.

[Whitehead et al., 1995], par une excitation sélective à deux photons, ont peuplé l'état $7p[5/2]_2$ du xénon et observé l'émission à 828 nm. Leurs déclins de luminescence peuvent être décrits par deux termes exponentiels ; tout comme nous, l'exploitation de la constante lente est délicate. Concernant la fréquence de disparition rapide, ils attribuent la valeur de la constante radiative ($230 \pm 20 \text{ ns}$) à un état intermédiaire $5d$ et plus particulièrement à l'état $5d[3/2]_1^\circ$. Dans notre cas, nous obtenons des durées de vie de l'ordre de $197 \pm 27 \text{ ns}$ dans le cas de l'émission à 828 nm et $153 \pm 16 \text{ ns}$ pour celle à 823 nm. Ce qui laisse supposer, qu'une fois l'état $6p'[3/2]_2$ formé, il se désexciterait sur un état $7p$ (peut être l'état $7p[5/2]_2$) qui, lui même, formerait un état $5d$ (nous pensons l'état $5d[3/2]_1^\circ$), pour créer par la suite l'état $6p[1/2]_0$. L'émission à 823 nm proviendrait quant à elle du transfert de ce dernier sur l'état $6p[3/2]_2$, puisque nous avons vu qu'il existe un quenching entre ces deux états.

Les fréquences de disparition les plus lentes (τ_1^{-1} et $\tau_1'^{-1}$) sont plus difficiles à

interpréter. Elles correspondent à un état de longue durée de vie (de 1,5 à 2 μ s) qui pourrait être un état 5d, ces résultats sont en accord avec ceux de [Ku and Setser, 1986]. Dans ce cas, plusieurs états 5d pourraient être impliqués dans le transfert :

$$6p' \longrightarrow 5d \longrightarrow 6p \quad \text{ou} \quad 6p' \longrightarrow 7p \longrightarrow 5d \longrightarrow 6p \quad (\text{IV.34})$$

.

Les fréquences de disparition les plus rapides (τ_2^{-1} et $\tau_2'^{-1}$) correspondent, d'après [Whitehead et al., 1995] à la disparition des états 6p' vers les états 6p, et ce de façon rapide.

L'exploitation de ces résultats s'avère compliquée puisqu'elle nécessite la prise en compte de nombreux états d'énergie élevée et que dans la littératures les données sont peu nombreuses. Nous ne pouvons donc pas tirer plus de conclusions de nos valeurs.

De cette analyse de l'état $6p'[3/2]_2$ nous pouvons conclure que cet état est à l'origine de la formation de nombreux états tels que des états $7p$, $5d$, $6p$, $6s'$ et bien sûr les états $6s$. Les voies de désexcitation qui en découlent sont complexes. Nous devons nous tourner vers une modélisation 0-D afin de tenter de déterminer un schéma cinétique approprié. C'est le sujet du prochain chapitre.

Chapitre V

Modélisation des phénomènes

La modélisation numérique, complément nécessaire à l'approche expérimentale, est un outil indispensable pour la compréhension des voies de désexcitation des états $6p'$, $7p$, $5d$, $6p$, $6s'$ et $6s$ du xénon dans le but de mieux appréhender les phénomènes expérimentaux observés dans les décharges mono-filamentaires à barrières diélectriques.

Dans un premier temps, nous simulerons l'excitation des états $6p[1/2]_0$ puis $6p[3/2]_2$ et modéliserons leur désexcitation par l'intermédiaire d'un modèle cinétique simple, dit Ω -D Ω élaboré par les membres de l'équipe. Nous comparerons ensuite les résultats ainsi obtenus à ceux acquis expérimentalement par excitation sélective (TALIF), dans le but de valider le modèle proposé.

Dans un second temps, nous modéliserons la DBD et nous comparerons les résultats à ceux issus de l'expérimentation. Le but de chapitre est avant tout de confirmer le schéma cinétique élaboré tout au long de ces travaux.

Toute la difficulté réside essentiellement dans l'élaboration de ce dernier. Afin de simplifier notre étude, nous aurons recours à un schéma cinétique élémentaire mais le plus complet possible. A travers cette analyse, nous espérons pouvoir apprécier le rôle des états d'énergies supérieures dans les décharges à barrières diélectriques.

V.1 Modélisation numérique

V.1.1 Principe du programme

Le modèle de cinétique chimique utilisé est un modèle dit Ω -D Ω . Cette propriété implique que les équations qui le composent dépendent uniquement de la variable temporelle t . Le milieu étudié est alors supposé localement homogène ou ne pas présenter de fortes dépendances spatiales (provenant d'un flux de gaz, de processus de diffusion, ...) sur l'échelle de temps d'étude.

Dans ces conditions, l'évolution temporelle de la concentration n_j de j espèces chimiques est donnée par la résolution d'un système de j équations différentielles du premier ordre (en temps), comprenant j inconnues. De manière condensée, ce système s'écrit sous la forme :

$$\frac{\partial \vec{n}(t)}{\partial t} = \vec{f}(t, \vec{n}) \quad (\text{V.1})$$

\vec{n} est un vecteur colonne de j composantes n_j et $\vec{f}(t, \vec{n})$ un vecteur source modélisant la réactivité chimique du milieu. Ce système d'équations est construit sur la base d'un ensemble de i réactions chimiques faisant interagir j espèces. Il conduit à une solution unique à partir d'un ensemble de concentrations initiales n_j à $t = 0$.

Pour suivre l'évolution temporelle de chaque espèce j , il est nécessaire de résoudre le système couplé composé d'équations différentielles dont le premier terme représente la création des particules d'espèce j et le second la disparition de celles-ci. Celles-ci sont de la forme :

$$\frac{\partial n_j}{\partial t} = \sum_m k_m \cdot n_j \cdot n_m - \sum_n k_n \cdot n_j \cdot n_n \quad (\text{V.2})$$

Les coefficients k_n et k_m sont les coefficients associés aux réactions chimiques choisies et numérotées α . Une majorité d'entre eux sont issus de la littérature où ils sont donnés sous la forme d'Arrhenius, c'est-à-dire en fonction d'une température absolue T et de trois paramètres K (facteur pré-exponentiel), η (densités des espèces n et m interagissant dans la réaction) et θ (énergie d'activation de la réaction). Le coefficient

de réaction k_α de la réaction chimique numéro α se note :

$$k_\alpha(T) = K.T^\eta . \exp(-\theta/T) \quad (\text{V.3})$$

Dans cette formulation, T est la température de l'espèce la plus chaude intervenant à gauche de la réaction. Dans le cas d'une réaction entre électron et une espèce lourde (ion ou neutre), c'est la température électronique qui gouverne le processus. Dans le cas de réactions entre espèces lourdes (neutres, ions négatifs et positifs), T est la température du gaz dans l'hypothèse où $T_{ions} \cong T_{neutres} \cong T$.

Certains coefficients de réaction, mettant en jeu des électrons et des espèces lourdes neutres à l'état fondamental, ont été estimés par la résolution de l'équation de Boltzmann des électrons. Ils sont alors donnés en fonction du champ réduit E/N dans l'hypothèse où la relaxation énergétique des électrons dans un champ donné est très rapide devant toutes variations de ce champ. D'autres coefficients, spécifiques à certaines réactions ions-neutres, sont issus d'un modèle particulier de type Monte-Carlo.

La résolution du système d'équations demande quelques précautions du fait des instabilités numériques résultant de la raideur des équations. Cette raideur provient des écarts considérables qui peuvent exister entre les ordres de grandeurs des différents coefficients de réaction et des densités d'espèces mises en jeu. Pour remédier à cette difficulté, il faut s'assurer lors de la résolution du système, que les variations en temps Δt soient suffisamment petites pour prendre en considération la cinétique la plus rapide et ce, avec une bonne précision.

Dans notre cas, la contrainte suivante est appliquée :

$$\Delta t < 0,1\% \min \left[\frac{f_j(\vec{n}, t)}{n_j} \right] \quad (\text{V.4})$$

Le respect de cette contrainte a l'avantage de permettre la résolution du système d'équations avec des méthodes numériques simples telles que les méthodes de Runge-Kutta, tout en préservant la précision des résultats.

V.1.2 Paramètres en entrée

Pour fonctionner, de nombreux paramètres doivent être entrés dans le programme ; en effet, nous devons dans un premier temps mettre en place le schéma cinétique de création des espèces avant de déterminer les données en entrée.

V.1.2.1 Schéma cinétique

Il doit être le plus complet possible mais en même temps relativement simple afin de diminuer au maximum le temps de calcul tout en gardant une bonne précision. Afin de mettre en place ce schéma cinétique qui dépend des conditions expérimentales de densité de l'état fondamental (donc indirectement de la pression), il a fallu identifier les états impliqués ainsi que les réactions de production et de disparition des espèces.

Les particules considérées sont les électrons, les photons, les atomes de xénon à l'état fondamental (quantité majoritaire dans la phase initiale), 14 états atomiques excités, les ions atomique $Xe^+(^2P_{3/2}^\circ)$ et moléculaire $Xe_2^+(^2P_{3/2}^\circ)$ ainsi que les 4 excimères responsables des émissions lumineuses ($Xe_2[0_u^+(^3P_1)]_h$, $Xe_2[0_u^+(^3P_1)]_b$, $Xe_2[1_u(^3P_1)]_h$ et $Xe_2[1_u(^3P_1)]_b$).

Compte tenu des études expérimentales détaillées dans les chapitres précédents, les états excités du xénon introduits dans le schéma cinétique sont : 2 états 6s, 2 états 6s', 6 états 6p, 6 états 7p regroupés dans un même et seul niveau (Xe(7p)), tout comme pour les 8 états 5d (Xe(5d)), 2 états 7s (Xe(7s)) et 4 états états 6p' (Xe(6p')).

L'excitation électronique des quatre niveaux énergétiques les plus bas (6s et 6s') suit le schéma réactionnel suivant où nous avons mentionné le seuil énergétique (ε) :



La formation des niveaux d'énergie supérieure (6p, 5d, 7s, 7p, 6p') par collision

électronique a lieu suivant les réactions :

$$Xe(^1S_0) + e \longrightarrow Xe(6p[1/2]_1) + e \quad \varepsilon = 9,580 \text{ eV} \quad (\text{V.9})$$

$$Xe(^1S_0) + e \longrightarrow Xe(6p[5/2]_2) + e \quad \varepsilon = 9,690 \text{ eV} \quad (\text{V.10})$$

$$Xe(^1S_0) + e \longrightarrow Xe(6p[5/2]_3) + e \quad \varepsilon = 9,720 \text{ eV} \quad (\text{V.11})$$

$$Xe(^1S_0) + e \longrightarrow Xe(6p[3/2]_1) + e \quad \varepsilon = 9,790 \text{ eV} \quad (\text{V.12})$$

$$Xe(^1S_0) + e \longrightarrow Xe(6p[3/2]_2) + e \quad \varepsilon = 9,821 \text{ eV} \quad (\text{V.13})$$

$$Xe(^1S_0) + e \longrightarrow Xe(6p[1/2]_0) + e \quad \varepsilon = 9,934 \text{ eV} \quad (\text{V.14})$$

$$Xe(^1S_0) + e \longrightarrow Xe(7p) + e \quad \varepsilon = 10,904 \text{ à } 11,041 \text{ eV} \quad (\text{V.15})$$

$$Xe(^1S_0) + e \longrightarrow Xe(5d) + e \quad \varepsilon = 9,943 \text{ à } 10,401 \text{ eV} \quad (\text{V.16})$$

$$Xe(^1S_0) + e \longrightarrow Xe(7s) + e \quad \varepsilon = 10,562 \text{ à } 10,593 \text{ eV} \quad (\text{V.17})$$

$$Xe(^1S_0) + e \longrightarrow Xe(6p') + e \quad \varepsilon = 10,976 \text{ à } 11,187 \text{ eV} \quad (\text{V.18})$$

L'ion atomique est créé et disparaît de la façon suivante :

$$Xe(^1S_0) + e \longrightarrow Xe^+(^2P_{3/2}^\circ) + 2e \quad \varepsilon = 12,130 \text{ eV} \quad (\text{V.19})$$

$$Xe^+(^2P_{3/2}^\circ) + 2Xe(^1S_0) \xrightarrow[Torr^{-1}.s^{-1}]{2,69.10^2} Xe_2^+(^2P_{3/2}^\circ) + Xe(^1S_0) \quad (\text{V.20})$$

$$Xe_2^+(^2P_{3/2}^\circ) + e \xrightarrow[Torr^{-1}.s^{-1}]{3,37.10^{10}.(T_g/T_e)^{1/2}} Xe(6p[1/2]_0) + Xe(^1S_0) \quad (\text{V.21})$$

Les constantes de réaction de désexcitation des ions moléculaires sont des paramètres ajustés dans le programme.

La disparition radiative des états $6p'$ vers les états $6s$ et $6s'$ est du type :

$$Xe(6p') \xrightarrow{5,95.10^7 s^{-1}} Xe(6s'[1/2]_1^\circ) + h\nu_{IR} \quad [*] \quad (\text{V.22})$$

$$Xe(6p') \xrightarrow{2.10^7 s^{-1}} Xe(6s'[1/2]_0^\circ) + h\nu_{IR} \quad [*] \quad (\text{V.23})$$

$$Xe(6p') \xrightarrow{0,38.10^7 s^{-1}} Xe(6s[3/2]_1^\circ) + h\nu_{visible} \quad [*] \quad (\text{V.24})$$

$$Xe(6p') \xrightarrow{0,14.10^7 s^{-1}} Xe(6s[3/2]_2^\circ) + h\nu_{visible} \quad [*] \quad (\text{V.25})$$

[*] : ces constantes de réaction sont issues des probabilités de transition présentées dans les tables Grotrian [Striganov and Sventitskii, 1968].

La disparition collisionnelle à deux corps des états 6p' vers les états 6p suit :

$$Xe(6p') + Xe(^1S_0) \xrightarrow[Torr^{-1}.s^{-1}]{8,8.10^6} Xe(6p[1/2]_0) + Xe(^1S_0) \quad [*] \quad (V.26)$$

$$Xe(6p') + Xe(^1S_0) \xrightarrow[Torr^{-1}.s^{-1}]{8,8.10^6} Xe(6p[3/2]_2) + Xe(^1S_0) \quad [*] \quad (V.27)$$

$$Xe(6p') + Xe(^1S_0) \xrightarrow[Torr^{-1}.s^{-1}]{8,8.10^6} Xe(6p[3/2]_1) + Xe(^1S_0) \quad [*] \quad (V.28)$$

$$Xe(6p') + Xe(^1S_0) \xrightarrow[Torr^{-1}.s^{-1}]{8,8.10^6} Xe(6p[5/2]_3) + Xe(^1S_0) \quad [*] \quad (V.29)$$

$$Xe(6p') + Xe(^1S_0) \xrightarrow[Torr^{-1}.s^{-1}]{8,8.10^6} Xe(6p[5/2]_2) + Xe(^1S_0) \quad [*] \quad (V.30)$$

$$Xe(6p') + Xe(^1S_0) \xrightarrow[Torr^{-1}.s^{-1}]{8,8.10^6} Xe(6p[1/2]_1) + Xe(^1S_0) \quad [*] \quad (V.31)$$

[*] : issu de [Whitehead et al., 1995].

La disparition collisionnelle à deux corps des états 6p' vers les états 7p et 5d a lieu suivant les réactions :

$$Xe(6p') + Xe(^1S_0) \xrightarrow[Torr^{-1}.s^{-1}]{6,6.10^6} Xe(5d) + Xe(^1S_0) \quad [*] \quad (V.32)$$

$$Xe(6p') + Xe(^1S_0) \xrightarrow[Torr^{-1}.s^{-1}]{1,3.10^7} Xe(7p) + Xe(^1S_0) \quad [*] \quad (V.33)$$

[*] : issu de [Horiguchi et al., 1981].

La disparition radiative des états 7p vers les états 6s et 6s' suit les réactions :

$$Xe(7p) \xrightarrow{0,249.10^7 s^{-1}} Xe(6s'[1/2]_1^\circ) + h\nu_{visible} \quad [*] \quad (V.34)$$

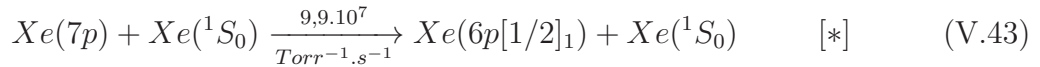
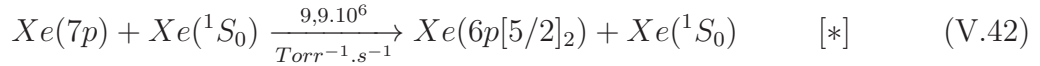
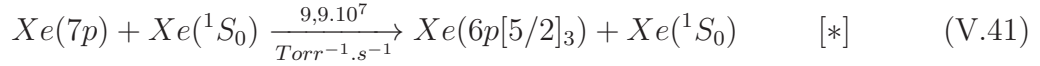
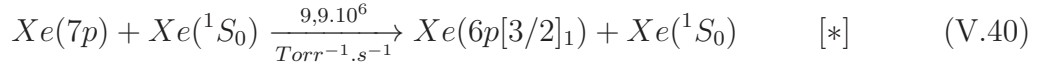
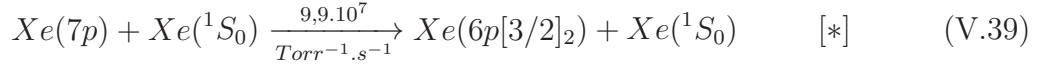
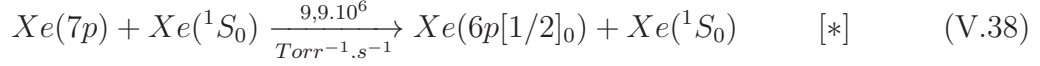
$$Xe(7p) \xrightarrow{0,251.10^7 s^{-1}} Xe(6s'[1/2]_0^\circ) + h\nu_{visible} \quad [*] \quad (V.35)$$

$$Xe(7p) \xrightarrow{0,19.10^7 s^{-1}} Xe(6s[3/2]_1^\circ) + h\nu_{IR} \quad [*] \quad (V.36)$$

$$Xe(7p) \xrightarrow{0,40.10^7 s^{-1}} Xe(6s[3/2]_2^\circ) + h\nu_{IR} \quad [*] \quad (V.37)$$

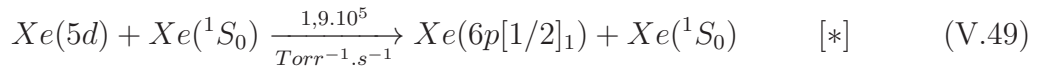
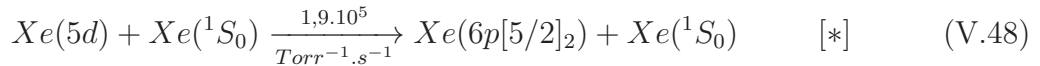
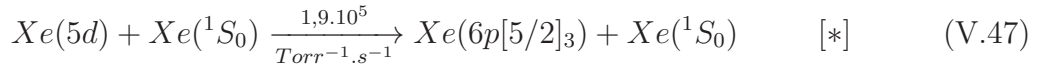
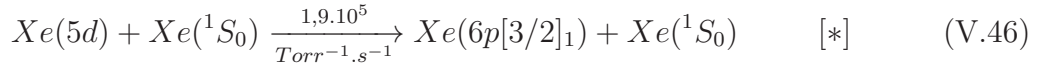
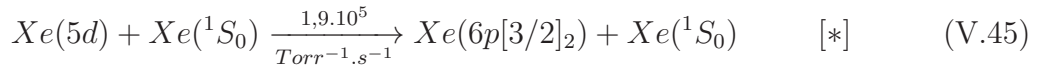
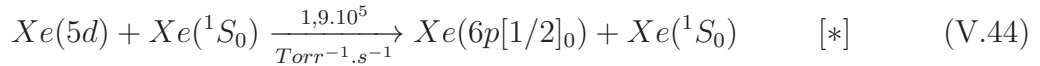
[*] : issu de [Horiguchi et al., 1981].

La disparition collisionnelle à deux corps des états 7p vers les états 6p a lieu selon :



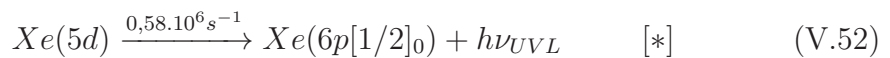
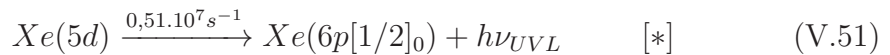
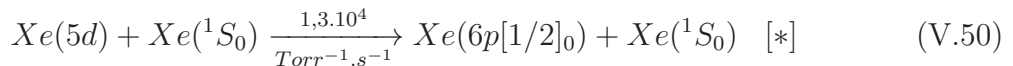
[*] : issu de [Whitehead et al., 1995].

La disparition collisionnelle à deux corps des états 5d vers les états 6p a lieu selon :



[*] : nos valeurs mesurées.

La désexcitation des états 5d vers des états d'énergie inférieure est représentée par les équations de réaction suivantes :



[*] : valeurs mesurées, en accord avec [Whitehead et al., 1995] et [Ku and Setser, 1986].

La création des états 6s par désexcitation radiative des états 6p se produit par :

$$Xe(6p[1/2]_0) \xrightarrow{3,3 \cdot 10^7 s^{-1}} Xe(6s[3/2]_1^\circ) + h\nu_{IR} \quad [*] \quad (V.53)$$

$$Xe(6p[3/2]_2) \xrightarrow{0,8 \cdot 10^7 s^{-1}} Xe(6s[3/2]_1^\circ) + h\nu_{IR} \quad [*] \quad (V.54)$$

$$Xe(6p[3/2]_2) \xrightarrow{2,3 \cdot 10^7 s^{-1}} Xe(6s[3/2]_2^\circ) + h\nu_{IR} \quad [*] \quad (V.55)$$

$$Xe(6p[3/2]_1) \xrightarrow{2,7 \cdot 10^7 s^{-1}} Xe(6s[3/2]_1^\circ) + h\nu_{IR} \quad [*] \quad (V.56)$$

$$Xe(6p[3/2]_1) \xrightarrow{0,25 \cdot 10^7 s^{-1}} Xe(6s[3/2]_2^\circ) + h\nu_{IR} \quad [*] \quad (V.57)$$

$$Xe(6p[5/2]_3) \xrightarrow{0,25 \cdot 10^7 s^{-1}} Xe(6s[3/2]_2^\circ) + h\nu_{IR} \quad [*] \quad (V.58)$$

$$Xe(6p[5/2]_2) \xrightarrow{1,60 \cdot 10^7 s^{-1}} Xe(6s[3/2]_1^\circ) + h\nu_{IR} \quad [*] \quad (V.59)$$

$$Xe(6p[5/2]_2) \xrightarrow{1,00 \cdot 10^7 s^{-1}} Xe(6s[3/2]_2^\circ) + h\nu_{IR} \quad [*] \quad (V.60)$$

$$Xe(6p[1/2]_1) \xrightarrow{0,23 \cdot 10^7 s^{-1}} Xe(6s[3/2]_1^\circ) + h\nu_{IR} \quad [*] \quad (V.61)$$

$$Xe(6p[1/2]_1) \xrightarrow{2,8 \cdot 10^7 s^{-1}} Xe(6s[3/2]_2^\circ) + h\nu_{IR} \quad [*] \quad (V.62)$$

[*] : issu de [Alford, 1992].

La disparition collisionnelle à deux corps des états 6p vers les états 6p, 6s et 6s' a lieu selon les réactions suivantes :

$$Xe(6p[1/2]_0) + Xe(^1S_0) \xrightarrow[Torr^{-1}.s^{-1}]{4,80 \cdot 10^5} Xe(6p[3/2]_2) + Xe(^1S_0) \quad [*] \quad (V.63)$$

$$Xe(6p[1/2]_0) + Xe(^1S_0) \xrightarrow[Torr^{-1}.s^{-1}]{3,15 \cdot 10^5} Xe(6p[3/2]_1) + Xe(^1S_0) \quad [*] \quad (V.64)$$

$$Xe(6p[1/2]_0) + Xe(^1S_0) \xrightarrow[Torr^{-1}.s^{-1}]{5,72 \cdot 10^5} Xe(6p[5/2]_3) + Xe(^1S_0) \quad [*] \quad (V.65)$$

$$Xe(6p[1/2]_0) + Xe(^1S_0) \xrightarrow[Torr^{-1}.s^{-1}]{1,38 \cdot 10^5} Xe(6p[5/2]_2) + Xe(^1S_0) \quad [*] \quad (V.66)$$

$$Xe(6p[1/2]_0) + Xe(^1S_0) \xrightarrow[Torr^{-1}.s^{-1}]{3,29 \cdot 10^4} Xe(6s'[1/2]_1^\circ) + Xe(^1S_0) \quad [*] \quad (V.67)$$

$$Xe(6p[3/2]_2) + Xe(^1S_0) \xrightarrow[Torr^{-1}.s^{-1}]{3,61 \cdot 10^5} Xe(6p[3/2]_1) + Xe(^1S_0) \quad [*] \quad (V.68)$$

$$Xe(6p[3/2]_2) + Xe(^1S_0) \xrightarrow[Torr^{-1}.s^{-1}]{9,53 \cdot 10^5} Xe(6p[5/2]_3) + Xe(^1S_0) \quad [*] \quad (V.69)$$

$$Xe(6p[3/2]_2) + Xe(^1S_0) \xrightarrow[Torr^{-1}.s^{-1}]{9,20 \cdot 10^5} Xe(6p[5/2]_2) + Xe(^1S_0) \quad [*] \quad (V.70)$$

$$Xe(6p[3/2]_2) + Xe(^1S_0) \xrightarrow[Torr^{-1}.s^{-1}]{6,24 \cdot 10^5} Xe(6s'[1/2]_0^\circ) + Xe(^1S_0) \quad [*] \quad (V.71)$$

$$Xe(6p[3/2]_1) + Xe(^1S_0) \xrightarrow[Torr^{-1}.s^{-1}]{3,15 \cdot 10^6} Xe(6p[5/2]_3) + Xe(^1S_0) \quad [*] \quad (V.72)$$

$$Xe(6p[3/2]_1) + Xe(^1S_0) \xrightarrow[Torr^{-1}.s^{-1}]{3,94.10^5} Xe(6p[5/2]_2) + Xe(^1S_0) \quad [*] \quad (V.73)$$

$$Xe(6p[3/2]_1) + Xe(^1S_0) \xrightarrow[Torr^{-1}.s^{-1}]{6,57.10^4} Xe(6p[1/2]_1) + Xe(^1S_0) \quad [*] \quad (V.74)$$

$$Xe(6p[5/2]_3) + Xe(^1S_0) \xrightarrow[Torr^{-1}.s^{-1}]{1,12.10^6} Xe(6p[5/2]_2) + Xe(^1S_0) \quad [*] \quad (V.75)$$

$$Xe(6p[5/2]_3) + Xe(^1S_0) \xrightarrow[Torr^{-1}.s^{-1}]{5,91.10^5} Xe(6p[1/2]_1) + Xe(^1S_0) \quad [*] \quad (V.76)$$

$$Xe(6p[5/2]_3) + Xe(^1S_0) \xrightarrow[Torr^{-1}.s^{-1}]{4,27.10^5} Xe(6s'[1/2]_0^\circ) + Xe(^1S_0) \quad [*] \quad (V.77)$$

$$Xe(6p[5/2]_2) + Xe(^1S_0) \xrightarrow[Torr^{-1}.s^{-1}]{1,22.10^6} Xe(6p[1/2]_1) + Xe(^1S_0) \quad [*] \quad (V.78)$$

$$Xe(6p[5/2]_2) + Xe(^1S_0) \xrightarrow[Torr^{-1}.s^{-1}]{4,93.10^5} Xe(6s[3/2]_1^\circ) + Xe(^1S_0) \quad [*] \quad (V.79)$$

$$Xe(6p[5/2]_2) + Xe(^1S_0) \xrightarrow[Torr^{-1}.s^{-1}]{1,22.10^6} Xe(6s'[1/2]_0^\circ) + Xe(^1S_0) \quad [*] \quad (V.80)$$

$$Xe(6p[1/2]_1) + Xe(^1S_0) \xrightarrow[Torr^{-1}.s^{-1}]{3,29.10^6} Xe(6s'[1/2]_1^\circ) + Xe(^1S_0) \quad [*] \quad (V.81)$$

$$Xe(6p[1/2]_1) + Xe(^1S_0) \xrightarrow[Torr^{-1}.s^{-1}]{1,97.10^6} Xe(6s'[1/2]_0^\circ) + Xe(^1S_0) \quad [*] \quad (V.82)$$

$$Xe(6p[1/2]_1) + Xe(^1S_0) \xrightarrow[Torr^{-1}.s^{-1}]{6,57.10^5} Xe(6s[3/2]_1^\circ) + Xe(^1S_0) \quad [*] \quad (V.83)$$

$$Xe(6p[1/2]_1) + Xe(^1S_0) \xrightarrow[Torr^{-1}.s^{-1}]{6,57.10^5} Xe(6s[3/2]_2^\circ) + Xe(^1S_0) \quad [*] \quad (V.84)$$

[*] : issu de [Alford, 1992].

Les disparition radiative et collisionnelle à deux corps des états $6s'$ a lieu suivant le schéma cinétique suivant :

$$Xe(6s'[1/2]_1^\circ) \xrightarrow{0,1.10^5 s^{-1}} Xe(^1S_0) + h\nu_{UVL} \quad [*] \quad (V.85)$$

$$Xe(6s'[1/2]_1^\circ) + Xe(^1S_0) \xrightarrow[Torr^{-1}.s^{-1}]{8,21.10^5} Xe(6s'[1/2]_0^\circ) + Xe(^1S_0) \quad [**] \quad (V.86)$$

$$Xe(6s'[1/2]_1^\circ) + Xe(^1S_0) \xrightarrow[Torr^{-1}.s^{-1}]{2,98.10^5} Xe(6s[3/2]_1^\circ) + Xe(^1S_0) \quad [**] \quad (V.87)$$

$$Xe(6s'[1/2]_1^\circ) + Xe(^1S_0) \xrightarrow[Torr^{-1}.s^{-1}]{2,98.10^5} Xe(6s[3/2]_2^\circ) + Xe(^1S_0) \quad [**] \quad (V.88)$$

$$Xe(6s'[1/2]_0^\circ) + Xe(^1S_0) \xrightarrow[Torr^{-1}.s^{-1}]{2,98.10^5} Xe(6s[3/2]_2^\circ) + Xe(^1S_0) \quad [**] \quad (V.89)$$

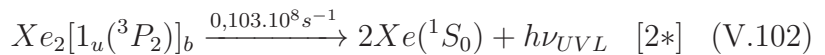
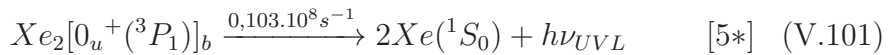
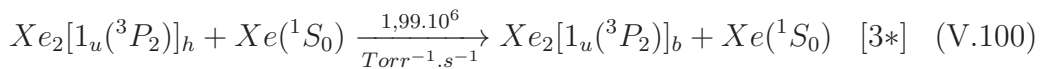
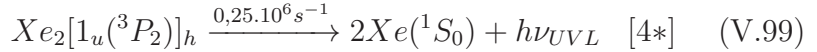
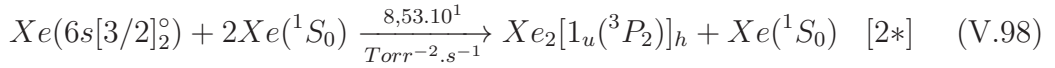
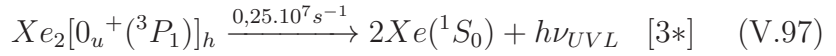
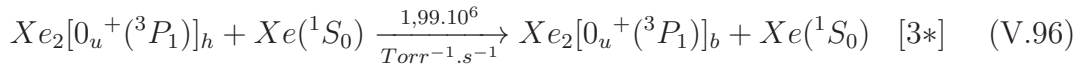
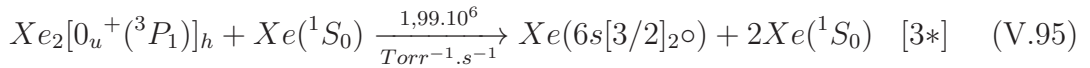
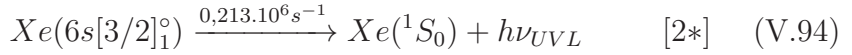
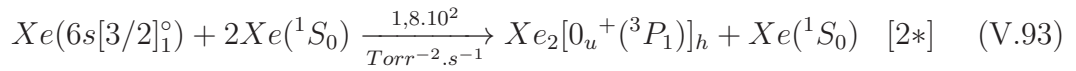
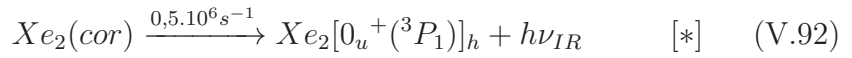
$$Xe(6s'[1/2]_0^\circ) + Xe(^1S_0) \xrightarrow[Torr^{-1}.s^{-1}]{2,96.10^5} Xe(6s[3/1]_2^\circ) + Xe(^1S_0) \quad [**] \quad (V.90)$$

$$Xe(6s'[1/2]_0^\circ) + 2Xe(^1S_0) \xrightarrow[Torr^{-2}.s^{-1}]{8,64.10^{15}} Xe_2(cor) + Xe(^1S_0) \quad [***] \quad (V.91)$$

[*] : issu de [Salamero, 1984] et [**] : issu de [Alford, 1992] et [***] : issu de [Museum

et al., 1994]. L'état $Xe_2(cor)$ serait corrélé à l'état $Xe(6p[1/2]_1)$ ou $Xe(6p[5/2]_2)$ voire même à un état 5d selon [Museum et al., 1994].

Les voies de formation des excimères passent par des états atomiques peuplés par collisions électroniques avec le niveau fondamental ; en effet, par disparition collisionnelle à trois corps, les états énergétiquement les plus bas se dépeuplent pour former les excimères vibrationnellement excités, suivant les réactions :



[*] : nos résultats, constante lente valant environ 2 μs , [2*] : issu de [Ledru, 2005], [3*] : issu de [Bonifield et al., 1980], [4*] issu de [Madej and Stoicheff, 1988] et [5*] : issu de [Keto et al., 1976].

V.1.2.2 Digramme récapitulatif

Afin de mieux visualiser les réactions mises en jeu, les figures V-1 et V-2 sont des représentations très schématiques des voies de désexcitations étudiées.

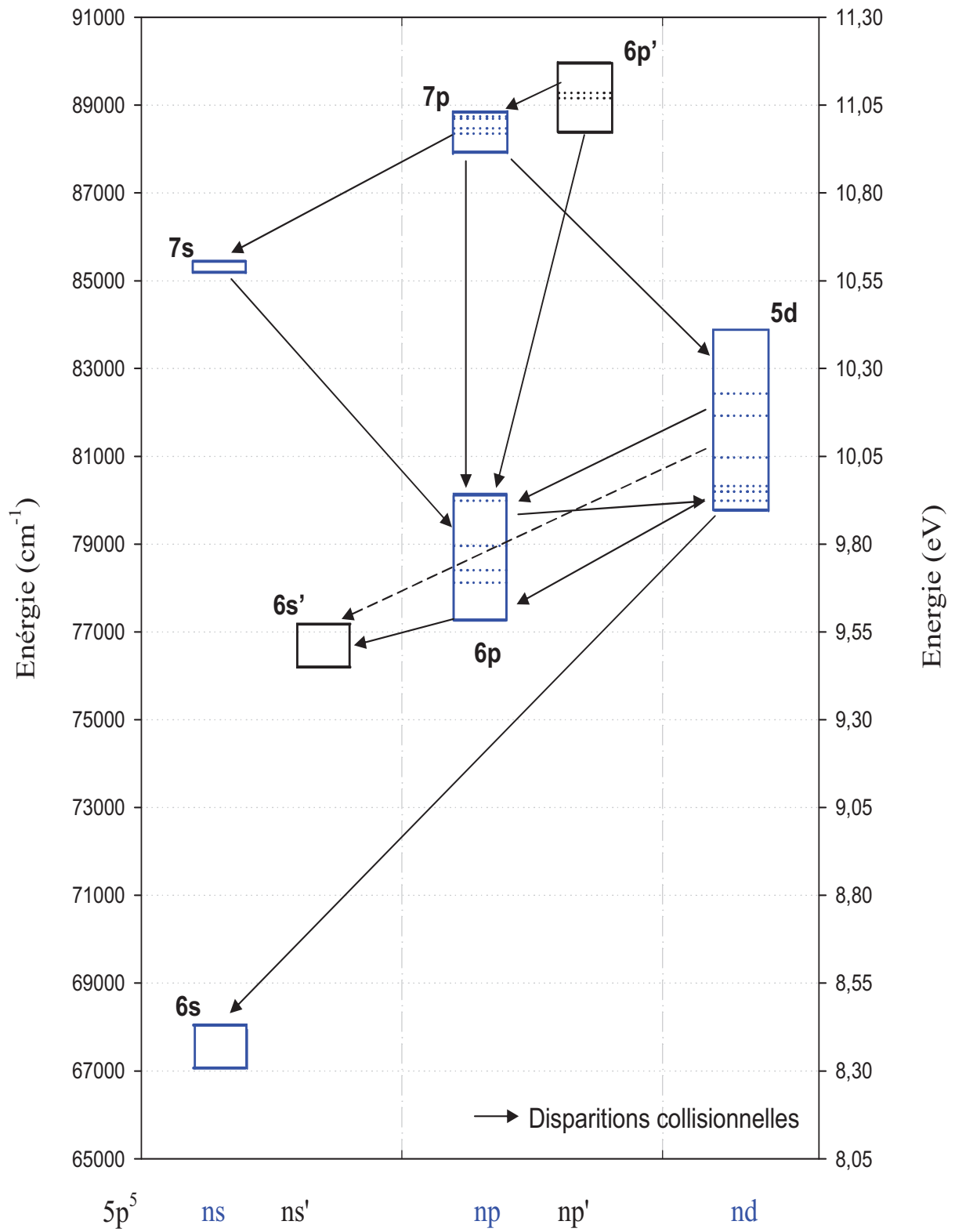


Figure V-1: Schéma cinétique simplifié des disparitions collisionnelles dans le xénon.

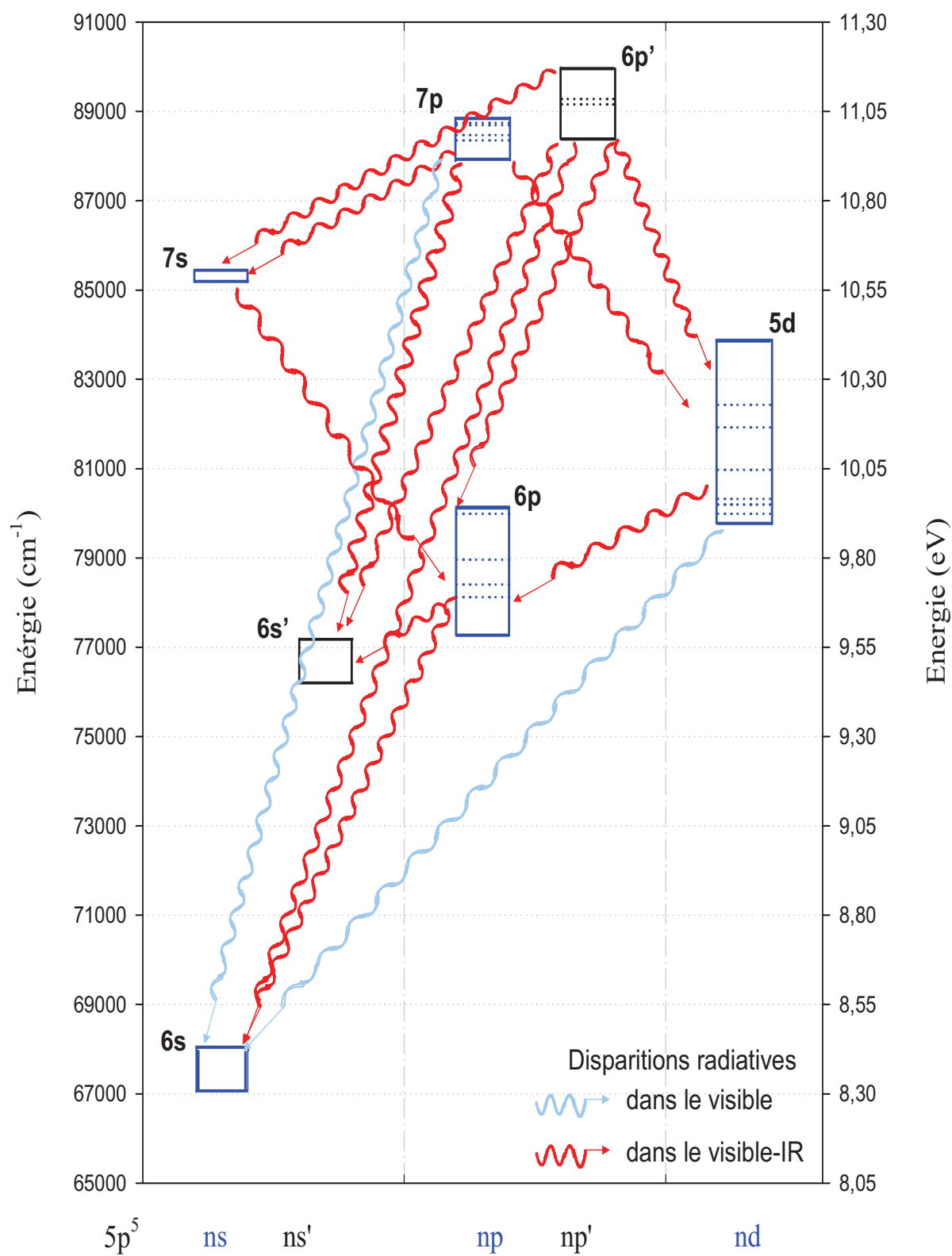


Figure V-2: Schéma cinétique simplifié des disparitions radiatives dans le xénon.

V.1.2.3 Autres données nécessaires en entrée

Dans ce programme, en tant que données d'entrée, nous devons définir différents paramètres :

- Pour chacune des 23 espèces : son nom, sa charge et sa densité initiale
- La liste des 98 réactions ainsi que leur coefficient de réaction
- La valeur du champ électrique réduit et la forme de l'évolution temporelle choisie : dans notre cas, il s'agit d'un champ gaussien, de valeur maximale 75 Td et de largeur à mi-hauteur de 50 ns. Cette valeur, déduite du champ géométrique pour la tension maximale obtenue à 400 Torr, est en bon accord avec celle de [Zvereva and Gerasimov, 2000]
- La pression par l'intermédiaire de la densité de l'état fondamental.

A l'instant initial, les 18 états atomiques et moléculaires excités sont non peuplés. L'état fondamental est quant à lui déjà créé par l'intermédiaire de sa densité, elle-même liée à la pression (par exemple elle vaut $0,988.10^{19} \text{ cm}^{-3}$ à 400 Torr). Les densités de photons et d'électrons sont fixées respectivement à $0,1.10^1 \text{ cm}^{-3}$ et $0,2.10^{13} \text{ cm}^{-3}$ à l'instant $t = 0$. Enfin, pour respecter la neutralité électrique du milieu, nous avons fixé les densités des ions moléculaires $Xe^+(^2P_{3/2}^0)$ et $Xe_2^+(^2P_{3/2}^0)$ à $0,1.10^{13} \text{ cm}^{-3}$.

Les données nécessaires pour les électrons sont les coefficients de transport (vitesse, énergie moyenne, fréquences d'ionisation et d'excitation intervenant dans les équations V.5 à V.19) qui dépendent du champ électrique réduit (E/N où N est la densité de gaz neutre). Ces données sont obtenues par résolution directe [Segur et al., 1986] d'une forme particulière de l'équation de Boltzmann dans l'hypothèse du régime hydrodynamique. Cette condition stipule que l'énergie des électrons gagnée par le champ électrique est égale à celle perdue par collision. Ce calcul nécessite comme donnée d'entrée la connaissance des variations en fonction de l'énergie des sections efficaces d'interaction pour chaque processus et la section efficace de transfert de quantité de mouvement élastique. Le site web LXCat (<http://www.lxcat.laplace.univ-tlse.fr>) en libre accès, regroupe les sections efficaces de collision déterminées par calcul direct ou par déconvolution des valeurs expérimentales des paramètres de transport. Parmi les 7 ensembles de sections efficaces

disponibles pour le xénon [Bordage et al., 2013], nous avons choisi celles déterminées par des calculs théoriques basés sur la méthode DBRD (Dirac B-spline R Matrix) de Zatsarinny et Bartschat [Zatsarinny and Bartschat, 2010]. Ce choix est justifié par l'accès aux sections efficaces individuelles des niveaux qui nous intéressent. La section efficace d'ionisation est celle de Rapp et Englander-Golden [Rapp and Englander-Golden, 1965]. De plus, les valeurs calculées des paramètres de transport (mobilité, coefficients de diffusion transverse et longitudinal, coefficient d'ionisation) sont en bon accord avec les valeurs expérimentales disponibles, sur une très large plage de champ électrique réduit.

La figure suivante V-3 représente la variation, en fonction de l'énergie, de la section efficace d'excitation à partir de l'état fondamental des états 6s, 6s', 6p (somme pour les 6 niveaux), 7p (somme pour les 6 niveaux), 5d (somme pour 8 niveaux), 7s (somme pour 2 niveaux), 6p' (somme pour 4 niveaux) ainsi que la section efficace d'ionisation.

Les calculs quantiques mettent en évidence la structure complexe des sections efficaces au voisinage du seuil. Au delà de 20 eV, la probabilité d'ionisation est la plus prépondérante.

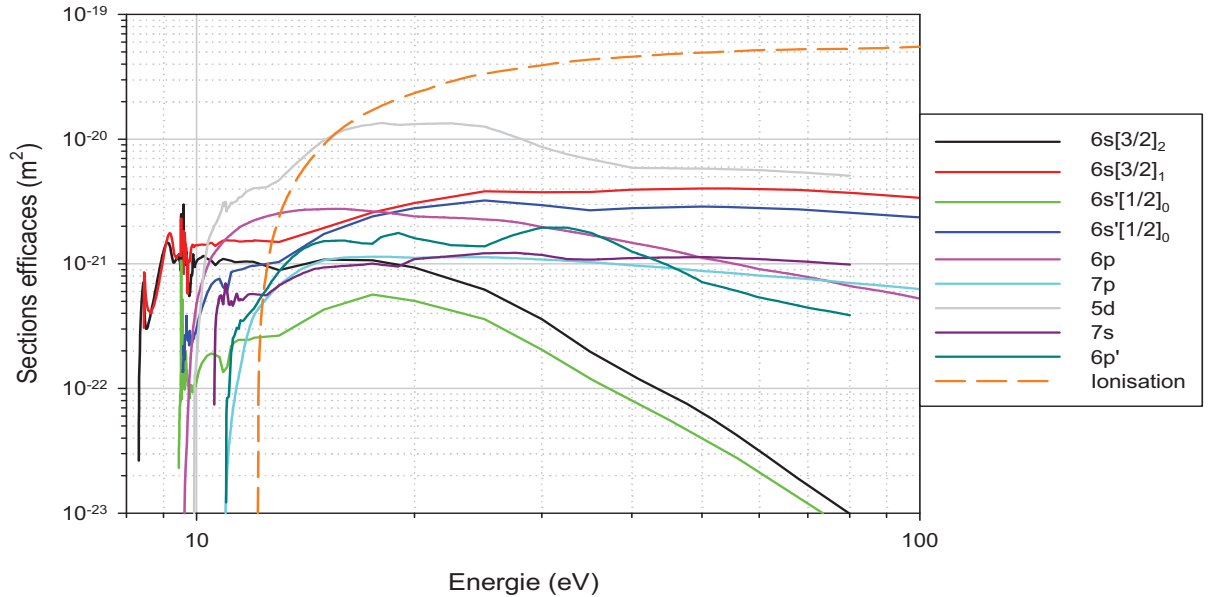


Figure V-3: Variations en fonction de l'énergie électronique incidente des sections efficaces d'excitation des états 6s, 6s', 6p, 7p, 5d, 7s, 6p' et d'ionisation du xénon, calculées par Zatsarinny et Bartschat (issu de LXCat).

Les états $5d$, $6s[3/2]_1^o$ et $6s'[1/2]_0^o$ possèdent des probabilités d'interaction plus élevées que les autres états.

Sur les figures V-4 et V-5, sont représentées, en fonction du champ électrique réduit E/N , les variations des fréquences d'excitation pour les niveaux les plus bas ($6s$ et $6s'$) et ceux des états $6p$, $7p$, $7s$, $5d$ et $6p'$ correspondant à la résolution de l'équation de Boltzmann, auxquelles est ajoutée la fréquence d'ionisation (équ. V.19). Pour des valeurs de E/N inférieures à 100 Td, c'est l'excitation des 2 niveaux les plus bas qui domine. Au-delà de 100 Td, le coefficient d'ionisation est le plus élevé, suivi par le coefficient d'excitation des états $5d$, ce qui reflète les variations des grandeurs microscopiques que sont les sections efficaces.

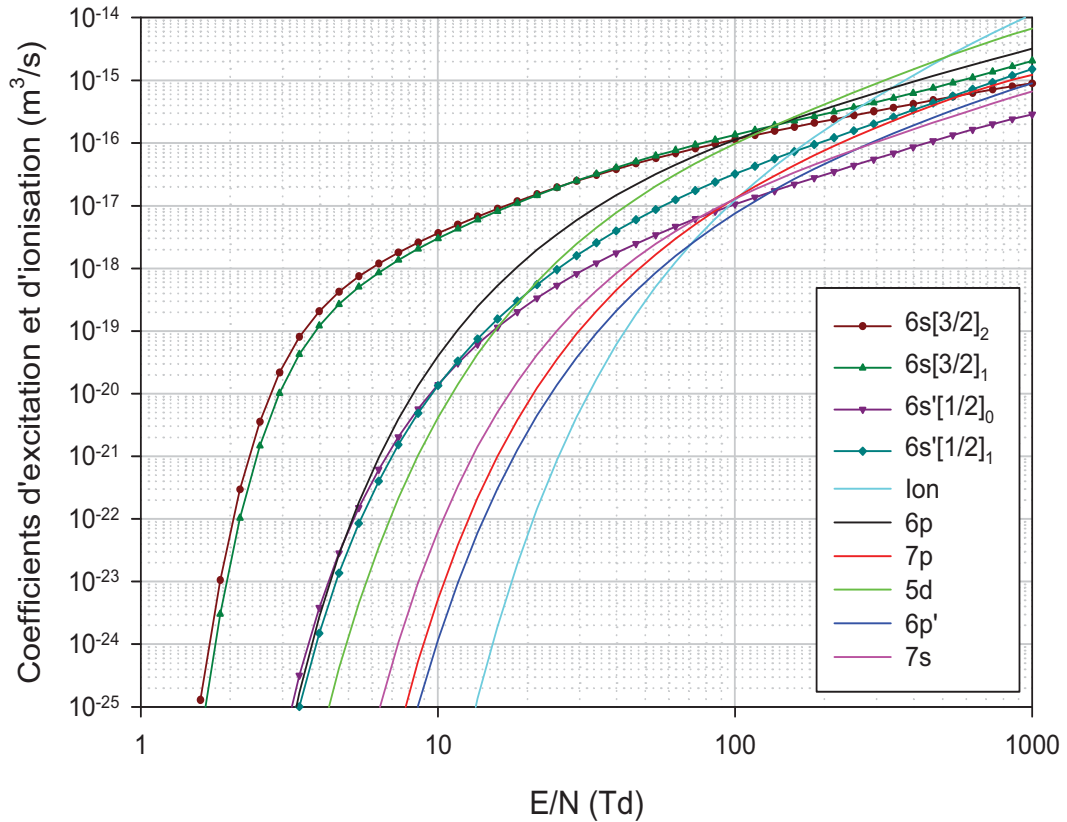


Figure V-4: Variations en fonction du champ électrique réduit des fréquences d'excitation et d'ionisation du xénon, calculées par résolution de l'équation de Boltzmann.

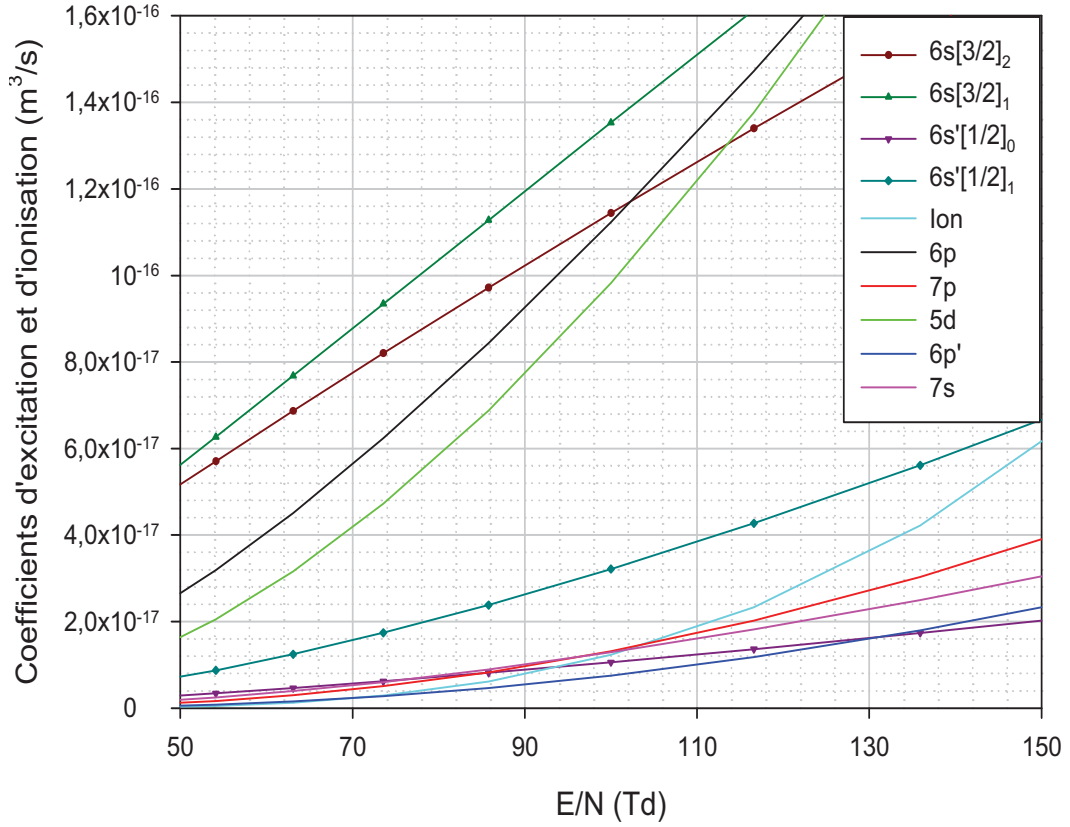


Figure V-5: Agrandissement de la figure V-4 (échelle linéaire).

La figure V-6 montre la variation de la fréquence d'excitation des 6 niveaux 6p de l'atome de xénon à partir de l'état fondamental (eq. V.9 à V.14) ainsi que la fréquence totale d'excitation de ces 6 niveaux. Sur une large plage de champ électrique réduit (entre 15 et 150 Td), c'est l'excitation du niveau $Xe(6p[5/2]_3)$ qui est la plus importante. En dessous de 15 Td, le niveau le plus bas ($Xe(6p[1/2]_1)$) est excité préférentiellement et au-delà de 150 Td, le niveau le plus élevé ($Xe(6p[1/2]_0)$) est très légèrement majoritaire.

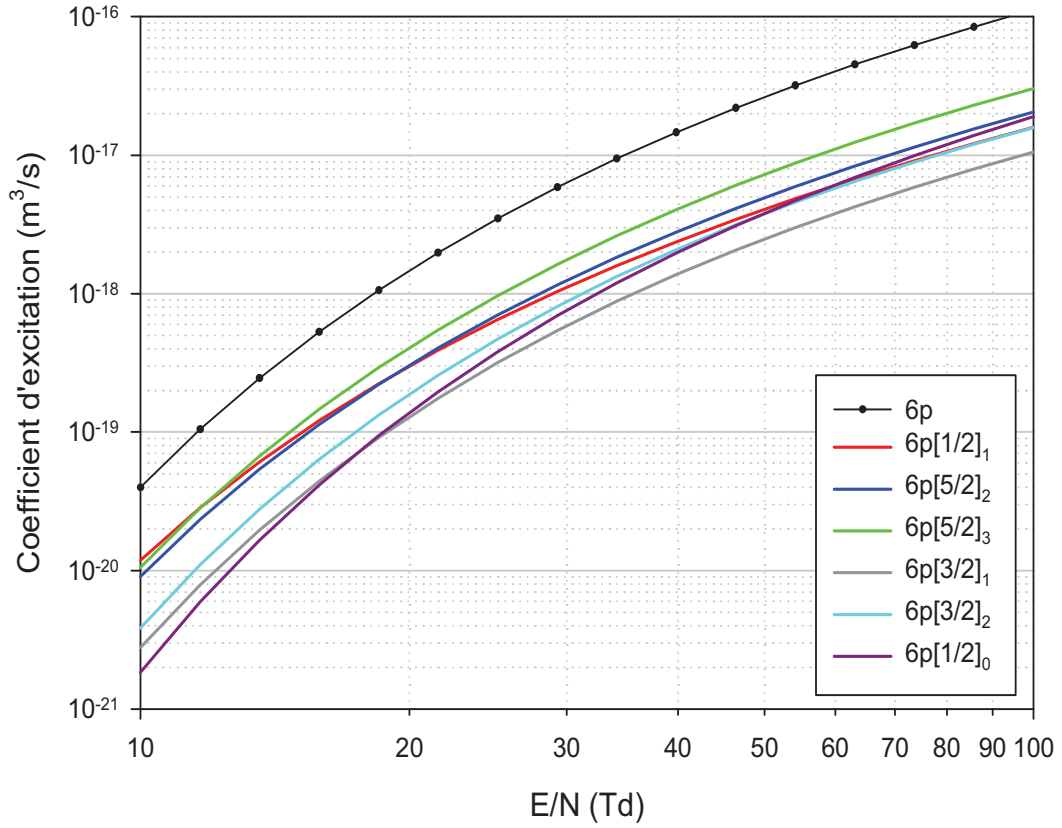


Figure V-6: Variations en fonction du champ électrique réduit des fréquences d'excitation des niveaux 6p du xénon, calculées par résolution de l'équation de Boltzmann.

Plus particulièrement, la figure V-7 permet de mieux apprécier la création des états 6p à partir de l'état fondamental. Elle représente le pourcentage d'excitation de chaque état 6p en fonction du champ électrique réduit (E/N). Nous constatons que pour un champ électrique réduit d'environ 80 Td, l'état $Xe(6p[5/2]_3)$ est créé en majorité ($\simeq 35\%$). Les états $Xe(6p[1/2]_0)$, $Xe(6p[3/2]_2)$, $Xe(6p[5/2]_2)$ et $Xe(6p[1/2]_1)$ sont, quant à eux, formés dans des proportions équivalentes ($\simeq 15\%$). L'état $Xe(6p[3/2]_1)$ est beaucoup moins présent ($\simeq 5\%$).

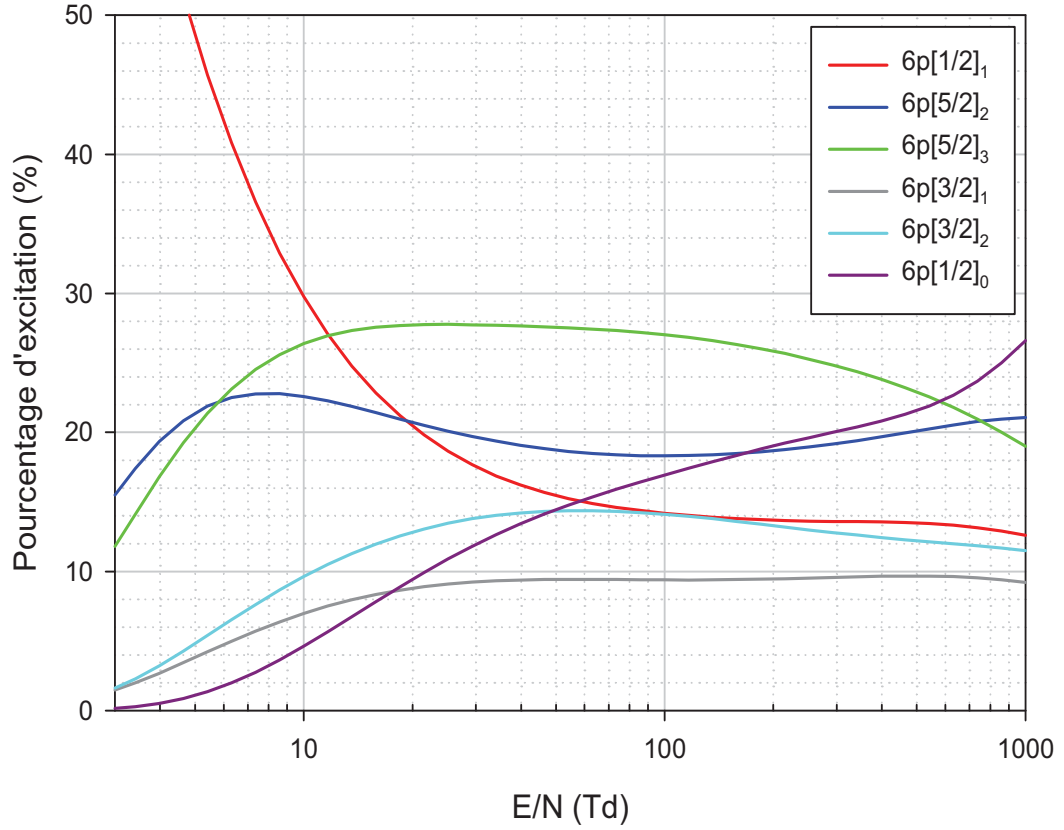


Figure V-7: Variations en fonction du champ électrique réduit des pourcentages des fréquences d'excitation des niveaux 6p du xénon, calculées par résolution de l'équation de Boltzmann.

L'énergie moyenne des électrons est directement liée à la température électronique. Cette information est nécessaire pour déterminer les coefficients de réaction (équ. V.1) entre électrons et particules lourdes.

Entre 0,1 et 1000 Td, l'énergie moyenne électronique varie entre 0,8 et 10 eV (figure : V-8). Le changement de pente dans ses variations, vers 4 Td, est dû à l'impact des processus inélastiques.

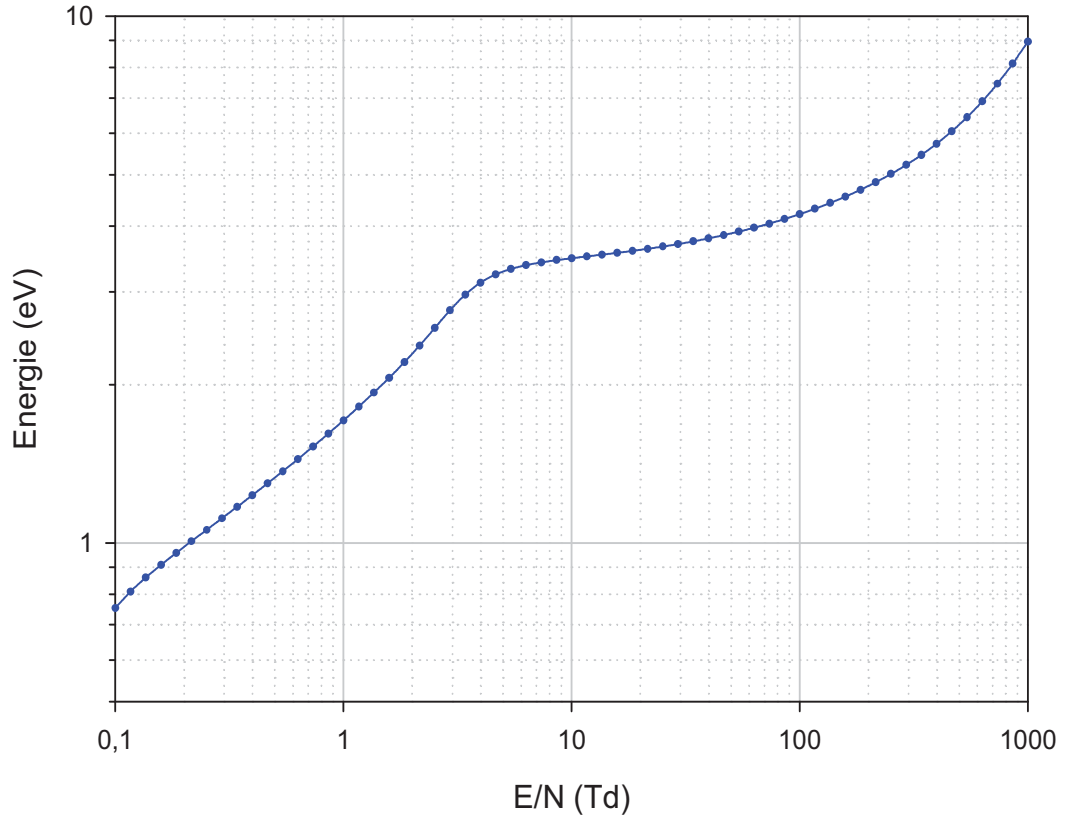


Figure V-8: Variations en fonction du champ électrique réduit de de l'énergie moyenne, calculée par résolution de l'équation de Boltzmann.

V.1.3 Paramètres en sortie

Les données en sortie du code 0-D utilisé sont l'évolution temporelle de la concentration des espèces ainsi que le poids relatif de chaque réaction chimique. De plus, nous obtenons les variations au cours du temps des intensités du rayonnement émis.

Le modèle ainsi que les paramètres d'entrées étant définis, nous allons procéder à une phase de validation de façon à pouvoir vérifier la cohérence des résultats de modélisation avec ceux obtenus expérimentalement.

V.2 Phase de validation : excitation sélective des états $6p[1/2]_0$ et $6p[3/2]_2$

Nous considérons un schéma cinétique simplifié avec seulement les 6 niveaux $6p$, les 2 niveaux $6s$, les 2 niveaux $6s'$, les 4 états moléculaires ainsi que le Xe fondamental.

Le nombre de réactions se limite alors à 49 ; nous supposons en plus que l'état choisi ($6p[1/2]_0$ ou $6p[3/2]_2$) est déjà peuplé (1000 fois moins que le niveau fondamental).

Nous avons travaillé sur une large gamme de pressions (entre 20 et 760 Torr), mais ne présenterons que quelques une d'entre elles tout au long de ce chapitre.

V.2.1 Étude temporelle des émissions

Dans ce paragraphe, nous exciterons l'un après l'autre les états $6p[1/2]_0$ et $6p[3/2]_2$; finalement nous nous retrouvons dans le cas d'une excitation sélective de ces états. Nous observerons les phénomènes liés à leur désexcitation et les comparerons aux expérimentations menées par excitation TALIF (laser pulsé) dans le paragraphe IV.2.

Les figures V-9 et V-10 sont obtenues à la suite de l'excitation de l'état $6p[1/2]_0$ et de l'observation des émissions respectivement à 172 nm (2^{nd} continuum à 400 Torr) et 152 nm (1^{er} continuum à 20 Torr).

Il est rassurant de constater que les résultats expérimentaux (en bleu) et ceux obtenus par modélisation (en rouge) concordent plutôt bien.

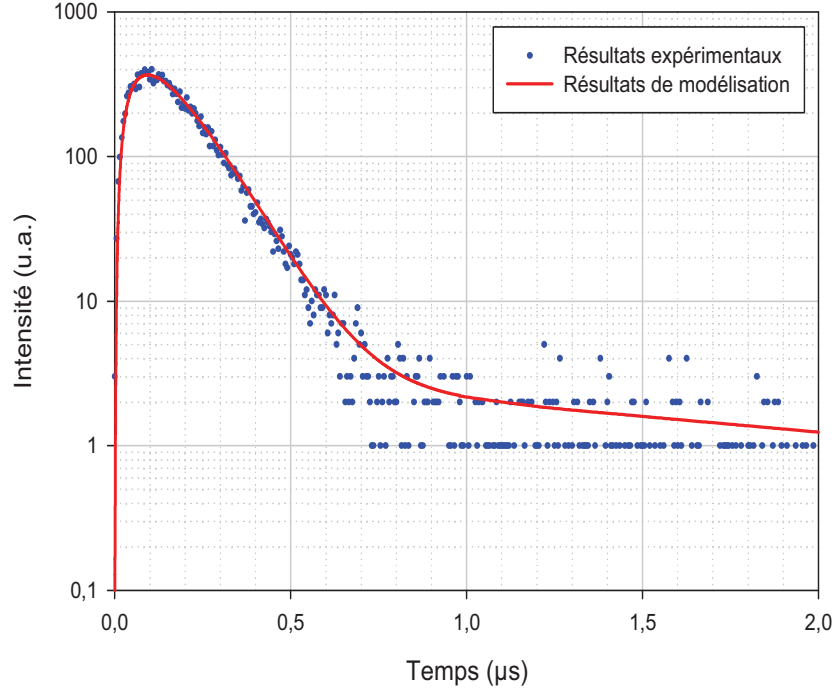


Figure V-9: Excitation de l'état $6p[1/2]_0$ du xénon, visualisation du 2^{nd} continuum (172 nm), $P = 400$ Torr.

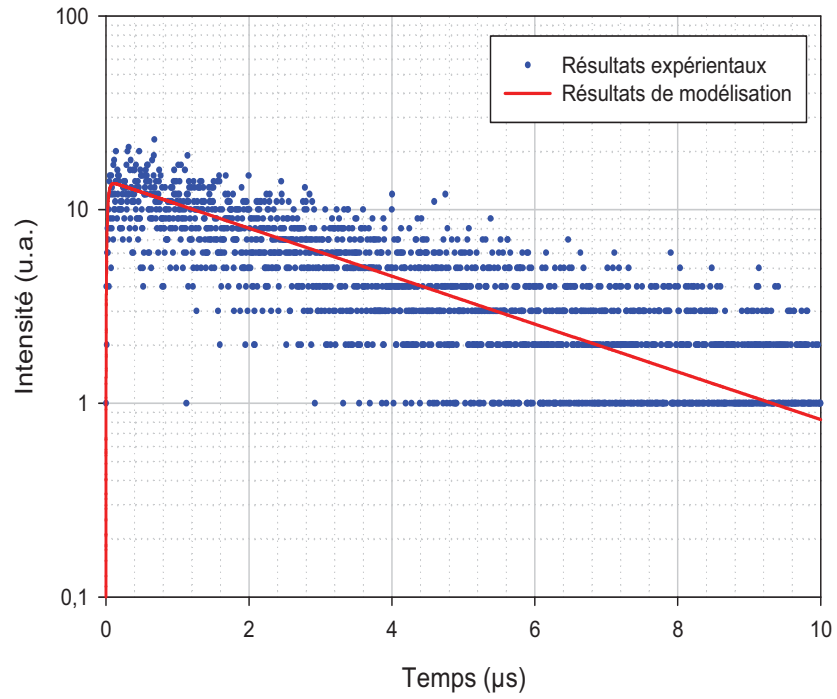


Figure V-10: Excitation de l'état $6p[1/2]_0$ du xénon, visualisation du 1^{er} continuum (152 nm), $P = 20$ Torr.

De la même façon, les figures V-11 et V-12 sont obtenues après modélisation de l'excitation de l'état $6p[3/2]_2$. De la même façon nous travaillerons sur les émissions à 172 nm et 152 nm et comparerons les résultats de la modélisation à ceux de l'expérimentation.

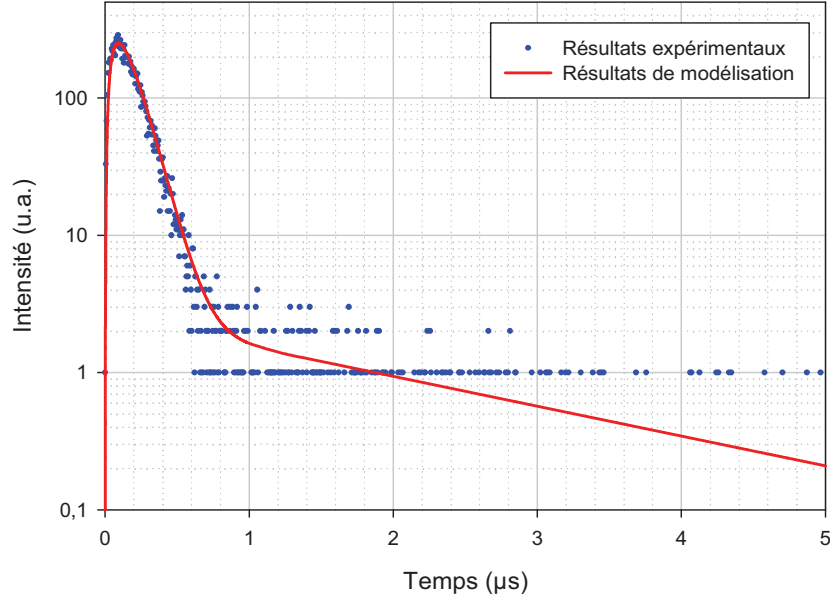


Figure V-11: Excitation de l'état $6p[3/2]_2$ du xénon, visualisation du 2^{nd} continuum (172 nm), $P = 400$ Torr.

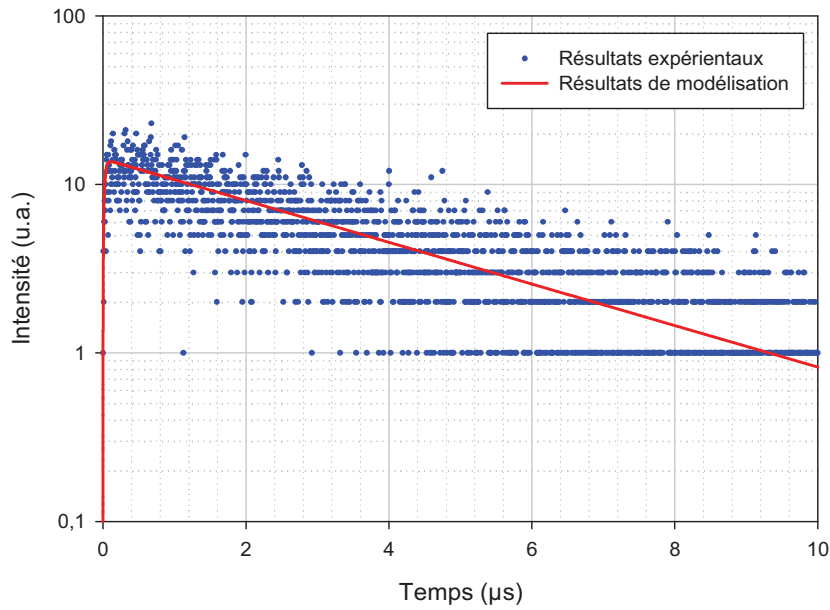


Figure V-12: Excitation de l'état $6p[3/2]_2$ du xénon, visualisation du 1^{er} continuum (152 nm), $P = 20$ Torr.

Là encore, modélisation et expérimentation concordent bien.

V.2.2 Étude temporelle des densités d'espèces

Dans ce paragraphe, nous nous concentrons sur l'évolution temporelle des densités des espèces après excitation de l'état $6p[1/2]_0$ (figure V-13) et de l'état $6p[3/2]_2$ (figure V-14).

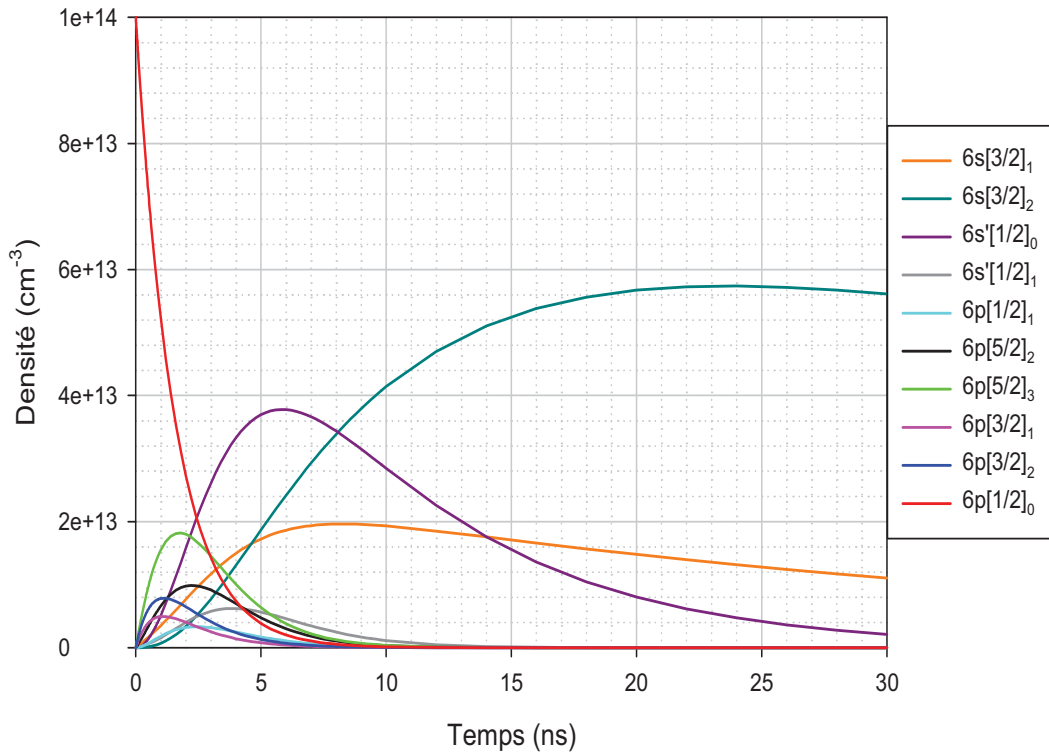


Figure V-13: Évolution des densités d'espèces présentes après excitation de l'état $6p[1/2]_0$ à 400 Torr.

Dans le cas de l'excitation de l'état $6p[1/2]_0$, nous observons un transfert de cet état vers les états $6p$ d'énergie inférieure et notamment vers l'état $6p[5/2]_3$, comme nous l'avons remarqué expérimentalement dans le paragraphe IV.1.3. Vers 5 ns, l'état majoritairement présent est l'état $6s'[1/2]_0$. Au delà de 20 ns, seuls les états $6s[3/2]_2$ (essentiellement), $6s[3/2]_1$ et $6s'[1/2]_0$ apparaissent.

Lorsque l'état $6p[3/2]_2$ est excité, le transfert a lieu sur les états $6p[5/2]_3$, $6p[5/2]_2$ et $6p[3/2]_1$, ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux obtenus dans le para-

graphe IV.1.3.2. Puis vers 4 ns, l'espèce majoritairement présente est l'état $6s'[1/2]_0$, bien que l'état $6s'[1/2]_1$ soit également créé. Enfin, au delà de 7 ns, les états $6s[3/2]_2$ (essentiellement) et $6s[1/2]_0$ prédominent.

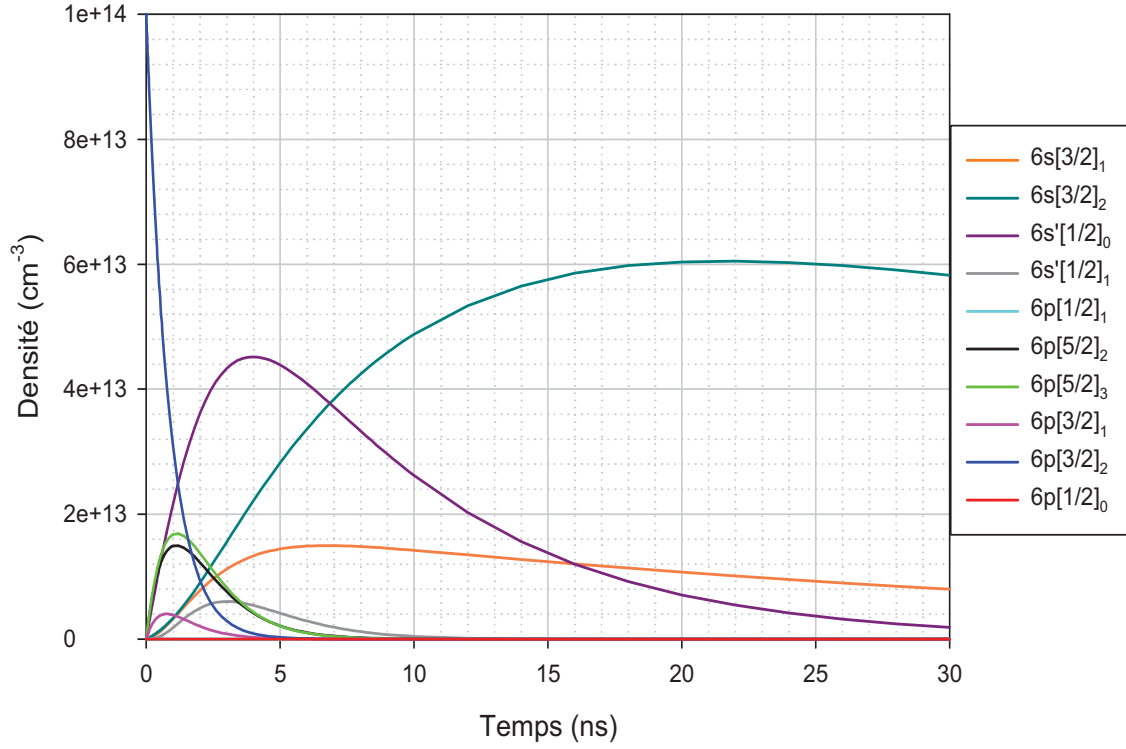


Figure V-14: Évolution des densités d'espèces présentes après excitation de l'état $6p[3/2]_2$ à 400 Torr.

L'ensemble de ces résultats est rassurant puisque la modélisation et l'expérimentation donnent des bilans de désexcitation similaires.

Ainsi, nous avons pu valider notre modèle cinétique puisque les résultats de modélisation sont en accord avec ceux obtenus lors des expérimentations réalisées par excitation sélective. Désormais nous pouvons modéliser une DBD afin de visualiser les phénomènes de désexcitation.

V.3 Modélisation des DBD

Le but de cette modélisation est d'apprécier les espèces excitées pendant la décharge et les phénomènes de désexcitation. Nous souhaitons aussi valider l'hypothèse d'une excitation indirecte des états 6s par l'intermédiaire d'états d'énergie supérieure.

Dans un premier temps nous travaillerons dans l'UVL afin de valider le modèle au sein de la DBD, avant de nous tourner vers le visible-IR puisqu'il s'agit des émissions qui nous posaient problème tout au long des études présentées dans les chapitres 3 et 4.

V.3.1 Étude dans l'UVL

La figure V-15 montre les résultats d'une modélisation de la DBD ; il s'agit d'une simulation de l'excitation à la fois des états 6s, 6s', 6p, 7s, 7p, 6p' et 5d, avec le schéma cinétique complet, présenté dans le paragraphe V.1.2.1.

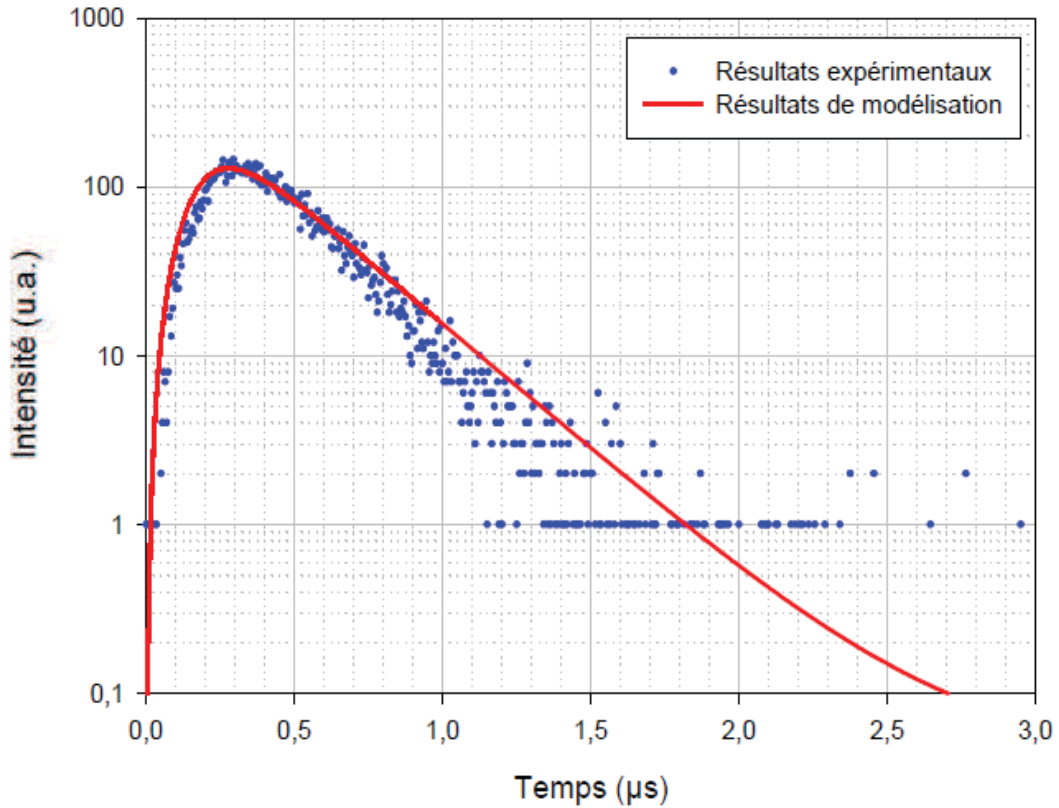


Figure V-15: Modélisation d'une DBD dans le xénon, émission du 2nd continuum (172 nm), P = 300 Torr.

Dans le cas présent, nous comparons les résultats de la modélisation à une expérience menée dans la DBD, à 300 Torr et pour une longueur d'émission située à 172 nm (visualisation du 2nd continuum).

Dans l'UVL, modélisation et expérience concordent même si nous observons une légère surestimation des calculs. Ce décalage pourrait être expliqué par des phénomènes d'ionisation dans le cas de notre manipulation.

V.3.2 Étude dans le visible-IR

Dans ce paragraphe, nous travaillons dans le visible-IR et plus particulièrement à 828 nm. Cette étude est déterminante puisque, aussi bien dans les travaux menés en DBD que ceux réalisés par excitation sélective, nous n'avons pu analyser de manière satisfaisante nos résultats. En effet, nous avons observé que les phénomènes d'excitation et de désexcitation dans le visible-IR sont très rapides, ce qui compliquait très sérieusement les exploitations des déclins de luminescence.

La figure V-16 montre la superposition de l'évolution temporelle du champ électrique réduit et de l'émission visible-IR à 828 nm.

Nous constatons, comme lors des études menées en DBD où courant et désexcitation des états 6p évoluent de manière similaire, que la désexcitation des états 6p suit la variation du champ électrique réduit. De la même façon que lors de l'analyse réalisée par excitation sélective, les phénomènes de création et de désexcitation des états 6p sont très rapides, ce qui conforte notre hypothèse (selon laquelle les états 6p puissent être à l'origine des émissions UVL) ainsi que nos résultats expérimentaux. De plus, nous constatons que les émissions dans le visible-IR ont la même forme que le champ réduit mais avec un décalage de 50 ns.

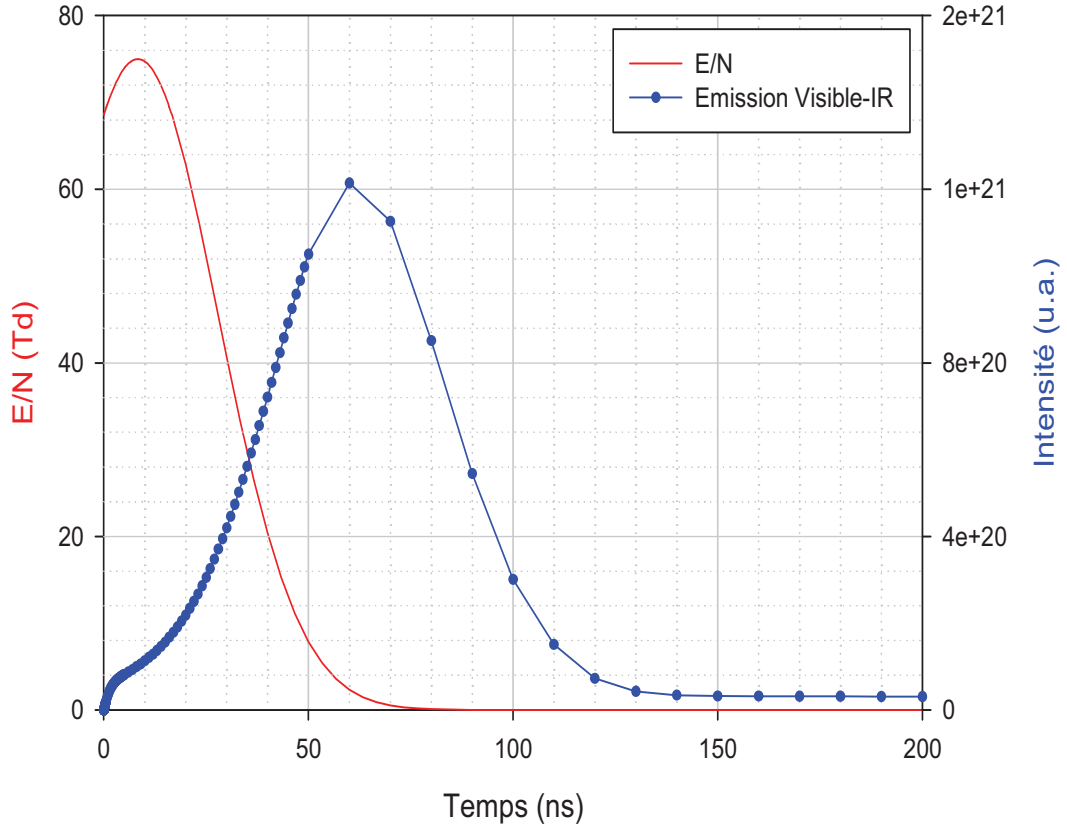


Figure V-16: Modélisation d'une DBD dans le xénon, émission à 828 nm, $P = 300$ Torr.

V.3.3 Comparaison des émissions UVL, visible et visible-IR

La figure V-17 montre l'évolution temporelle des émissions UVL (issues des états $6s$ et $6s'$), visible (issues des états $7p$ et $6p'$) et visible-IR (issues des états $6p$) après modélisation de la DBD.

L'excitation et la désexcitation des états émettant dans le visible et le visible-IR sont extrêmement rapides. De plus, ces phénomènes ont lieu tout le long de la phase d'excitation des états émettant dans l'UVL, ce qui est en accord avec les travaux de [Carman and Mildren, 2003]. Aussi, nous constatons que les émissions sont plus importantes (100 fois plus intenses) dans le cas du visible-IR par rapport au visible, il y aurait donc plus d'états émettant dans le visible-IR que dans le visible.

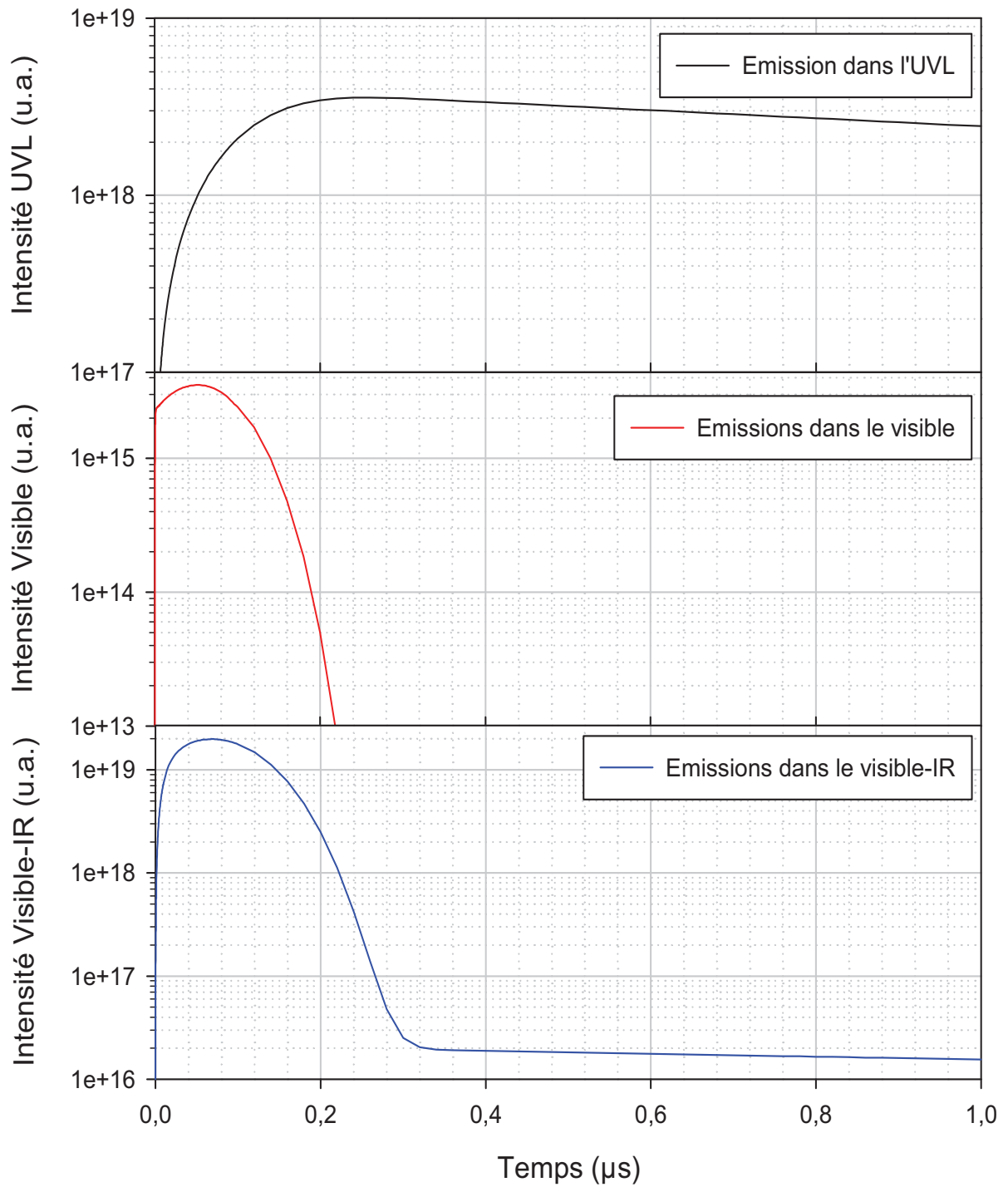


Figure V-17: Modélisation d'une DBD dans le xénon, comparaison des émissions UVL, visible et visible-IR à 300 Torr.

Les états responsables des émissions visibles (états 7p et 6p' essentiellement) et visibles-IR (états 6p) seraient donc à l'origine des émissions UVL. Dans la DBD, les

états 6s seraient donc bien créés de façon indirecte, par désexcitation des états d'énergie supérieure. Toute la difficulté réside toujours dans la détermination des états précurseurs des états 6s. C'est ce que nous cherchons à comprendre dans le paragraphe suivant.

V.3.4 Évolution temporelle des densités d'espèces

La figure V-18 représente les évolutions temporelles des différentes densités présentes après modélisation d'une DBD dans le xénon.

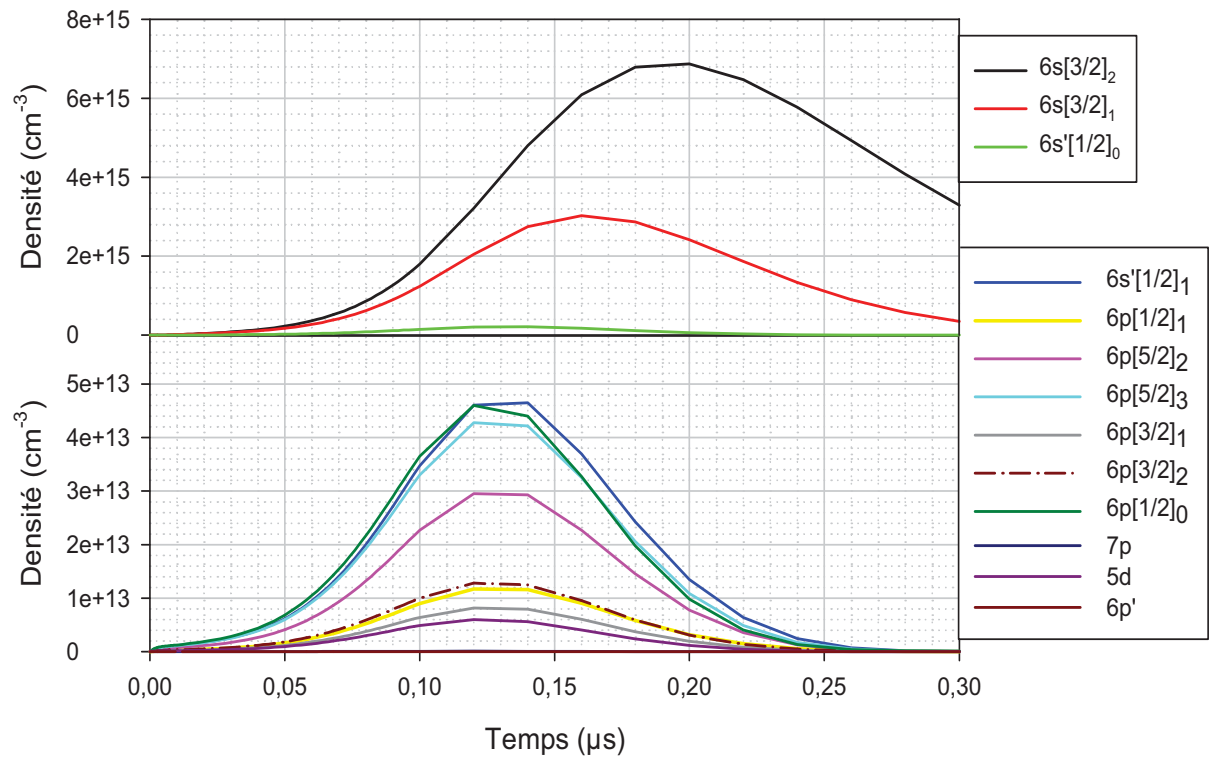


Figure V-18: Évolution temporelle des densités après modélisation d'une DBD dans le xénon, $P = 300$ Torr.

D'après cette figure, comme dans les travaux de [Carman and Mildren, 2003], il semblerait que, dans un premier temps, les états $6s'[1/2]_1$, $6p[1/2]_0$, $6p[5/2]_3$ et $6p[5/2]_2$ soient essentiellement créés, bien que les autres états 6p soient eux aussi formés mais dans une proportion moindre. Concernant les états d'énergie supérieure ($6p'$, $7p$ et $5d$), ils seraient moins excités, bien que les états 5d le soient davantage que les deux autres paquets de niveaux.

Dans un second temps (au delà de 150 ns), les états $6s'[1/2]_0$ (minoritairement), $6s[3/2]_1$ et $6s[3/2]_2$ (essentiellement) seraient formés par désexcitation des états $6p$, $6p'$, $5d$, et $7s$. Au delà de 250 ns, seuls les états $6[3/2]_2$ et $6s[3/2]_0$ sont présents au sein de cette DBD modélisée.

V.3.5 Évolution des densités d'espèces avec la pression

La figure V-19 représente l'évolution des émissions dans le visible-IR, en fonction de la pression.

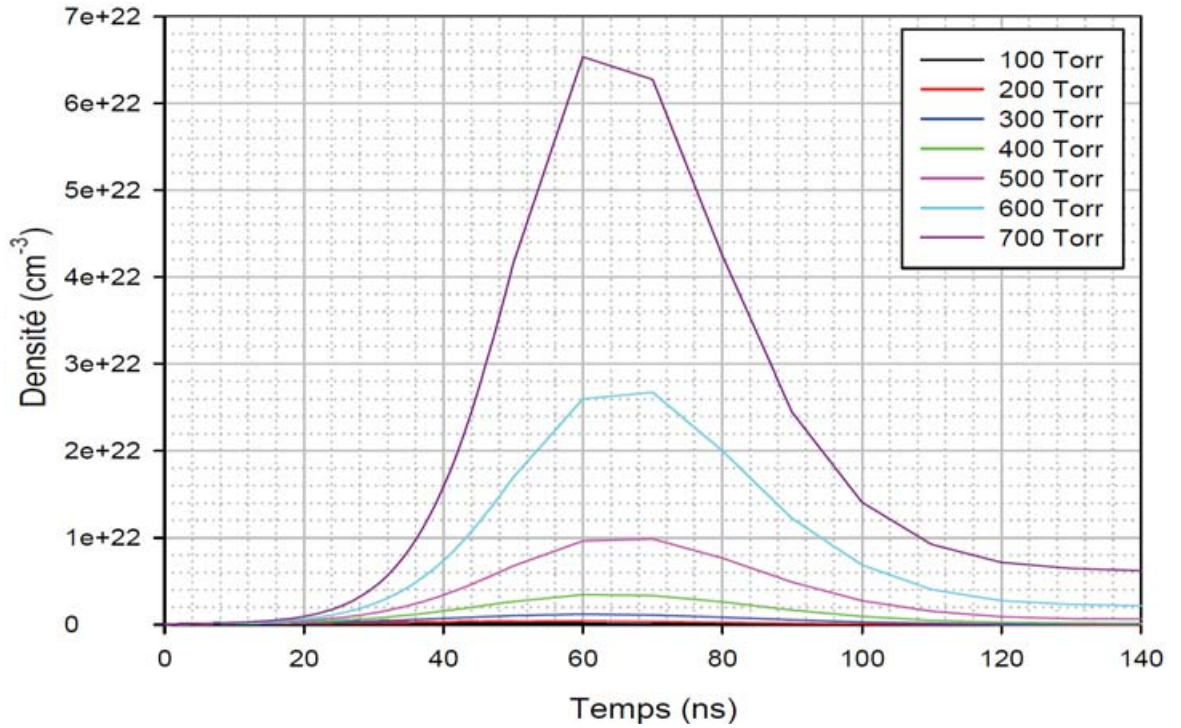


Figure V-19: Évolution en fonction de la pression des densités d'espèces du visible-IR après modélisation d'une DBD dans le xénon.

Nous constatons, comme dans nos travaux expérimentaux que plus la pression est grande, plus les émissions dans le visible-IR sont intenses.

Grâce à la modélisation, outil de diagnostic propre et adapté, nous avons pu mettre en exergue le rôle des états d'énergie supérieure dans la création des états $6s$. Les états

6s', 6p, 5d, 7s et 7p seraient donc bien des états précurseurs des états 6s, ce qui est en accord avec l'ensemble de nos travaux réalisés par excitation sélective et par DBD. De plus, même si le modèle n'est qu'une ébauche, il donne des résultats satisfaisants ; il demande évidemment à être amélioré en prenant en compte différents phénomènes supplémentaires.

Conclusions et perspectives

Ce travail a été consacré à l'analyse de la phase initiale d'excitation des décharges à barrières diélectriques dans le xénon, dans le but d'optimiser, à long terme, le rayonnement UVL. Pour ce faire, nous avons eu recours à une caractérisation électrique, à l'analyse spectroscopique puis cinétique de la luminescence dans le xénon pur. Devant les difficultés d'exploitation des résultats, nous avons choisi un autre moyen de diagnostic présent au sein de l'équipe : l'excitation sélective multi-photonique par laser pulsé. Par la suite nous avons confronté l'ensemble de nos résultats expérimentaux à ceux obtenus après modélisation 0-D d'une DBD. Le but de ces travaux était de compléter le schéma cinétique proposé par [Merbahi, 2004] et [Ledru, 2005] au sujet des voies de désexcitation des états d'énergie supérieure à celle des états 6s du xénon.

Les analyses électrique et paramétrique de la décharge, réalisées dans un premier temps dans la DBD, nous ont permis de vérifier que les modifications apportées sur le banc d'expérimentation n'affectaient pas les résultats puisque ceux-ci restent en accord avec les travaux de [Merbahi, 2004]. Par la suite, l'étude spectroscopique de la DBD a servi à faire le bilan des nombreuses émissions présentes dans l'UVL, le visible et le visible-IR. Nous nous sommes rendus compte que les émissions les plus intenses, au sein de la DBD, sont dans le domaine du visible-IR et essentiellement issues des états 6p et 6p'. La spectroscopie en intensité absolue a permis quant à elle, de calculer la densité de population des états $6p[3/2]_2$, $6p[5/2]_3$ et $6p[5/2]_2$. Afin de continuer l'analyse de la luminescence, il convenait de définir précisément les différentes cinétiques radiatives qui conditionnent le rayonnement du plasma. Pour cela nous avons tenté d'estimer les différentes constantes de réaction des états 6p, 6p', 7s et 7p. Devant la rapidité des phénomènes de désexcitation de ces états (environ 50 ns) par rapport à la phase d'excitation de la DBD, il ne nous a pas été possible de définir précisément ces valeurs. Nous n'avons pu qu'observer qualitativement la création et la disparition de ces états.

Face à ce dilemme et dans le but de mesurer précisément ces constantes de désexcitation, nous avons choisi de réaliser une étude spectroscopique et cinétique complète après excitation sélective multi-photonique des états $6p[1/2]_0$, $6p[3/2]_2$ et d'énergie supérieure (notamment l'état $6p'[3/2]_2$). L'évolution des émissions observées à 152 et 172 nm en fonction de la pression lors de l'excitation des états 6p est la

même que dans le cas de l'excitation des états 6s [Ledru, 2005]. Plus précisément les résultats spectroscopiques que nous avons obtenus dans l'UVL évoluent de la même façon que lors de l'étude analogue menée après excitation sélective de l'état métastable $6s[3/2]_2^\circ$ par [Ledru, 2005]. L'étude spectroscopique des émissions du visible-IR des états 6p peuplés sélectivement montre que si ces états se désexcitent radiativement sur les états 6s, d'autres voies de déclin existent. En effet, les états $6p[1/2]_0$ et $6p[3/2]_2$ peuplent des états 6p d'énergie inférieure. Le schéma cinétique de désexcitation des 6p est donc relativement complexe puisque des états moléculaires intermédiaires, [Böwering et al., 1986a], entrent en jeu. Ces processus de désexcitation collisionnelle ont lieu aux croisements des courbes de potentiels comme le montre les trois figures données en annexes, entraînant par la suite la création d'états 6p d'énergie inférieure à celle des états excités initialement voire même des états 6s'. Les résultats de l'analyse temporelle des déclins de luminescence après excitation des états $6p[1/2]_0$ et $6p[3/2]_2$ sont récapitulés dans le tableau V-1 pour l'UVL. Les déclins ont pu être modélisés par l'intermédiaire de quatre termes exponentiels.

Excitation des états	Réactions
$6p[1/2]_0/6p[3/2]_2$	mise en jeu
$k_{14} = 0,5.10^6 \text{ s}^{-1}$	$Xe(6s[3/2]_1^\circ) \xrightarrow{k_{14}} Xe(^1S_0) + h\nu_{147nm}$
$k_{34} > 150 \text{ Torr}^{-2}.\text{s}^{-1}$	$Xe(6s[3/2]_1^\circ) + 2Xe(^1S_0) \xrightarrow{k_{34}.P_{Xe}^2} Xe_2[0_u^+(^3P_1)]_h + Xe(^1S_0)$
$k_{33} = (103 \pm 10) \text{ Torr}^{-2}.\text{s}^{-1}$ et $(108 \pm 11) \text{ Torr}^{-2}.\text{s}^{-1}$	$Xe(6s[3/2]_2^\circ) + 2Xe(^1S_0) \xrightarrow{k_{33}.P_{Xe}^2} Xe_2[1_u(^3P_2)]_h + Xe(^1S_0)$
$k_{12} = (10, 50 \pm 0, 24).10^6 \text{ s}^{-1}$ et $(10, 60 \pm 0, 20).10^6 \text{ s}^{-1}$	$Xe_2[1_u(^3P_2)]_b \xrightarrow{k_{12}} Xe_2(0_g^+) + h\nu_{172nm}$
$k_{11} = (6, 79 \pm 0, 26).10^5 \text{ s}^{-1}$ et $(5, 59 \pm 0, 34).10^5 \text{ s}^{-1}$	Peuplement de l'état $6s'[1/2]_1^\circ$ [Salamero, 1984] ou $6p[1/2]_0 \rightarrow 5d[1/2]_{1^\circ} \rightarrow 6p[3/2]_2$ [Allen et al., 1969] ou Présence de l'état $5d[5/2]_3^\circ$ [Saissac, 1991] ou Transfert $5d \rightarrow 6s$ et $6s'$ [Spiegelmann and Gadea, 1984] ou État moléculaire corrélé au $6p[1/2]_0$ [Museum et al., 1994]

Tableau V-1: Récapitulatif des résultats de l'analyse cinétique après excitation laser des états $6p[1/2]_0$ et $6p[3/2]_2$ dans l'UVL.

Concernant l'étude visible-IR des émissions issues de l'excitation des états $6p[1/2]_0$ et $6p[3/2]_2$, nous n'avons pu exploiter qu'un seul terme exponentiel dont les valeurs des constantes de réaction sont données dans le tableau V-2. Du fait de la désexcitation très rapide de ces états, et de l'exploitation d'un seul terme exponentiel, nous n'avons pu attribuer précisément les constantes obtenues.

Excitation de l'état $6p[1/2]_0$		Excitation de l'état $6p[3/2]_2$	
k_1	22.10^6 s^{-1}	k'_1	26.10^6 s^{-1}
k_2	$4.10^6 \text{ Torr}^{-1}.\text{s}^{-1}$	k'_2	$5.10^6 \text{ Torr}^{-1}.\text{s}^{-1}$

Tableau V-2: Récapitulatif des résultats de l'analyse cinétique après excitation laser des états $6p[1/2]_0$ et $6p[3/2]_2$ dans le visible-IR.

Il ressort de l'étude spectroscopique, après excitation de l'état $6p'[3/2]_2$, que cet état est précurseur de divers états ($7p[3/2]_2$, $7p[5/2]_3$, $7p[3/2]_1$, $6p[3/2]_2$, $6p[1/2]_0$ et $6p[3/2]_1$) et possède de nombreuses voies de désexcitation.

Le tableau V-3 résume les résultats de l'analyse temporelle dans l'UVL des déclin de luminescence après excitation de l'état $6p'[3/2]_2$. Nous avons modélisé les déclin de luminescence par deux termes exponentiels.

Constantes	Réactions mise en jeu
$k_{11} = 4,2.10^5 \text{ s}^{-1}$	—
$k_{31} = (90,5 \pm 2,6) \text{ Torr}^{-2}.\text{s}^{-1}$	$Xe(6s[3/2]_2^\circ) + 2Xe(^1S_0) \xrightarrow{k_{31}.P_{Xe}^2} Xe_2[1_u(^3P_2)]_h + Xe(^1S_0)$
$k_{12} = 4,2.10^5 \text{ s}^{-1}$	$Xe(6s[3/2]_1^\circ) \xrightarrow{k_{12}} Xe(^1S_0) + h\nu_{147nm}$
$k_{32} = (90,5 \pm 2,6) \text{ Torr}^{-2}.\text{s}^{-1}$	$Xe(6s[3/2]_1^\circ) + 2Xe(^1S_0) \xrightarrow{k_{32}.P_{Xe}^2} Xe_2[0_u(^3P_1)]_h + Xe(^1S_0)$

Tableau V-3: Récapitulatif des résultats de l'analyse cinétique après excitation laser de l'état $6p'[3/2]_2$ dans l'UVL.

Dans le visible-IR, après excitation de l'état $6p'[3/2]_2$ pour les émissions à 828 et 823 nm, nous avons pu exploiter les déclin de luminescence suivant deux termes exponentiels pour chacune des émissions; les constantes de réaction sont répertoriées dans le tableau V-4.

Constante	Valeur	Fréquence de disparition	Longueur d'onde d'émission
k_{11}	$(5,9 \pm 0,9).10^5 \text{ s}^{-1}$	τ_1^{-1}	828 nm
k_{21}	$(1,2 \pm 0,4).10^4 \text{ Torr}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$		
k_{12}	$(5,1 \pm 0,7).10^6 \text{ s}^{-1}$	τ_2^{-1}	
k_{22}	$(3,7 \pm 0,2).10^5 \text{ Torr}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$		
k'_{11}	$(4,4 \pm 0,9).10^5 \text{ s}^{-1}$	$\tau_1'^{-1}$	823 nm
k'_{21}	$(1,4 \pm 0,5).10^4 \text{ Torr}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$		
k'_{12}	$(6,5 \pm 0,7).10^6 \text{ s}^{-1}$	$\tau_2'^{-1}$	
k'_{22}	$(3,7 \pm 0,2).10^5 \text{ Torr}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$		

Tableau V-4: Récapitulatif des résultats de l'analyse cinétique après excitation laser de l'état $6p'[3/2]_2$ dans le visible-IR.

Les fréquences de disparition rapide τ_2^{-1} sont attribuées à un état intermédiaire ; selon [Whitehead et al., 1995] il s'agirait de l'état $5d[3/2]_1^o$, alors que les lentes τ_1^{-1} sont plus difficiles à interpréter. Selon [Ku and Setser, 1986], elles correspondraient à un état $5d$ de longue durée de vie, impliqué dans le transfert :



Même si nous avons pu constater que l'état $6p'[3/2]_2$ est à l'origine de la formation de nombreux états tels que les états $7p$, $5d$, $6p$, $6s'$ et $6s$, les voies de désexcitation qui en découlent sont complexes. La modélisation 0-D de la DBD nous a permis de corroborer nos hypothèses et de compléter le schéma cinétique proposé par [Merbahi, 2004] au sujet des décharges à barrières diélectriques dans le xénon.

Afin de mieux visualiser la désexcitation des états $6p$ et ceux d'énergie supérieure, l'utilisation de l'alimentation impulsionnelle (présentée dans le paragraphe II.1.1.4) est un bon moyen de diagnostic. De part l'excitation brève qu'elle fournit, elle permettrait de conforter les résultats obtenus par cet excellent outil de diagnostic qu'est la modélisation. Nous avons donc réalisé une étude spatio-temporelle de la décharge entre 100 et 760 Torr

et à distance inter-électrodes comprise entre 0,5 et 7 mm, pour une durée d'impulsion de $\tau_{imp} = 125$ ns, par l'intermédiaire d'une caméra ICCD définie dans le paragraphe II.1.3.6. L'ensemble des résultats est présenté dans les travaux de [Leyssenne et al., 2013]. La figure V-20 montre les résultats obtenus à 400 Torr et 3 mm de distance inter-électrodes.

Nous avons pu uniquement constater que la décharge se déroule en cinq phases :

- Avalanche électronique initiale ou primaire ($\simeq 12$ ns)
- Propagation du 1^{er} streamer (de l'anode vers la cathode) et étalement cathodique ($\simeq 8 + 100$ ns)
- Propagation du 2nd streamer (de la cathode vers l'anode) et étalement anodique ($\simeq 6 + 14$ ns).

De plus il semblerait que les vitesses de propagations varient avec le produit P.d.

Malheureusement, le banc d'expérimentation atteint ici ses limites : le câblage est non adapté aux hautes tensions délivrées, les appareils de détection sont perturbés par le rayonnement électromagnétique délivré par l'alimentation... Les études cinétiques et spectroscopiques n'ont pu être satisfaisantes, c'est pourquoi nous ne présenterons pas ces résultats ici. L'avantage de l'étude de la DBD en régime impulsionnel est l'excitation brève des états du xénon, ce qui permettrait probablement d'observer la désexcitation des états de haute énergie. Une des prochaines perspectives de l'équipe est donc d'adapter le banc d'expérimentation DBD afin de pouvoir mener à bien cette étude en régime impulsionnel.

Le module de cinétique chimique développé dans le groupe PRHE a été initialement conçu pour l'étude de la réactivité chimique 0-D dans les gaz moléculaires traités par plasmas non thermiques [Eichwald et al., 1997]. Il a ensuite été intégré dans des codes 1-D, 1.5-D et 2-D ([Eichwald et al., 2002], [Bekstein et al., 2010], [Eichwald et al., 2008]) pour résoudre les termes sources de réactivité dans les équations de transport. Le choix initial d'une méthode de type Runge-Kutta contrainte en pas de temps a été conditionné par la perspective d'intégration de ce module dans des codes fluides multidimensionnels. Dans un cas 0-D, des techniques numériques plus performantes pourraient

être intégrées telles que la méthode classique de Gear ou Backward Differentiation Formula (BDF) [Gear, 1971]. Cette intégration constitue une perspective de travail futur.

Une autre perspective à ces travaux serait l'étude expérimentale, aussi bien dans la DBD qu'après excitation multi-photonique, des autres états d'énergie supérieure tels que les états 5d par exemple. En effet, les états 5d (émettant entre 1500 et 4500 nm environ) n'ont pu être étudiés expérimentalement dans la mesure où le matériel de détection ne permet pas d'observer des émissions supérieures à 900 nm.

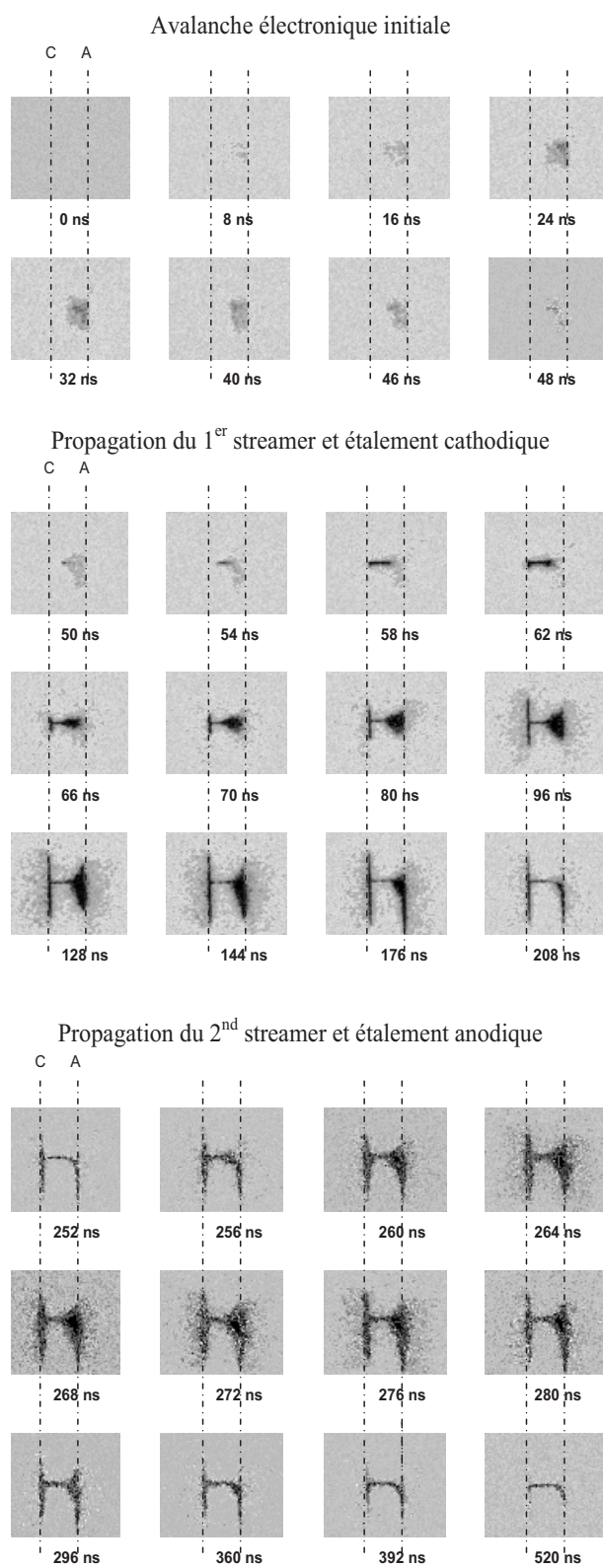


Figure V-20: Evolution spatio-temporelle de la DBD en régime impulsionnel, dans le xénon, à 400 Torr, $d = 3$ mm et $\tau_{imp} = 125$ ns.

Annexes

ANNEXE 2

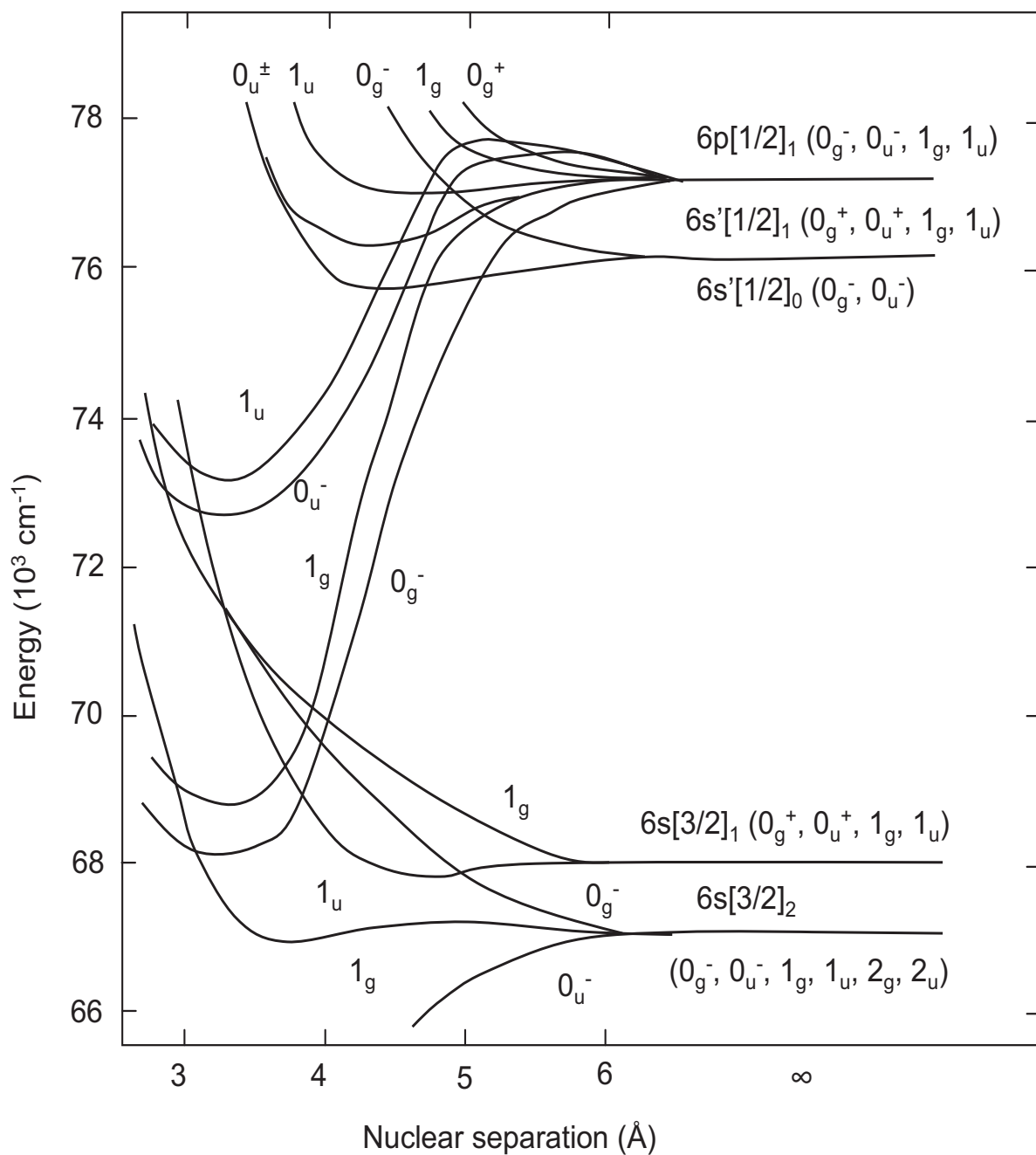


Figure VI-22: Courbes de potentiels des états 6p du xénon corrélés aux états $6s'[1/2]_1$ et $6s'[1/2]_0$ ainsi que quelques courbes de l'états $6s[3/2]_2$ et de ses excimères, issu de [Böwering et al., 1986b].

ANNEXE 3

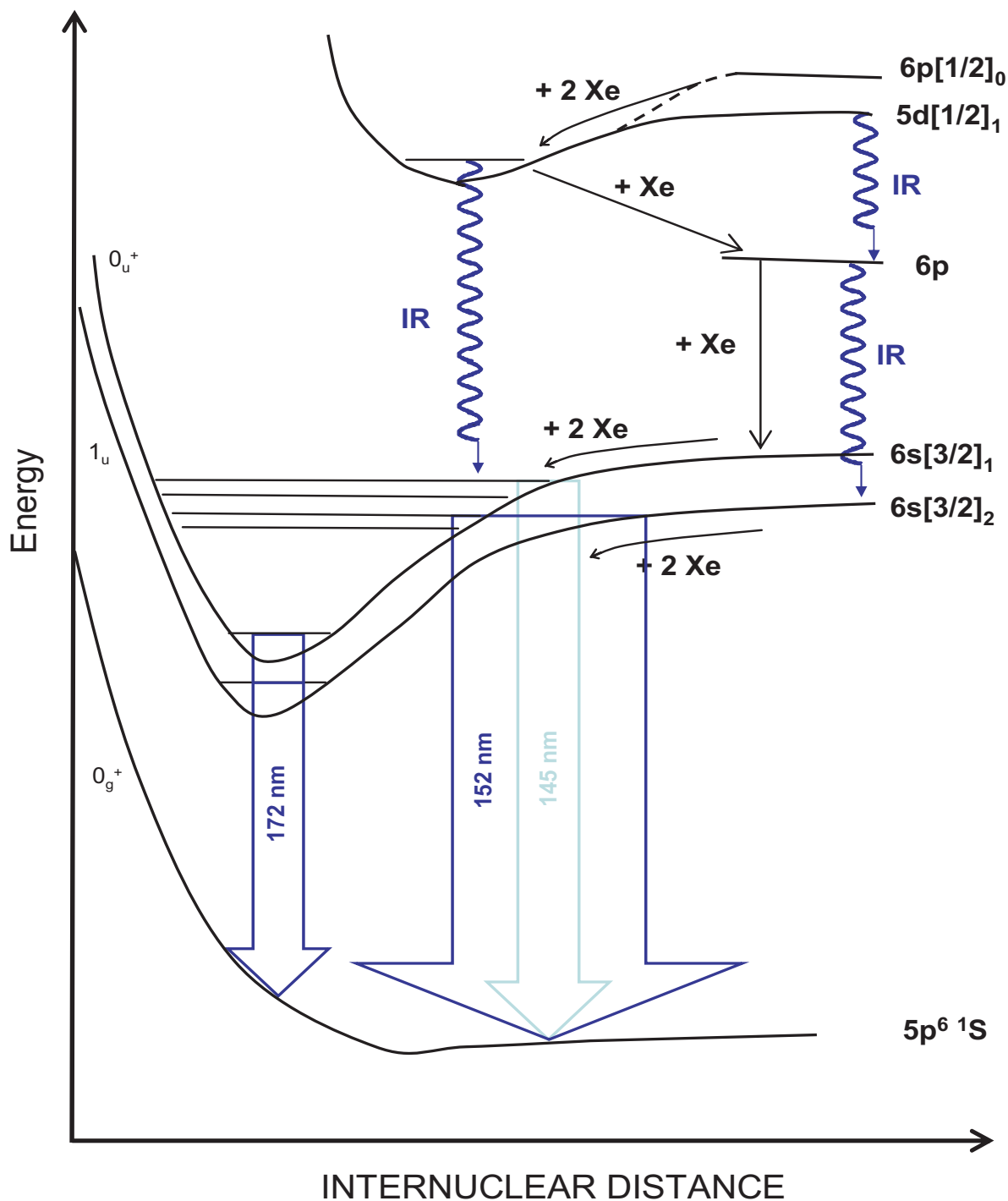


Figure VI-23: Schéma de l'énergie de relaxation de l'état $5d[1/2]_1$, issu de [Museum et al., 1994].

Bibliographie

- Abahazem, A. (2009). *Etudes expérimentales des décharges couronne pour la dépollution des gaz*. PhD thesis, Université Paul Sabatier, Toulouse.
- Adler, F. and Müller, S. (2000). Formation and decay mechanisms of excimer molecules in dielectric barrier discharges. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 33 :1705–1715.
- Alford, W.-J. (1992). State-to-state rate constants for quenching of xenon 6p levels by rare gases. *J. Chem. Phys.*, 96 :4330–4340.
- Allen, L., Jones, D.-G.-C., and Schofield, D.-G. (1969). Radiative lifetimes and collisional cross sections for Xe I and II. *J. Opt. Soc. Am.*, 59 :842–847.
- Allégraud, K. (2008). *Décharge à Barrière Diélectrique de surface : physique et procédé*. PhD thesis, École Polytechnique, Palaiseau.
- Audouard, E. and Spiegelmann, F. (1991). Theoretical study of the excited states of the Kr^*_2 excimer : Potential curves including ab initio spin-orbit coupling. *J. Chem. Phys.*, 94 :6102–2124.
- Aymar, M. and Coulombe, M. (1978). Theoretical transition probabilities and lifetimes in Kr I and Xe I spectra. *At. Data Nucl. Data Tables*, 21 :537–566.
- Aziz, R.-A. and Chen, H.-H. (1977). An accurate intermolecular potential for argon. *J. Chem. Phys.*, 67 :5719–5726.
- Balembois, F. (Consulté le 2 Février 2011). Les lasers : Fondamentaux. http://prn1.univ-lemans.fr/prn1/siteheberge/optique/M1G1_FBalembois/co/M1G1_web.html.
- Barbet, A., Sadeghi, N., and Pebay-Peyroula, J.-C. (1975). Decay of metastable xenon atoms $Xe^*(^3P_2)$ in a xenon afterglow. *J. Phys. B : Atom. Mol. Phys.*, 8 :1776–1784.

- Bartnikas, R. (1968). Note on discharges in helium under a.c. conditions. 1(2) :659–661.
- Bebb, H.-B. and Gold, A. (1966). Multiphoton ionization of hydrogen and rare-gas atoms. *Phys. Rev.*, 143 :1–24.
- Bekstein, A., Yousfi, M., Benhenni, M., Ducasse, O., , and Eichwald, O. (2010). Drift and reactions of positive tetratomic ions in dry, atmospheric air : Their effects on the dynamics of primary and secondary streamers. *J. Appl. Phys.*, 107 :103308(12pp.).
- Bell, W.-J. (1991). *Proposed model of thermionically assisted breakdown and implementation on electrostatic thrusters*. PhD thesis, Naval postgraduate school, California.
- Berejny, P. (1993). *Excitation et ionisation multiphotoniques du xénon et des mélanges Kr-Xe. Étude du transfert d'énergie depuis l'état $Kr_2^*[1_u(^3P_1)]$* . PhD thesis, Université Paul Sabatier, Toulouse.
- Bhattacharya, A.-K. (1976). Measurement of breakdown potentials and Townsend ionisation coefficients for the Penning mixtures of neon and xenon. *Phys. Rev. A*, 13(3) :1219–1225.
- Bogaerts, A., Neyts, E., Gijbels, R., and Van-Der-Mullen, J. (2002). Gas discharge plasmas and their applications. *Spectrochimica Acta, Part B : Atom. Spectrosc.*, 57 :609–658.
- Bonifield, T.-D., Rambow, F.-H.-K., Walters, G.-K., McKusker, M.-V., Lotrents, D.-C., and Gutcheck, R.-A. (1980). Time resolved spectroscopy of xenon excimers excited by synchrotron. *J. Chem. Phys.*, 72 :2914–2924.
- Bordage, M.-C., Biagi, S.-F., Alves, L.-L., Bartschat, K., Chowdhury, S., Pitchford, L.-C., Hagelaar, G.-J.-M., Morgan, W.-L., Puech, V., and Zatsarinny, O. (2013). Comparisons of sets of electron-neutral scattering cross sections and swarm parameters in noble gases III. Krypton and Xenon. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, page Accepté pour publication.
- Borghesani, A.-F., Carugno, G., and Mogentale, I. (2007). Infrared emission spectrum and potentials of 0_u^+ and 0_g^+ states of Xe_2 excimers produced by electron impact. *J. Quant. Spect. Radiat. Transfer*, 40 :4551–4560.

- Brandenburg, R., Maiorov, V.-A., Golubovskii, Y.-B., Wagner, H.-E., Behnke, J., and Behnke, J.-F. (2005). Diffuse barrier discharges in nitrogen with small admixtures of oxygen :discharge mechanism and transition to the filamentary regime. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 38(13) :2187–2197.
- Brodmann, R. and Zimmerer, G. (1977). Vacuum-ultraviolet fluorescence under monochromatic excitation and collision processes in gaseous Kr and Xe. *J. Phys. B : Atom. Mol. Phys.*, 10 :3395–3408.
- Brodmann, R., Zimmerer, G., and Hahn, U. (1976). Investigation of the vacuum ultraviolet fluorescence of gaseous xenon under optical excitation in an extended wavelength region. *Chem. Phys. Lett.*, 41 :160–164.
- Bruce, M.-R., Layne, W.-B., Whitehead, C.-A., and Keto, J.-W. (1990). Radiative lifetimes and collisional deactivation of two-photon excited xenon in argon and xenon. *J. Chem. Phys.*, 92 :2917–2926.
- Böwering, N., Bruce, M.-R., and Keto, J.-W. (1986a). Collisional deactivation of two-photon laser excited xenon $5p^5\ 6p$. I. state-to-state reaction rates. *J. Chem. Phys.*, 84 :709–714.
- Böwering, N., Bruce, M.-R., and Keto, J.-W. (1986b). Collisional deactivation of two-photon laser excited xenon $5p^5\ 6p$. II. lifetimes and total quench rates. *J. Chem. Phys.*, 84 :715–727.
- Capeillère, J. (2009). *Modélisations numériques bidimensionnelles du transport des particules et photons dans des gaz ionisés. Application au xénon sous excitation laser et à la propagation d'une décharge monofilamentaire à barrières diélectriques dans l'azote*. PhD thesis, Université Paul Sabatier, Toulouse.
- Carman, R.-J. and Mildren, R.-P. (2003). Computer modelling of a short-pulse excited dielectric barrier discharge xenon excimer lamp ($\lambda \sim 172\text{ nm}$). *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 36 :19–33.
- Carman, R.-J., Mildren, R.-P., Ward, B.-K., and Kane, D.-M. (2004). High-pressure ($>1\text{ bar}$) dielectric barrier discharge lamps generating short pulses of high-peak power vacuum ultraviolet radiation. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 37 :2399–2407.

- Castex, M.-C. (1981). Experimental determination of the lowest excited Xe_2 molecular states from VUV absorption spectra. *J. Chem. Phys.*, 74 :759–771.
- Cesses, Y. (2004). *Modélisation bidimensionnelle d’une décharge à barrières diélectriques : mise en évidence de l’importance des phénomènes aux électrodes*. PhD thesis, Université Paul Sabatier, Toulouse.
- Cheshnovsky, O., Raz, B., and Jortner, J. (1973). Electronic energy transfer in rare gas mixtures. *J. Chem. Phys.*, 59 :3301–3307.
- Danilychev, A.-V., Apkarian, V.-A., Kajihara, H., Tanaka, S., and Koda, S. (2000). Atomic oxygen in solid deuterium. *Low Temp. Phys.*, 26 :669–675.
- De-Izarra, C. and Gitton, J.-M. (2010). Calibration and temperature profile of a tungsten filament lamp. *Eur. J. Phys.*, 31 :933–942.
- De-Vos, J.-C. (1953). *The emissivity of Tungsten Ribbon*. PhD thesis, Université de Eindhoven, Eindhoven.
- De-Vos, J.-C. (1954). A new determination of the emissivity of tungsten ribbon. *Physica*, 20 :690–712.
- Delcroix, J.-L. and Bers, A. (1966). *Physique des plasmas*. EDP Sciences, Paris.
- Delorme, R. (2004). *Applications des décharges de type streamer nanoseconde aux domaines de la combustion et de la spectroscopie*. PhD thesis, Université de Rouen.
- Dijols, H. (1980). *Cinétique des transferts d’énergie dans les mélanges Ar-Xe*. PhD thesis, Université Paul Sabatier, Toulouse.
- Dodd, M.-W. (1904). *The New International Encyclopædia*. The University Press, Cambridge.
- Dong, B. (2008). *Etude et caractérisation de plasmas destinés au contrôle actif d’écoulements gazeux subsoniques*. PhD thesis, Université d’Orléans.
- Eichwald, O., Ducasse, O., Dubois, D., Abahazem, A., Merbahi, N., Benhenni, M., and Yousfi, M. (2008). Experimental analysis and modeling of positive streamer in air : towards an estimation of o and N radical production. *J. Phys. D : Appl. Physics*, 41 :234002(p11p.).

- Eichwald, O., Guntoro, N.-A., Yousfi, M., and Benhenni, M. (2002). Chemical kinetics with electrical and gas dynamics modelization for NO_x removal in an air corona discharge. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 35 :439–450).
- Eichwald, O., Yousfi, M., Hennad, A., and Benabdessadok, M.-D. (1997). Coupling of chemical kinetics, gas dynamics and charged particle kinetics models for the analysis of NO reduction from flue gases. *J. Appl. Phys.*, 82 :4781–4794.
- Eliasson, B., Hirth, M., and Kogelschatz, U. (1987). Ozone synthesis from oxygen in dielectric barrier discharges. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 20 :1421–1437.
- Eliasson, B. and Kogelschatz, U. (1991). Modeling and applications of silent discharge plasmas. *IEEE Trans. on Plasma Science*, 19 :309–323.
- Gagnon, S. (Consulté le 27 Janvier 2011). National accelerator facility : It's elemental : Xenon. [http : //revuelabyrinth.org/document742.html](http://revuelabyrinth.org/document742.html).
- Gardou, J.-P. (1998). *Disparition radiative et collisionnelle des états $Xe(^3P_1)$ et $Kr(^3P_1)$ dans les mélanges binaires de gaz rares. Étude de l'emprisonnement*. PhD thesis, Université Paul Sabatier, Toulouse, France.
- Gear, C.-W. (1971). *Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations*. Prentice Hall PTR Upper Saddle River, NJ, USA.
- Goossens, O., Dekempeneer, E., Vangeneugden, D., Van-De-Leest, R., and Leys, C. (2001). Physical and chemical proprieties of atmospheric pressure plasma polymer films. *Surface and Coatings Technology*, 142 :474–481.
- Gornik, W., Kind, S., Matthias, E., and Schmidt, D. (1981). Two-photon excitation of xenon atoms and dimers in the energy region of the $5p^56p$ configuration. *J. Chem. Phys.*, 75 :68–74.
- Gornik, W., Matthias, E., and Schmidt, D. (1982). Two-photon excitation of the lowest g states in Xe_2 . *J. Phys. B : Atom. Mol. Phys.*, 15 :3413–3422.
- Göppert-Mayer, M. (1931). Elementary acts with quantum jumps. *Ann. Phys.*, 9 :272–294.
- Haaks, D. and Becker, K.-H. (1977). *Vth Int. Conf. On VUV Rad. Phys.*, Montpellier, France.

- Hassouni, K., Massines, F., and Pouvesle, J.-M. (2004). Plasmas froids : Génération, caractérisation et technologies. *Publication de l'université de Saint-Etienne*.
- Holstein, T. (1947). Imprisonment of resonance radiation in gases. *Phys. Rev.*, 72 :1212–1233.
- Holstein, T. (1951). Imprisonment of resonance radiation in gases II. *Phys. Rev.*, 83 :1159–1168.
- Horiguchi, H., Chang, R.-S.-F., and Setser, D.-W. (1981). Radiative lifetimes and two-body collisional deactivation rate constants in Ar for $Xe(5p^56p)$, $Xe(5p^56p)$, and $Xe(5p^57p)$ states. *J. Chem. Phys.*, 75 :1207–1218.
- Husson, X. and Margerie, J. (1972). Hanle effect of 2p3, 2p6, 2p7, 2p8, 2p9 and 3p8 levels of Xe I. *Opt. Commun.*, 5 :139–142.
- Igarashi, K., Mikoshiba, S., Watanabe, Y., Suzuki, M., and Murayama, S. (1995). Characterization of imprisoned Xe resonant photons in He-Xe and Ne-Xe mixtures. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 28 :1377–1383.
- Inoue, G., Ku, J.-K., and Setser, D.-W. (1984). Laser induced fluorescence study of $Xe(5p^56p)$, $5p^56p'$, $5p^57p$, and $5p^56d$ states in Ne and Ar : Radiative lifetimes and collisional deactivation rate constants. *J. Chem. Phys.*, 81 :5760–5774.
- ISO (2008). *ISO/IEC Guide 98-3 Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure (GUM : 1995)*. ISO, Geneva, Switzerland.
- Jabbour, G. (2009). *Étude des excimères du krypton et du xénon par TALIF. Applications aux décharges à barrière diélectrique dans le krypton*. PhD thesis, Université Paul Sabatier, Toulouse.
- Jonin, C., Laporte, P., and Spiegelmann, F. (2002). Pseudopotential hole-particle formalism for excitations in xenon molecules and clusters. i. theory, atomic and molecular tests. *J. Chem. Phys.*, 117 :3049–3058.
- Jonin, C. and Spiegelmann, F. (2002). Pseudopotential hole-particle formalism for excitations in xenon molecules and clusters. ii. the electronic structure of Xe_2^* . *J. Chem. Phys.*, 117 :3059–3073.

- Jonkers, J., Vos, H.-P.-C., Van-Der-Mullen, J.-A.-M., and Timmermans, E.-A.-H. (1996). On the atomic state densities of plasmas produced by the Ω orche a injection axiale Ω *Spectrochimica Acta, Part B : Atom. Spectrosc.*, 51 :457–465.
- K. Stockwald, M. N. (1995). Some properties of a novel far uv xenon excimer barrier discharge light source. *Contrib. Plasma Phys.*, 35 :15–22.
- Kaiser, W.-F. and Garrett, C.-G.-B. (1961). Two-photon excitation in $CaF_2 : Eu^{2+}$. *Phys. Rev. Letters*, 7 :229–231.
- Keto, J., Gleason, R.-E., Bonifield, T.-D., Walters, G.-K., and Soley, F. (1976). Collisional mixing of the lowest bound molecular states in xenon and argon. *Chem. Phys. Lett.*, 42.
- Keto, J.-W., Cai, H., Kykta, M., Lei, C., Möller, T., and Zimmerer, G. (1997). Two-photon spectroscopy of xenon dimers in supersonic jets. *J. Chem. Phys.*, 107 :6080–6093.
- Keto, J.-W., Gleason, R.-E., and Walters, G.-K. (1974). Production mechanisms and radiative lifetimes of argon and xenon molecules emitting in the ultraviolet. *Phys. Rev. Lett.*, 33 :1365–1368.
- Koehler, H.-A., Ferderber, L.-J., Redhead, D.-L., and Ebert, P.-J. (1974). Vacuum-ultraviolet emission from high-pressure xenon and argon excited by high-current relativistic electron beams. *Phys. Rev. A*, 9 :768–781.
- Kogelschatz, U., Eliasson, B., and Egli, W. (1997). Invited paper XXIII, toulouse, france. pages C4(47) – C4(66).
- Kruithof, A.-A. (1940). Townsend’s ionization coefficients for neon, argon, krypton and xenon. *Physica*, 7 :519–540.
- Kryukov, N.-A. and Chaplygin, M.-A. (1997). Study of excimers formed in a xenon-krypton mixture in a gas-discharge plasma. *Opt. and Spect.*, 82 :510–515.
- Ku, J.-K. and Setser, D.-W. (1986). Collisional deactivation of $Xe(5p^56p)$ states in Xe and Ar. *J. Chem. Phys.*, 84 :4304–4316.
- Lafitte, B. (2006). *Elaboration d’outils innovants de diagnostic applicables aux lampes*

- haute pression à enveloppe céramique*. PhD thesis, Université Paul Sabatier, Toulouse.
- Larsson, A. (1997). *Inhibited electrical discharges in air*. PhD thesis, Faculty of Science and Technology, Uppsala University, Suède.
- Ledru, G. (2005). *Formation des excimères et exciplexes de gaz rares corrélés à l'état métastable $Xe(^3P_2)$ peuplé sélectivement. Application aux exciplexes $KrXe$ dans une décharge à barrières diélectriques*. PhD thesis, Université Paul Sabatier, Toulouse.
- Leichner, P.-K., Palmer, K.-F., Cook, J.-D., and Thieneman, M. (1976). Two- and three-body collision coefficients for $Xe(^3P_1)$ and $Xe(^3P_2)$ atoms and radiative lifetime of the $Xe_2(1u)$ molecule. *Phys. Rev. A.*, 13 :1787–1792.
- Leyssenne, E., Sewraj, N., Merbahi, N., Marchal, F., and Bordage, M.-C. (2013). Double-streamer propagation in pure xenon mono-filamentary dielectric barrier discharges induced by sub-microsecond mono-polar voltage pulses. *ICPIG 31° ICPIG, Granada, Spain*.
- Lide, D.-R. (2009). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, volume 90e éd. CRC Press Inc.
- Liu, S. and Neiger, M. (2001). Excitation of dielectric barrier discharges by unipolar submicrosecond square pulses. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 34 :1632–1638.
- Liu, S. and Neiger, M. (2003). Electrical modelling of homogeneous dielectric barrier discharges under an arbitrary excitation voltage. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 36 :3144–3150.
- Lloyd, G., Friedman, G., Jafri, S., G.Schultz, Fridman, A., and Harding, K. (2010). Gas plasma : Medical uses and developments in wound care. *Plasma Process. Polym.*, 7 :194–211.
- Loeb, L.-B. (1956). *Encyclopedia of Physics : Electrical breakdown of gases with steady or direct current impulse potentials*. S. Flügge, Springer Verlag, Berlin.
- Loeb, L.-B. (1965). *Electrical coronas, their basic physical mechanisms*. University of California press.

- Madej, A.-A. and Stoicheff, B.-P. (1988). Vacuum-ultraviolet laser spectroscopy : Radiative lifetimes of A_{1u} states of Ar_2 , Kr_2 , Xe_2 , and dependence on internuclear distance. *Phys. Rev. A*, 38 :3456–3466.
- Mainfray, G. and Manus, C. (1978). Les transitions multi-photoniques. *J. Phys. Colloques*, 39 :C1–2–C1–16.
- Marchal, F. (1996). *Étude du transfert d'énergie dans les mélanges Kr-Xe depuis l'état moléculaire $Kr_2(^*)$ dissociatif*. PhD thesis, Université Paul Sabatier, Toulouse.
- Marchal, F. (2008). *Communication interne*. Laboratoire PLAsma et Conversion d'Energie, Université Paul Sabatier, Toulouse.
- Massines, F. and Gouda, G. (1998). A comparison of polypropylene-surface treatment by filamentary, homogeneous and glow discharges in helium at atmospheric pressure. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 31 :3411–3420.
- McCown, A.-W., Ediger, M.-N., and Eden, J.-G. (1982). Resonantly enhanced, three-photon ionization of Xe : Optically pumped rare-gas laser. *Phys. Rev. A*, 26 :2281–2284.
- Meek, J.-M. (1940). A theory of spark discharge. *Phys. Rev.*, 57(8) :722–728.
- Meek, J.-M. and Craggs, J.-D. (1953). *Electrical breakdown of gases*. Clarendon Press, Oxford.
- Merbahi, N. (2004). *Luminescence de l'argon et du xénon dans les décharges à barrières diélectriques mono-filamentaires. Analyse électrique et cinétique*. PhD thesis, Université Paul Sabatier, Toulouse.
- Merbahi, N., Ledru, G., Sewraj, N., and Marchal, F. (2007). Electrical behavior and vacuum ultraviolet radiation efficiency of monofilamentary xenon dielectric barrier discharges. *J. Appl. Phys.*, 101 :123309(1)–123309(9).
- Mildren, R.-P. and Carman, R.-J. (2001). Enhanced performance of a dielectric barrier discharge lamp using short-pulsed excitation. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 34 :L1–L6.
- Millet, P. (1979). *Etude spectroscopique et cinétique des émissions du xénon et des mélanges Xe-O*. PhD thesis, Université Paul Sabatier, Toulouse.

- Millet, P., Birot, A., Brunet, H., Galy, J., Pons-Germain, B., and Teyssier, J.-L. (1978). Time resolved study of the UV and near UV continuums of xenon. *J. Chem. Phys.*, 69 :92–98.
- Montagné, J.-P. (1979). *Thèse N° 2306*. PhD thesis, Université Paul Sabatier, Toulouse.
- Moore, C.-E. (1958). Atomic energy levels. *Natl. Bur. Stand. (US) Circ.*, 3(467).
- Morfill, G.-E., Kong, M.-G., and Zimmerman, J.-L. (2009). Focus on plasma medicine. *New J. Phys.*, 11 :115011(8pp.).
- Moutard, P., Laporte, P., Damany, N., Subtil, J.-L., and Damany, H. (1986). Pressure effects on 6p–6s IR decay in xenon after two-photon excitation. *Chem. Phys. Lett.*, 137 :521–525.
- Moutard, P., Laporte, P., Subtil, J.-L., Damany, N., and Damany, H. (1988). Pressure effects on kinetics and decay processes in xenon after selective photoexcitation. *J. Chem. Phys.*, 88 :7485–7501.
- Museur, L., Kanaev, A.-V., Zheng, W.-Q., and Castex, M.-C. (1994). Collisional energy transfer in gaseous xenon with vacuum ultraviolet laser excitation of the $5d[1/2]_1$ atomic level. *J. Chem. Phys.*, 101 :10548–10558.
- Oh, P.-Y., Cho, R., Jung, Y., Park, K.-D., Oh, J.-S., Ryu, C.-G., Cho, G.-S., and Choi, E.-H. (2002). The influence of Ne-Xe gas mixture ratio on vacuum ultraviolet and infrared line in AC-PDP. *Proc Int Disp Workshops, Canada*, 9 :825–828.
- Palmer, J. (1974). A physical model on the initiation of atmospheric-pressure glow discharges. *Appl. Phys. Lett.*, 25(3) :138–140.
- Paschen, F. (1889). Sur la différence de potentiel nécessaire à la formation d’arc électrique de l’air, de l’hydrogène et du gaz carbonique sous différentes pressions. *Annales de physique*, 37 :69–98.
- Passow, M.-L. and Brake, M.-L. (1989). Production of XeO^* in CW Microwave Discharge. *Plasma Chem. and Plasma Process.*, 9 :497–511.
- Payne, M.-G. and Cook, J.-D. (1970). Transport of resonance radiation in an infinite cylinder. *Phys. Rev. A*, 2 :1238–1248.

- Payne, M.-G., Talmage, J.-E., Hurst, G.-S., and Wagner, E.-B. (1974). Effect of correlations between absorbed and emitted frequencies on the transport of resonance radiation. *Phys. Rev. A*, 9 :1050–1069.
- Pons-Germain, B. (1978). *Formation et disparition des excimères responsables des émissions dans l'UV lointain du xénon (173 nm) et de l'argon (127 nm)*. PhD thesis, Université Paul Sabatier, Toulouse.
- Potin, J. (2001). *Modélisation numérique d'une décharge filamentaire contrôlée par barrières diélectriques dans l'azote à la pression atmosphérique*. PhD thesis, Université Paul Sabatier, Toulouse.
- Quintero, M.-C., Rodero, A., Garcia, M.-C., and Sola, A. (1997). Determination of the excitation temperature in a nonthermodynamic-equilibrium high-pressure helium microwave plasma torch. *Appl. Spectrosc.*, 51 :778–784.
- Radu, I., Bartnikas, R., and Wertheimer, M. (2003). Frequency and voltage dependence of glow and pseudoglow discharges in helium under atmospheric pressure. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 31(6) :1363–1378.
- Radzig, A.-A. and Sminov, B.-M. (1985). *Springer series in Chemical Physics 31*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo.
- Raether, H. (1964). *Electron avalanches and breakdown in gases*. Butterworths, London.
- Raizer, Y.-P. (1997). *Gas Discharge Physics*. Springer-Verlag, Berlin.
- Ramsay, W. and Travers, M.-W. (1898). *Report of the Meeting of the British Association for the Advancement of Science : On the extraction from air of the companions of argon, and neon*. Meeting, Bristol :828.
- Rapp, D. and Englander-Golden, P. (1965). Total cross sections for ionization and attachment in gases by electron impact. I. positive ionization. *J. Chem. Phys.*, 43 :1464–1479.
- Rodriguez-Akerreta, P. (2010). *Etude spectroscopique et cinétique des états métastables de l'azote moléculaire*. PhD thesis, Université Paul Sabatier, Toulouse.
- Sabbagh, J. and Sadeghi, N. (1977). Experimental transition probabilities of some Xe(I) lines. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 17 :297–301.

- Saissac, M. (1991). *Excitation et ionisation multiphotoniques du krypton et du xénon - Cinétique du xénon excité sur l'état $5d[5/2]_{j=3}$* . PhD thesis, Université Paul Sabatier, Toulouse, France.
- Salamero, Y. (1984). *Les émissions dans l'UVL du Xe excité sélectivement par absorption multi-photonique et génération d'harmonique spectroscopique et cinétique*. PhD thesis, Université Paul Sabatier, Toulouse.
- Salamero, Y., Birot, A., Brunet, H., Foulquier, J.-N., Galy, J., Millet, P., Rouzard, M., and Teyssier, J.-L. (1988). Multiphoton excitation near the $6s'[1/2]_1(^1P_1)$ resonant state of xenon. spectroscopic study and temporal analysis of the post-luminescence. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 21 :2015–2025.
- Schmitt, A. and Schmoranzner, H. (1999). Radiative lifetimes of the $5p^5$ 6p-fine-structure levels of xenon measured by beam-gas-laser spectroscopy. *Phys. Lett. A*, 263 :193–198.
- Schönhuber, M.-J. (1969). Breakdown of gases below paschen minimum : basic design data of high-voltage equipment. *IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems*, PAS-88 :100–107.
- Segur, P., Yousfi, M., Kadri, M., and Bordage, M.-C. (1986). A survey of the numerical methods currently in use to describe the motion of an electron swarm in a weakly ionised gas. *Trans. Theory and Stat. Phys.*, 15(6-7) :705–757.
- Sewraj, N., Merbahi, N., Gardou, J., Akerreta, P. R., and Marchal, F. (2011). Electric and spectroscopic analysis of a pure nitrogen mono-filamentary dielectric barrier discharge (MF-DBD) at 760 torr. *J. Phys. D. : Appl. Phys.*, 44 :145201(12pp.).
- Sewraj, N., Merbahi, N., Ledru, G., and Gardou, J. (2009). VUV spectroscopy and post-discharge kinetic analysis of a pure xenon mono-filamentary dielectric barrier discharge (MF-DBD). *J. Phys. D. : Appl. Phys.*, 42 :045206(13pp.).
- Siemens, W. (1857). Über die elektrostatische induktion und die verzögerung des stroms in flaschendrähnen. *Poggendorffs Ann. Phys. Chem*, 102 :66–122.
- Spiegelmann, F. and Gadea, F.-X. (1984). Calcul théorique en couplage $\Lambda - \Sigma$ du

- spectre électronique des excimères Ar₂ et Kr₂ corrélé aux configurations atomiques np⁵(n + 1) s et np⁵(n + 1) p. *J. Phys*, 45 :1003–1023.
- Striganov, A.-R. and Sventitskii, N.-S. (1968). *Tables of spectral lines of neutral and ionized atoms*. New York IFI/Plenum.
- Sublet, A. (2007). *Caractérisation de décharges à barrières diélectriques atmosphériques et sub-atmosphériques et application à la déposition de couches d'oxyde de silicium*. PhD thesis, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, Université de Savoie, Annecy.
- Suzuki, T. and Shimoda, K. (1977). Lifetimes and cross-sections of laser levels of xenon measured by Hanle effect. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 43 :233–242.
- Tanaka, Y. (1955). Continuous emission spectra of rare gases in the vacuum ultraviolet region. *J. Opt. Soc. Am.*, 45 :710–713.
- Timpson, P.-R. and Anderson, J.-M. (1970). Duration of energy storage following a discharge in xenon. *Can. J. Phys.*, 48 :1817–1829.
- Vanmarcke, M. (1981). *Thèse de doctorat ès-Sciences*. PhD thesis, Rijksuniversiteit, Gent, Belgique.
- Vermeersch, F., Schoon, N., Desoppere, E., and Wieme, W. (1991). *Optogalvanic Spectroscopy*. R.S Stewart and J.E. Lawler, IOP Conf. Proc., N° 113.
- Volkova, G.-A., Kirillova, N.-N., Pavlovskaya, E.-N., and Yakovleva, A.-V. (1984). Vacuum-ultraviolet lamps with a barrier discharge in inert gases. *J. Appl. Spectrosc.*, 41 :1194–1197.
- Vollkommer, F. and Hitzschke, L. (1998). *Light Sources*, 8 :51–60.
- Walhout, M., Sterr, U., Witte, A., and Rolston, S.-L. (1995). Lifetime of the metastable 6s'[1/2]₀ clock state in xenon. *Opt. Lett.*, 20 :1192–1194.
- Wenck, H.-D., Hansnain, S.-S., Nikitin, M.-M., Sommer, K., Zimmerer, G., and Haaks, D. (1979). Time and spectrally resolved fluorescence of Xe₂ molecules excited with synchrotron radiation. *Chem. Phys. Lett.*, 66 :138–143.
- Whitehead, C.-A., Pournasr, H., Bruce, M.-R., Cai, H., Kohel, J., Layne, W.-B., and Keto, J.-W. (1995). Deactivation of two-photon excited Xe(5p⁵6p, 6p', 7p) and Kr(4p⁵5p) in xenon and krypton. *J. Chem. Phys*, 102 :1965–1980.

- Wieme, W. (1974). Decay of excited species in the afterglow of a pulsed discharge in xenon. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 7 :850–856.
- Wieme, W. and Lenaerts, J. (1981). Excimer formation in argon, krypton, and xenon discharge afterglows between 200 and 400 K. *J. Chem. Phys.*, 74 :483–493.
- Xu, J. and Setser, W. (1990). Deactivation rate constants and product branching in collisions of the Xe(6p) states with Kr and Ar. *J. Chem. Phys.*, 92 :4191–4202.
- Xu, X. (1985). *Proc. 8th Int. Conf. On Gaz Discharges and their Applications*. 580-583, Oxford, UK.
- Xu, X. (2001). Dielectric barrier discharge-properties and applications. *Thin Solid Films*, 309 :237–242.
- Yousfi, M., Merbahi, N., Pathak, A., and Eichwald, O. (2013). Low-temperature plasmas at atmospheric pressure : toward new pharmaceutical treatments in medicine. *Fund. Clin. Pharm.*, 27 :12018(13pp.).
- Yubero, C., Garcia, M.-C., and Calzada, M.-D. (2008). Using a halogen lamp to calibrate an optical system for UV-VIS radiation detection. *Opt. Appl.*, 38 :353–363.
- Zatsarinny, O. and Bartschat, K. (2010). Benchmark calculations for near-threshold electron-impact excitation of krypton and xenon atoms. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys*, 43 :074031(8pp.).
- Zhang, J.-Y. and Boyd, I.-W. (2002). Rapid photo-oxidation of silicon at room temperature using 126 nm vacuum ultraviolet radiation. *Appl. Surf. Sci.*, 186 :64–68.
- Zvereva, G.-N. and Gerasimov, G.-N. (2000). Numerical simulation of barrier discharge in Xe. *Atom. Spectrosc.*, 90 :376–383.

Title

Analysis of excitation phase in dielectric barrier discharges (DBD) in xenon: the role of higher excited states

Abstract

Discharge dielectric barriers (DBD) in xenon at atmospheric pressure are popular because they have excellent performance and light emission intensity in a narrowband UV. They are more and more used in industry, in particular for deposition of materials, surface treatments, destruction of pollutants or decontamination. Previous works of our team concerned mono-filament discharge and helped to develop a kinetic scheme of Xe(6s) States, responsible for radiation UVL but the role of the upper states was unable to be explored. In this work, spectroscopic analysis concerns the radiation ultraviolet, visible and near-infrared, operating DBD under sinusoidal excitation and variable inter-electrode distance. The originality of this work lies in the experimental identification of sources of production of the Xe(6s) states and the ways of peuplement. We studied emission spectroscopy and temporal analysis of the luminescence of the most intense atomic transitions in the visible at 823 and 828 nm. We demonstrated the role of the states Xe(6p[1/2]₀) and Xe(6p[3/2]₂) during the initial phase of excitement. The decay of the Xe (6p) is too quick, we had to use selective excitation of xenon by multi-photon absorption. This better analysis of the decay of the Xe (6 p) states has allowed to obtain reaction constants and propose a kinetic scheme concerning these states Xe(6 p). A 0-D kinetic model completes the understanding of the main excitation mechanisms of dielectric barrier discharges.

Keywords

- | | |
|---------------------------------|---|
| - Dielectric barriers discharge | - Emission spectroscopy, continuum |
| - Electrical characterisation | - Collisional constants |
| - Xenon | - Multiphotonic excitation |
| - Excimers | - Temporal analysis of the luminescence |

Titre

Analyse de la phase d'excitation des décharges à barrières diélectriques (DBD) dans le xénon : rôle des états excités supérieurs.

Résumé

Les décharges à barrières diélectriques (DBD) dans le xénon sont très prisées du fait de leur excellent rendement et de l'intensité de leurs émissions lumineuses dans une bande UV étroite à basse température. Ces décharges ont des domaines d'application très variés : dépôts de matériaux, traitements de surfaces, destruction de polluants ou encore décontamination... Les lampes à excimères réalisées à l'aide de DBDs dans le xénon, à pression proche de la pression atmosphérique, sont de plus en plus utilisées dans l'industrie comme source VUV ou comme source de lumière visible en présence d'un luminophore. A ces pressions, ces décharges sont généralement multi-filamentaires. Cependant l'étude d'une décharge mono-filamentaire (MF-DBD), plus adaptée à l'analyse cinétique, permet de mieux comprendre le fonctionnement de ces DBD. C'est la raison pour laquelle, durant ces dernières années, notre équipe a effectué la caractérisation électrique, spectroscopique et cinétique des MF-DBD dans le xénon alimentées en régime sinusoïdal. Ces études se sont limitées aux rayonnements VUV entre 130 et 180 nm, et ce, pour une distance inter-électrodes de 2 mm. Ces travaux ont permis d'élaborer un schéma cinétique des états Xe(6s), responsables du rayonnement VUV après la phase d'excitation. En revanche, le rôle des états supérieurs (à l'origine des émissions visibles) n'a pu être exploré, le dispositif expérimental n'étant pas adapté.

C'est dans la continuité de ces études que se situe ce travail. Dans notre cas, l'analyse spectroscopique concerne le rayonnement proche ultraviolet, visible et proche infrarouge, la DBD opérant sous excitation sinusoïdale et à distance inter-électrodes variable. Le dispositif expérimental ayant été modifié, nous avons dû reprendre la caractérisation électrique afin de comparer nos résultats à ceux obtenus précédemment. Toute l'originalité de ces travaux réside dans l'identification expérimentale des termes sources de production des états Xe(6s) et des voies de peuplement de ces derniers. Nous avons eu recours à la spectroscopie d'émission et à l'enregistrement des déclins temporels des transitions atomiques les plus intenses dans le visible, notamment à 823 et 828 nm. De cette analyse, nous avons pu mettre en exergue le rôle des états Xe(6p[1/2]₀) et Xe(6p[3/2]₂) pendant la phase initiale d'excitation.

L'étude cinétique n'a pu être effectuée à partir de l'analyse temporelle des transitions visibles, la désexcitation des états Xe(6p) étant trop rapide. Nous avons dû recourir à l'excitation sélective du xénon neutre (en absence de décharge) par absorption multi-photonique. Ainsi, une meilleure analyse de la désexcitation des états Xe(6p) a permis d'obtenir les constantes de réaction et de proposer un schéma cinétique concernant ces états Xe(6p). Une modélisation 0-D complète la compréhension des principaux mécanismes ayant lieu dans ces décharges à barrières diélectriques.

Mots clés

- | | |
|---------------------------------------|---------------------------------------|
| - Décharges à barrières diélectriques | - Spectroscopie d'émission, continuum |
| - Caractérisation électrique | - Constantes de collisions |
| - Xénon | - Excitation multi-photonique |
| - Excimères | - Déclin de luminescence |