

INTRODUCTION À LA PHYSICOCHEMIE DES PLASMAS

PIERRE DEDIEU

Le plasma est un milieu méconnu qui possède pourtant de nombreuses applications. Couramment considéré comme le quatrième état de la matière, un plasma est généré en ionisant un gaz. Ce milieu est loin d'être artificiel puisqu'on estime que 99% de la matière de l'univers se trouve dans cet état. Plus proche de nous, des phénomènes comme les éclairs, les aurores boréales, les néons ou les écrans de télévision mettent en jeu des plasmas. Cet article a pour objectif de familiariser le lecteur avec les notions de base de la physicochimie des plasmas. Dans un premier temps, nous introduirons le vocabulaire nécessaire et nous examinerons les différents types de plasma ainsi que quelques systèmes expérimentaux permettant de les générer. Ensuite, nous nous intéresserons à la formation d'un plasma à partir d'un gaz et nous examinerons en particulier les caractéristiques de la géométrie à double barrière diélectrique (DBD). Enfin, nous détaillerons les différentes réactions chimiques qui se produisent dans un plasma en prenant pour exemple le cas d'une décharge plasma dans l'air.

1. INTRODUCTION

Le terme « plasma » a été introduit en 1928 par Langmuir pour désigner le milieu ionisé existant au sein des tubes à décharges.¹ Un plasma est généré en fournissant de l'énergie à un gaz, ce qui a pour effet de l'ioniser. Le milieu créé est alors électriquement neutre à l'échelle macroscopique mais à l'échelle atomique il est constitué d'ions, d'électrons libres et d'atomes ou de molécules à divers états excités. Le plasma est considéré comme le quatrième état de la matière avec les états solide, liquide et gaz. Cependant, contrairement aux autres états, la transition vers l'état plasma implique des changements dans les interactions inter-atomiques, mais aussi dans l'intégrité des atomes.

Le plasma n'est pas un milieu artificiel puisque les astrophysiciens estiment que 99% de la matière de l'univers est dans l'état plasma.² Plusieurs phénomènes visibles sur Terre mettent en jeu des plasmas et reposent sur différents modes d'apport de l'énergie au gaz. L'ionosphère terrestre est la couche superficielle de l'atmosphère terrestre, située entre 60 km et 1 000 km d'altitude environ. Les molécules de gaz qui la composent sont excités et partiellement ionisés par les rayonnements cosmiques et UV en provenance du Soleil : l'ionosphère est donc un plasma qui agit comme une couche de protection contre de nombreuses sources de rayonnement.³ Les molécules de gaz peuvent se désexciter en émettant des photons, donnant naissance aux aurores boréales et australes. Les éclairs sont un autre phénomène naturel mettant en jeu le plasma : l'apport d'énergie

se fait ici par la différence de potentiel qui donne naissance à l'éclair.⁴ Enfin, un plasma peut être généré grâce à de l'énergie thermique comme c'est le cas pour le soleil : les molécules de gaz qui le composent sont ionisées entre autres par l'énergie thermique produite lors des réactions de fusion thermonucléaire.⁵

La physique et la chimie des plasmas reposent sur les collisions entre les espèces constituant le gaz, appelées neutres, et les électrons libres. Ces collisions peuvent être de deux types : les collisions élastiques mettent en œuvre des transferts d'énergie cinétique avec conservation de l'énergie mécanique et de l'énergie interne, tandis que les collisions inélastiques mettent en œuvre des changements d'énergie interne. Les collisions inélastiques comprennent par exemple les réactions de dissociation, d'ionisation et d'attachement électronique qui sont à l'origine du plasma, ainsi que toutes les réactions chimiques. En raison de la grande différence de masse entre les électrons et les neutres, on peut distinguer dans un plasma deux températures différentes : la température électronique T_e et la température macroscopique du gaz T_g , définies telles que l'énergie des électrons et celle des neutres s'expriment $k_B T_e$ et $k_B T_g$ respectivement, avec k_B la constante de Boltzmann. On distingue usuellement deux catégories de plasmas :

- les plasmas chauds sont caractérisés par des températures du gaz de l'ordre de la température électronique $T_g \approx T_e \approx 5\,000\text{ K} - 50\,000\text{ K}$. L'équilibre thermodynamique local est alors réalisé. Ce type de plasma est généré grâce à des torches à plasma ou des arcs

électriques. Bien que très coûteux en énergie, les plasmas thermiques sont utilisés pour des procédés qui nécessitent une action thermique et chimique conjointe comme en sidérurgie, ou qui mettent en jeu des énergies d'activation très élevées comme la synthèse de la silice ou le dépôt de céramiques par vaporisation ;⁶

- les plasmas froids sont caractérisés par des températures du gaz proches de la température ambiante $T_g \leq 500$ K et des températures électroniques très supérieures $T_e \approx 10^4$ K - 10^5 K. Ces plasmas sont donc hors équilibre thermodynamique. La majeure partie de l'énergie n'est alors pas convertie en énergie thermique mais en réactivité chimique. Les tensions mises en jeu sont plus fortes que dans le cas des plasmas thermiques mais les courants sont beaucoup plus faibles, ce qui conduit à des puissances environ cent fois plus faibles.⁷

Le tableau 1 regroupe des ordres de grandeur des densités électroniques et des températures électroniques mesurées pour différents types de plasma. On peut remarquer que les gammes de densité et de température électroniques sont très larges, ce qui entraîne l'existence de toute une zoologie de plasmas.⁵ Nous nous limiterons dans cette introduction aux plasmas qui peuvent être décrits par la statistique de Boltzmann.

Milieu	n_e (m^{-3})	T_e (K)
Ionosphère	10^{11}	10^3
Décharge dans un gaz	10^{13} - 10^{18}	10^4 - 10^5
Couronne solaire	10^{11} - 10^{14}	$10^{6,5}$
Fusion magnétique	10^{20}	10^8
Cœur d'étoile	10^{29}	$10^{7,5}$
Naine blanche	10^{32}	10^7

Tab. 1 Ordres de grandeur de la densité électronique n_e et de la température électronique T_e pour quelques plasmas.⁸

Si la génération d'un plasma requiert l'utilisation d'un champ électrique, il existe de nombreuses géométries permettant de générer différents types de plasmas. Une des géométries les plus simples consiste à placer deux électrodes planes dans une enceinte remplie de gaz. Si la pression du gaz est de l'ordre de 10 mbar, on crée un plasma par *glow discharge*.⁹ Le plasma créé est homogène dans l'espace inter-électrodes et met en jeu des tensions et des courants cent à mille fois inférieurs aux autres géométries.⁹ Cependant, l'utilisation de faibles pressions et l'exposition des électrodes au plasma rendent cette géométrie difficilement utilisable à l'échelle industrielle. Pour travailler à des pressions plus élevées (à pression atmosphérique par exemple), il faut utiliser des tensions plus élevées et donc le risque de produire des arcs électriques augmente. Deux nouvelles géométries permettent de répondre à cette problématique : la décharge couronne permet de générer un plasma inhomogène entre une électrode plane et une pointe conductrice, l'asymétrie de cette géométrie permet de minimiser le risque d'arc électrique ;⁹ la décharge à double barrière diélectrique (DBD) permet de générer un plasma inhomogène entre deux électrodes séparées par deux couches de matériau diélectrique, c'est ce matériau qui permet d'empêcher la formation des arcs

électriques.⁹ Enfin, certaines géométries mettent en jeu des tensions alternatives dont la longueur d'onde est plus grande que la dimension caractéristique du réacteur : ce sont les décharges radiofréquence et micro-onde. Ces géométries permettent l'obtention d'un plasma homogène à l'échelle du réacteur et permettent également l'utilisation de réacteurs de grande taille.⁹

2. PHYSIQUE DES PLASMAS

Que se passe-t-il physiquement lors de la génération d'un plasma ? Considérons une géométrie de type *glow discharge*, où deux électrodes planes sont séparées d'une distance d . L'espace inter-électrodes est rempli de gaz et est soumis à un champ électrique uniforme E . On symbolise par A une molécule de gaz. La figure 1 montre la caractéristique tension-intensité lors de l'établissement d'un plasma dans cet intervalle gazeux. Dans cette partie, nous allons expliciter les différents phénomènes physiques qui permettent d'expliquer la forme de cette courbe.

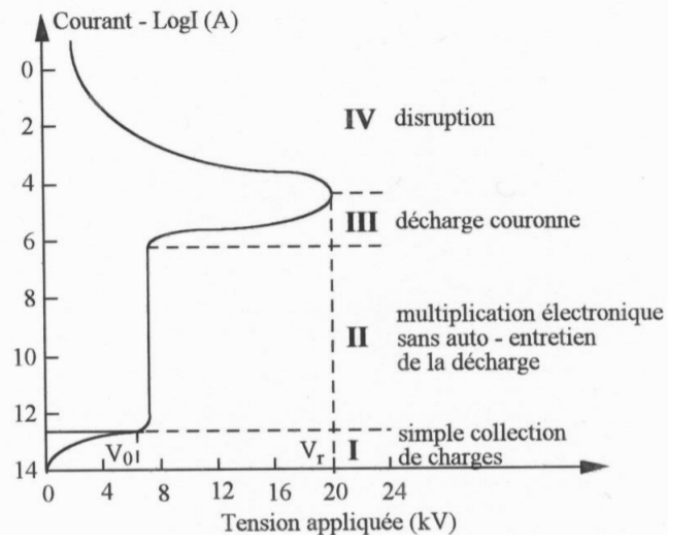


Fig. 1 Caractéristique tension-intensité lors de l'établissement d'un plasma dans un intervalle gazeux situé entre deux électrodes.⁸

Considérons un électron libre présent dans le volume gazeux. Sous l'effet du champ électrique, il est accéléré et se déplace de l'anode vers la cathode. Si la valeur du champ électrique est suffisante pour que l'énergie de l'électron devienne supérieure à l'énergie d'ionisation des molécules de gaz (transition phase I-II, figure 1), une collision inélastique peut mener à l'ionisation d'une de ces molécules selon la réaction : $A + e^- = A^+ + 2e^-$. On définit le coefficient d'ionisation α , aussi appelé premier coefficient de Townsend, comme le nombre d'électrons créés par électron incident par unité de distance selon la réaction d'ionisation ci-dessus. $\frac{1}{\alpha}$ représente le libre parcours moyen d'un électron entre deux collisions ionisantes. Si l'électron libre est créé à l'anode, on en conclut que $e^{\alpha d}$ électrons arriveront à la cathode : ce phénomène est appelé avalanche électronique ou avalanche de Townsend. Ces avalanches électroniques ont pour effet d'augmenter la quantité d'espèces chargées dans le gaz, ce qui augmente le courant

électrique le parcourant tandis que le champ électrique appliqué est constant (phase II, figure 1).

Il existe dans un plasma d'autres phénomènes pouvant mener à la production d'électrons. En particulier, l'anode est soumise à l'impact de photons émis par la désexcitation des molécules du gaz et des $e^{\alpha d} - 1$ cations produits lors d'une avalanche électronique. Les électrons arrachés à l'anode par ces processus sont appelés électrons secondaires. On définit le deuxième coefficient de Townsend γ comme étant la probabilité d'émission d'un électron secondaire à l'anode par collision : au cours d'une avalanche électronique, $\gamma(e^{\alpha d} - 1)$ électrons secondaires sont arrachés à la cathode. Pour que l'avalanche électronique puisse s'auto-entretenir et générer un plasma stable, il faut qu'au moins un électron secondaire soit produit pour qu'il puisse à nouveau créer une avalanche électronique. La condition d'auto-entretien d'un plasma s'exprime donc :

$$\gamma(e^{\alpha d} - 1) \geq 1. \quad (1)$$

Le paramètre expérimental sur lequel l'expérimentateur agit pour générer un plasma est le champ électrique appliqué au gaz. L'expression de α en fonction de E et de la pression du gaz p est :

$$\frac{\alpha}{p} = A e^{-\frac{B}{E/p}} \quad (2)$$

où A et B sont des constantes qui dépendent du gaz. Le coefficient α est donc croissant en fonction de E . Des valeurs de A et B sont données dans le tableau 2. De manière générale, A est de l'ordre de $10\text{cm}^{-1}.\text{torr}^{-1}$ tandis que B est de l'ordre de $100\text{V}.\text{cm}^{-1}.\text{torr}^{-1}$.

Gaz	A ($\text{cm}^{-1}.\text{torr}^{-1}$)	B ($\text{V}.\text{cm}^{-1}.\text{torr}^{-1}$)
Air	15	365
N_2	10	310
CO_2	20	466
H_2	5	130
Ne	4	100
Ar	12	180

Tab. 2 Paramètres A et B utilisés dans l'expression du premier coefficient de Townsend α en fonction de la nature du gaz.¹⁰

Le coefficient γ dépend du gaz, du matériau de l'anode et de son état de surface, ce qui le rend très difficile à mesurer. Cependant, les quelques mesures réalisées montrent que γ est croissant en fonction de E , comme le montrent les valeurs du tableau 3. De manière générale, γ est de l'ordre de 0,1.

Matériau	400 V	500 V
MgO	0,48	0,54
La_2O_3	0,38	0,46
Verre borosilicate	0,27	0,30
Quartz	0,22	0,23

Tab. 3 Evolution du second coefficient de Townsend γ en fonction de la tension pour différents matériaux diélectriques ou d'électrodes.¹¹

Comme les coefficients α et γ sont croissants en fonction de E , on en conclut qu'il existe une valeur de champ

électrique à partir de laquelle le critère d'auto-entretien est satisfait. La tension correspondante est appelée tension de claquage du gaz et on appelle décharge le moment où la condition d'auto-entretien est respectée (transition phase II-III, figure 1). Par abus de langage, on désigne par décharge une géométrie ou un moyen permettant de générer un plasma. Lorsque le système atteint un état stationnaire, le gaz se trouve dans l'état plasma (phase III, figure 1).

Cependant, la génération du plasma est basée sur un phénomène stochastique qui est la collision inélastique entre des électrons et les molécules du gaz. La probabilité de générer un plasma pour une tension supérieure à la tension de claquage évolue en fonction de la tension. On peut prévoir que cette probabilité est nulle pour une tension plus faible que la tension de claquage et qu'elle tend vers 1 pour une tension infinie. En définissant $M = \gamma(e^{\alpha d} - 1)$, la probabilité que le plasma stable s'établisse pour un champ électrique donné est de $1 - \frac{1}{M}$ si $M \geq 1$ et vaut 0 si $M < 1$.¹² Cet aspect stochastique est la principale source d'incertitudes lors de la mesure des paramètres décrivant le plasma.

En 1889, le physicien allemand Friedrich Paschen énonce une loi empirique selon laquelle la tension de claquage V_B d'un gaz ne dépend que du produit de sa pression p et de la distance inter-électrodes d .¹³ On peut démontrer à partir du critère d'auto-entretien (1) que cette loi s'exprime de la manière suivante :

$$V_B = \frac{Ypd}{Z + \ln(pd)} \quad (3)$$

où Y et Z sont des constantes qui dépendent de la température, de l'énergie d'ionisation des molécules qui composent le gaz, du coefficient γ et de la section efficace caractérisant les collisions entre les molécules de gaz et les électrons. A partir de cette expression, on peut en déduire le produit pd minimal ainsi que la tension de claquage minimale pour un gaz donné dans des conditions données. La courbe donnant l'évolution de V_B en fonction du produit pd est appelée courbe de Paschen. Des exemples de courbes de Paschen sont donnés dans la figure 2. Le produit pd minimal est de l'ordre de 1 Torr/cm et la tension de claquage minimale varie typiquement entre 100 V et 1 kV. Les courbes de Paschen permettent de donner un ordre de grandeur des pressions, distances inter-électrodes, puissances et tensions mises en jeu dans le cadre d'une géométrie donnée.

Le mécanisme de propagation des électrons par avalanche électronique n'est pas le seul mode de propagation observé dans un plasma. Lorsque le gaz est suffisamment ionisé (phase III, figure 1), un doigt d'ionisation très rapide appelé *streamer* peut se développer :¹⁵ lors de la génération d'une paire cation/électron par ionisation d'une molécule de gaz, un champ électrique local est créé et s'additionne au champ électrique global. Les électrons sont alors encore plus accélérés, ce qui engendre un phénomène longiligne très rapide. Le champ électrique local créé au niveau de la tête du *streamer* s'amplifie au fur et à mesure de sa progression et s'il devient suffisamment élevé, il peut alors permettre au *streamer* de se propager dans des endroits

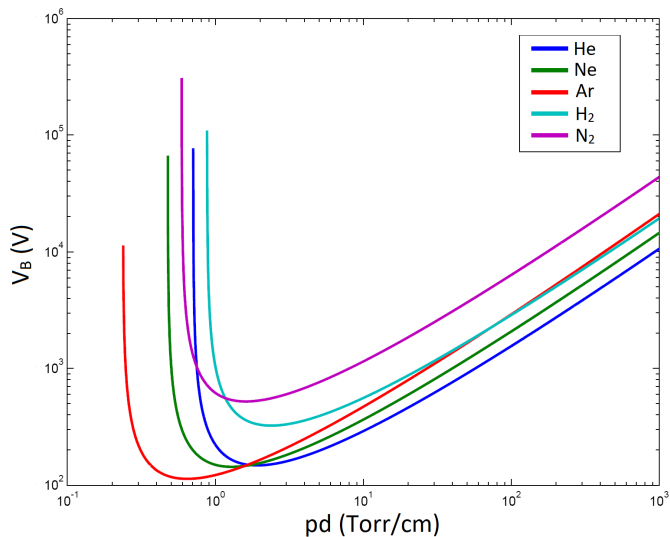


Fig. 2 Courbes de Paschen pour l'hélium, le néon, l'argon, le dihydrogène et le diazote.¹⁴

où le champ électrique global n'est pas assez fort pour permettre à un plasma d'être généré. La queue de cation laissée par le *streamer* attire vers elle les électrons libres adjacents et de multiples petites avalanches électroniques peuvent se déclencher dans son sillage, ce qui participe à l'ionisation du gaz. Le *streamer* est un phénomène localisé, qui se développe particulièrement dans les plasmas inhomogènes, comme par exemple lors de décharges DBD et couronne.⁹

Enfin, lorsque le champ électrique et le courant atteignent une valeur critique (phase IV, figure 1), toute l'énergie du plasma passe par des canaux préférentiels, créant des arcs électriques.⁸ Ce phénomène est dangereux aussi bien pour le manipulateur que pour le matériel puisqu'il met en jeu des courants et des tensions élevées sur une surface localisée.

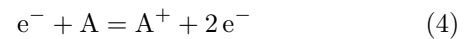
La géométrie DBD est aujourd'hui une des plus étudiée car la présence du matériau diélectrique protège les électrodes des espèces réactives créées dans le plasma. Mais quelle est l'influence de la présence de matériau diélectrique entre les électrodes sur la génération et la stabilisation du plasma ? Considérons à présent deux électrodes planes séparées d'une distance $d + a$. Sur chaque face interne des électrodes, on dispose une couche de matériau diélectrique d'épaisseur $\frac{a}{2}$. L'espace inter-électrodes est rempli de gaz et est soumis à un champ électrique uniforme E . Le critère d'auto-entretien de la décharge s'exprime toujours selon l'équation 1. Cependant, à champ électrique global identique pour les deux configurations, l'intervalle gazeux en géométrie DBD ressent un champ électrique plus faible à cause de la présence des matériaux diélectriques : la tension de claquage sera donc supérieure à celle de la géométrie précédente.

Cependant, la géométrie DBD possède plusieurs avantages : premièrement les électrodes sont protégées du milieu réactionnel par le matériau diélectrique, qui doit dans ce cas posséder le moins de défauts possible pour éviter son usure par le plasma. Ensuite, l'effet principal du matériau diélectrique est d'empêcher la formation des arcs élec-

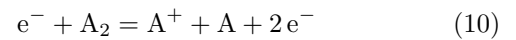
triques puisque les tensions et courants nécessaires pour s'y propager sont d'un à deux ordres de grandeur supérieurs à ceux du gaz. Lorsqu'un *streamer* ou une avalanche électronique arrive au niveau du matériau diélectrique, les charges transportées se déposent à sa surface. Les charges déposées vont écranter le champ électrique global. Comme le temps de vie de ces charges est de l'ordre de la seconde, il est possible que le champ électrique global soit tellement écranter qu'il devienne plus faible que la tension de claquage du gaz, le plasma n'est alors plus alimenté et disparaît. C'est pour éviter ce phénomène que l'on utilise une tension alternative en géométrie DBD : après le changement de polarité de la tension, le champ créé par les charges déposées à la surface des matériaux diélectriques permet alors au contraire de faciliter le dépassement de la tension de claquage.¹⁶

3. CHIMIE DES PLASMAS

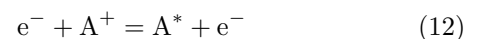
La chimie des plasmas se base sur trois types d'espèces : les espèces chargées, comme les électrons et les ions ; les espèces excitées ou métastables (excitation électronique, vibrationnelle, rotationnelle, ...); et les espèces neutres, comme les atomes du gaz ou des radicaux. Toute la réactivité du plasma provient des collisions inélastiques entre les électrons libres et les composants du gaz. Les réactions d'ionisation (4) et d'attachement électronique (5) sont en compétition et sont à la base de la génération du plasma. Ces deux réactions sont en équilibre avec leurs réactions inverses que sont la recombinaison (6) et le détachement électronique (7).



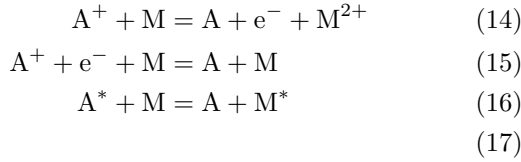
Un autre groupe de réactions comprend la réaction de dissociation (8) et les réactions d'attachement dissociatif (9) et d'ionisation dissociative (10) qui en découlent.



On peut ensuite noter la réaction d'excitation (12) qui est à la base de la formation d'espèces métastables.



Enfin, il ne faut pas oublier que les parois (symbolisées par M) jouent un grand rôle à la fois dans l'émission d'électrons secondaires (14) mais également dans diverses réactions de recombinaison électronique (15) et de désexcitation des espèces neutres (16). Toutes les réactions chimiques évoquées précédemment peuvent se dérouler aussi bien dans le volume du plasma qu'aux parois.



Les produits des réactions électroniques réagissent ensuite entre eux et avec les neutres encore présents dans le gaz pour mener à la formation des produits d'intérêt. Ces réactions sont très nombreuses et leur description complète est très fastidieuse : les modèles actuels de prédiction du comportement d'une décharge comportent couramment plus de 10 espèces réactives et plus de 100 réactions.⁸ Dans le cas plus simple d'une décharge dans l'air, la figure 3 montre l'évolution de la concentration des différentes espèces créées au cours du temps. On remarque que la durée de vie des électrons est de l'ordre de la microseconde. Ils ne sont donc pas responsables de la réactivité chimique du plasma. Ce sont les espèces à durée de vie intermédiaire qui assurent ce rôle, comme le radical O_3^\bullet ou certains états excités du dioxygène. On retrouve aux temps de vie les plus longs les produits connus d'une décharge dans l'air que sont l'ozone et les différents oxydes d'azote.⁹

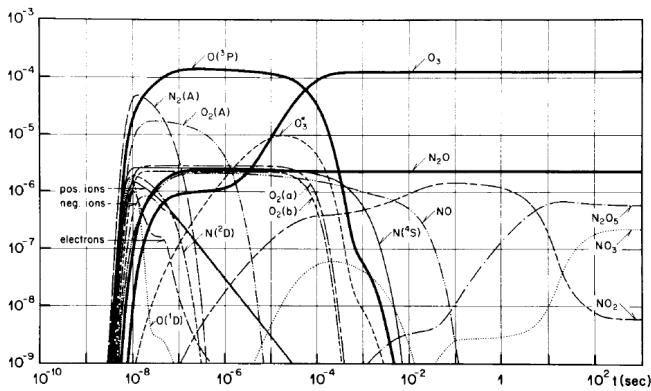


Fig. 3 Evolution temporelle des concentrations des espèces générées par une décharge dans de l'air artificiel (80% N_2 + 20% O_2).⁹

REMERCIEMENTS

Je souhaite remercier Stéphanie Ognier et Michaël Tautoulian pour leur encadrement de mon stage de Projet

Long de Recherche à l'Institut de Recherche de Chimie Paris. Cette introduction a été rédigée dans le cadre de ce stage qui portait sur la réaction de méthanation du CO_2 par plasma.

RÉFÉRENCES

- (1) LANGMUIR, I. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1928**, *14*, 11.
- (2) NISHIKAWA, K.; WAKATANI, M., *Plasma Physics : Basic Theory with Fusion Applications*, 3rd; Springer Science & Business Media : 2013.
- (3) KELLEY, M. C., *The Earth's Ionosphere : Plasma Physics & Electrodynamics*, 2nd; Elsevier : 2009.
- (4) RAKOV, V. A.; UMAN, M. A., *Lightning : Physics and Effects*; Cambridge University Press : 2003.
- (5) BAUMJOHANN, W.; TREUMANN, R., *Basic Space Plasma Physics*; Imperial College Press : 1996.
- (6) SAMAL, S. *J. Clean. Prod.* **2017**, *142* , 3131-3150.
- (7) ODIC, E. Etude d'une décharge moyenne fréquence avec barrière diélectrique ainsi que de la réactivité chimique du plasma généré. fr, thèse de doct., Université Paris 6, 1998.
- (8) ROYOUN, P.-A. Développement de nouvelles voies de synthèse en microréacteurs plasmas gaz-liquide. fr, thèse de doct., ENSCP - PSL, 2021.
- (9) ELIASSON, B.; KOGELSCHATZ, U. *IEEE Trans. Plasma Sci.* **1991**, *19* (6) , 1063-1077.
- (10) FRIDMAN, A.; CHIROKOV, A.; GUTSOL, A. *J. Phys. D : Appl. Phys.* **2005**, *38* (2) , R1-R24.
- (11) UCHIKE, H.; MIURA, K.; NAKAYAMA, N.; SHINODA, T.; FUKUSHIMA, Y. *IEEE Trans. Electron. Devices* **1976**, *23* (11) , 1211-1217.
- (12) WIJSMAN, R. A. *Phys. Rev.* **1949**, *75* (5) , 833-838.
- (13) PASCHEN, F. *Ann. Phys.* **1889**, *273* (5) , 69-96.
- (14) LIEBERMAN, M. A.; LICHTENBERG, A. J., *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*, Wiley, 2005.
- (15) LOZANSKI, E. D. *Sov. Phys. Usp.* **1975**, *18* (11), 893-908.
- (16) PARVULESCU, E. V. I.; MAGUREANU, M.; LUKES, P., *Plasma Chemistry and Catalysis in Gases and Liquids*, Wiley-VCH, 2012.