

Université de Montréal

**ÉTUDE SPECTROSCOPIQUE DE DÉCHARGES À BARRIÈRE
DIÉLECTRIQUE À LA PRESSION ATMOSPHÉRIQUE DANS
DES MÉLANGES Ar/NH₃ ET Ar/LACTATE D'ÉTHYLE**

fait par

Edouard DESJARDINS

Département de Physique, Faculté des Arts et Sciences

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

Août 2017

© Edouard Desjardins 2017

Résumé (français)

Le présent mémoire est consacré à l'étude spectroscopique de décharges à barrières diélectriques à la pression atmosphérique dans des mélanges Ar/NH₃ et Ar/lactate d'éthyle. Nous avons pu extraire, à l'aide d'un modèle collisionnel radiatif, le comportement des espèces actives à l'intérieur de ces décharges dont les électrons et les espèces excités d'argon. Une étude temporelle du développement d'une décharge a permis de déterminer que la température électronique est maximale en début de décharge, qu'ensuite la densité électronique est maximale, résultant en une baisse de la température électronique et finalement que la densité d'atomes métastables est maximale, contribuant ainsi à la majorité de la luminosité de la décharge. De plus, une corrélation entre la température électronique et la densité d'atomes métastables permet d'établir que les processus d'excitation et d'ionisation par étape dominant ce type de décharge. Nous avons ensuite démontré que le rapport entre les raies d'émission de l'argon et du NH n'est pas un bon indicatif de l'évolution de la fonction de distribution en énergie des électrons à l'intérieur de ce type de décharge. Finalement, l'utilisation de ces décharges de type mélange Penning afin de réaliser des dépôts de couches minces biodégradables sur des substrats thermosensibles en vue d'utilisations biomédicales est présenté en annexe sous forme d'articles en collaboration avec l'Université Laval à Québec (Canada) et l'Université Paul Sabbatier à Toulouse (France).

Mots clés : Décharge à barrières diélectriques, Pression atmosphérique, Argon, NH₃, Lactate d'éthyle, Température électronique, Densités d'atomes métastables, Spectroscopie, Modèle collisionnel-radiatif

Résumé (english)

This thesis consists of an emission spectroscopy study of dielectric barrier discharges at atmospheric pressure in Ar/NH₃ and Ar/Ethyl lactate mixtures. We were able to extract, by combining optical emission spectroscopy with a collisional-radiative model, the behaviour of active species inside the plasma like electrons and excited species. A time resolved study of the development of the discharge enabled us to determine that the electron temperature was at its maximum at the beginning of the discharge, then the electron number density rose to its maximum to the detriment of the electron temperature, followed by a fall of the electron density combined with a rise of the argon metastable number density associated with most of the light emission of the plasma. Moreover, a correlation between the electron temperature and the argon metastable number density permitted us to establish that the step-wise excitation and ionization processes were dominant in this type of plasma. We then showed that the ratio of argon and NH emission lines was not a good indicator of the behaviour of the electron energy distribution function. Finally, these types of Penning mixture discharges were used in thin-film deposition processes of biodegradable films on a thermal substrate for biomedical applications, as shown in the annexes through articles written in collaboration with l'Université Laval in Québec (Canada) and l'Université Paul Sabatier in Toulouse (France).

Key words: Dielectric barrier discharges, Atmospheric pressure Argon, NH₃, Ethyl lactate, Electron temperature, Metastable number density, Spectroscopy, Collisional radiative model

Tables des matières	page
Résumé Français	3
Résumé Anglais	4
Tables des matières	5
Liste des tableaux	7
Liste des figures	8
Remerciements	10
Introduction générale	11
Chapitre 1 : Principes généraux et revue de littérature	14
1.1 Rappel sur le claquage et les régimes de décharges en courant continu	14
1.2 Claquage de Townsend vs claquage <i>streamer</i>	18
1.3 Physique des plasmas produits par des champs électriques oscillants	29
Chapitre 2 : Montage expérimental et méthode de caractérisation	33
2.1 Montages expérimentaux	33
2.2 Diagnostiques électriques	34
<u>2.2.1 Bases physiques</u>	34
<u>2.2.2 Exemples de mesures</u>	36
2.3 Diagnostiques optiques	39
<u>2.3.1 Mesures de spectroscopie optique d'émission</u>	39
<u>2.3.2 Bases physiques</u>	41
2.4 Modèle collisionnel-radiatif	45
<u>2.4.1 Mécanismes de population et de dépopulation des niveaux 2p</u>	47
<u>2.4.2 Sections efficaces et taux de réaction</u>	53
<u>2.4.3 Équation d'équilibre Gains-Pertes</u>	55
<u>2.4.4 Facteurs d'échappement</u>	56
<u>2.4.5 Calcul de spectres synthétiques</u>	60
<u>2.4.6 Calcul d'erreur</u>	61

<u>2.4.7 Autres données à considérer</u>	62
Chapitre 3 : Études de la température électronique et de la densité de métastables et de résonants dans une DBD à base d'argon	64
3.1 Article	64
3.2 Principaux résultats	88
Chapitre 4 : Analyse de la température des électrons via le rapport de raie Ar/NH	89
4.1 Rappel sur les résultats de Bazinette et al. [33]	89
4.2 Mesures du rapport Ar/NH dans une DBD Ar/NH ₃	92
Conclusion générale	98
Références	101
Annexe 1	105
Annexe 2	126

Liste des Tableaux	page
Tableau I. Nombre de paires électron-ion engendrées dans l'air à la pression atmosphérique	22
Tableau II. Régime de fonctionnement pour une décharge filamentaire	25
Tableau III. Comparaison des principales caractéristiques des décharges luminescentes et Townsend.	27
Tableau IV. Constantes utilisées.	38
Tableau V. Listes des mécanismes de population et dépopulation considérés dans le modèle	49-53

Liste des Figures	page
Fig 1. Schéma d'un montage en courant continu.	14
Fig 2 Loi de paschen.	15
Fig 3 Régimes de décharge en courant continu.	16
Fig 4. Apparition de zones lumineuses et sombres dans les décharges luminescentes normales.	17
Fig 5. Deux régimes de création de porteurs en claquage de Townsend.	18
Fig 6. Schéma d'une avalanche électronique de type <i>streamer</i> dans un seul canal d'ionisation.	20
Fig 7. Développement d'un <i>streamer</i> .	20
Fig 8. Évolution de la tension au gaz selon le courant appliqué pour une décharge Townsend et <i>streamer</i> .	21
Fig 9. Exemple d'une décharge corona cylindrique.	22
Fig 10. Différentes configurations possibles d'insertion d'un diélectrique dans une décharge pour éviter de passer au régime d'arc.	24
Fig 11. Exemple de claquage filamentaire.	25
Fig 12. Régime diffus en hélium et en azote.	26
Fig 13. Exemple de courant en DBD de N ₂ à la PA.	28
Fig 14. Plasma d'hélium dans un gap de 3mm alimenté à 13,56 MHz en mode α et γ .	31
Fig 15. Ratio entre la raie d'argon (696nm) et la raie de NH (324 nm) en fonction de la fréquence pour différente puissance moyenne dans la décharge.	32
Fig 16. Schéma du montage de la DBD.	33
Fig 17. Schéma du circuit équivalent d'une DBD homogène.	35
Fig 18. Le voltage appliqué (V_a), le courant mesuré (I_m), le voltage au gaz (V_g) et le courant de conduction (I_{cond}) pour une même mesure.	37

Fig 19. Spectre d'argon de 675 à 875 nm.	41
Fig 20. Exemple d'ajustement de la loi de Boltzmann.	43
Fig 21. Différentes notations pour les niveaux d'énergies de l'argon.	44
Fig 22. Fonction de réponse pour le spectromètre Isoplan.	44
Fig 23. Schéma des différents mécanismes de population et de dépopulation des niveaux 2p de l'argon considérés dans le modèle collisionnel-radiatif.	48
Fig 24. Coefficient de réaction k selon T_e .	54
Fig 25. Exemple de comparaison de raies avec 12 raies sélectionnées pour l'étude.	61
Fig 26. Exemple de <i>PSE</i> sur une plage de T_e et densité de métastable.	63
Fig 27. Irradiance du plasma dans le régime luminescent à 50 kHz avec une densité de puissance de 0.7 cm^{-3} .	90
Fig 28. Rapport de la raie 696 nm de l'argon sur la raie 324 nm du NH pour une DBD.	93
Fig 29. La température électronique et la densité d'atomes métastables et résonants pour une DBD.	94
Fig 30. Comportement du rapport de population $n_{\text{Ar}^m} / n_{\text{NH}}$ selon le développement temporel de la décharge.	97

Remerciements

J'aimerais tout d'abord remercier Luc Stafford de m'avoir offert la chance de poursuivre ma formation sous son mentorat. Son écoute, sa flexibilité, sa compréhension et sa capacité à véhiculer ses connaissances ont fait en sorte que ce mémoire ait pu arriver à terme. Son humour et sa franchise, son intelligence et sa pertinence font en sorte que c'était et ce sera toujours un honneur de travailler avec lui.

J'aimerais ensuite remercier Antoine Durocher-Jean dit « le Magnifique » pour sa facilité d'approche, sa patience, sa gentillesse, sa bonté et sa grande contribution à mes connaissances dans le domaine des plasmas et au travail qui suit. Travailler à ses côtés fait de moi un meilleur physicien chaque jour.

J'aimerais aussi souligner le support de tous les membres de physique des plasmas de l'UdeM, tant dans le groupe PHARE qu'en périphérie. Nous avons su développer une collaboration fluide et saine, ce qui fait en sorte que peu de domaines des plasmas sont hors d'atteinte de ma compréhension. Merci à la grande expertise de Jacopo, Xavier, Pierre, Germain, Simon, Siavash, Vincent (Grand), Vincent (Petit), Jean-Sébastien, Olivier, Julien, Mathias, Florence et bien sûr, l'irremplaçable Danielle. *Plasma is love, Plasma is life.*

Finalement, j'aimerais souligner le support de celles et ceux que j'ai croisés durant mon long parcours atypique et tardif vers la physique, tant dans un contexte professionnel que personnel. Merci à ma mère Liette, à mes frères Maxime et Mathieu, à mes collègues du McCarold's, du Baptiste sur Masson, de l'Espace Public et bien sûr, à Ellora qui a toujours su mettre un sourire sur ce visage barbu durant ce projet qui est maintenant mon mémoire de maîtrise.

Introduction générale

Le terme plasma pour identifier un gaz ionisé fût utilisé pour la première fois par Irving Langmuir dans les années 1920 bien que d'autres physiciens tels Sir William Crookes ou Sir J.J. Thompson aient étudié des phénomènes connexes auparavant. Depuis ce jour, l'étude de cet état de la matière sous toutes ses formes est un point pivot de la recherche autant fondamentale qu'appliquée. Bien que les plasmas puissent être produits dans plusieurs milieux et dans plusieurs régimes différents, l'étude qui suit s'attardera aux plasmas hors équilibre thermodynamique générés dans des gaz à la pression atmosphérique. L'une des applications principales de ces plasmas est la synthèse et le traitement de couches minces dans le but de conférer au matériau traité par plasma de nouvelles propriétés. Par exemple, en ayant recours à un précurseur organique dans le plasma, il est possible d'obtenir des groupements C_xH_y pouvant se déposer à la surface de l'échantillon et ainsi lui conférer des propriétés hydrophobes. Afin de bien comprendre la cinétique de fragmentation des précurseurs dans les plasmas hors équilibre thermodynamique ainsi que la dynamique de croissance de la couche mince, il est important d'étudier les propriétés fondamentales de ces décharges. Ceci inclut les populations et températures de l'ensemble des espèces (ions, électrons, espèces excitées, photons) impliquées non seulement dans les processus de fragmentation dans la phase gazeuse, mais aussi dans les processus de surface ayant lieu à l'interface plasma-substrat.

De manière générale, on peut classer les plasmas produits en laboratoire selon deux principales catégories : les plasmas thermiques (milieu en équilibre thermodynamique) et les plasmas froids (milieu hors équilibre thermodynamique dans lequel la température des électrons est largement supérieure à celle des ions et des neutres). Bien que les plasmas hautement collisionnels à la pression atmosphérique sont souvent associés à des plasmas thermiques, nous examinerons le cas des plasmas froids faiblement ionisés dans lesquels la température des espèces lourdes (ions, neutres) est près de 300K. Ce type de décharge est

pertinent pour plusieurs applications puisqu'il permet de fonctionnaliser des matériaux ou de déposer des couches minces sur des substrats thermosensibles comme les polymères.

Dans ce contexte, nous avons eu recours dans ce travail de maîtrise à des décharges à barrière diélectrique (DBD) à la pression atmosphérique. En régime DBD, nous déposons sur les électrodes (généralement en configuration plan-plan) au moins un diélectrique permettant d'éviter le passage du plasma vers un régime d'arc et donc la transition vers le régime de plasma thermique. Comme nous le verrons plus loin, ce type de décharge permet également, sous certaines conditions, d'obtenir des décharges homogènes plutôt que filamenteuses. Cette homogénéité est évidemment souhaitable pour traiter ou déposer des couches sur des surfaces de manière uniforme. Malgré le grand potentiel de ces plasmas, nous remarquons toutefois en consultant la littérature scientifique qu'il existe peu d'effort pour diagnostiquer les particules chargées à l'intérieur des décharges à barrières diélectriques à la pression atmosphérique et ce, même si ces espèces jouent un rôle crucial dans l'évolution des propriétés physico-chimiques du milieu et donc sur les dynamiques de traitement et de dépôt des matériaux. Pour pallier cette lacune, nous avons mis au point une méthode spectroscopique couplée à un modèle collisionnel-radiatif (CR) pour déterminer la température des électrons et la densité d'atomes excités dans des DBD à base d'argon.

Ainsi, le premier chapitre de ce mémoire portera sur les principes généraux des plasmas de laboratoire à la pression atmosphérique. Il présentera aussi une revue de la littérature sur ce qui s'est fait jusqu'à présent dans le domaine des DBD d'argon. Par la suite, le deuxième chapitre discutera des différents montages utilisés pour la partie expérimentale de l'étude ainsi que les différents diagnostics électriques et optiques des DBD. Nous verrons ensuite à la fin de ce chapitre les détails du modèle CR utilisé pour interpréter les spectres d'émission optique mesurés. Le troisième chapitre présentera le fruit de nos travaux sous la forme d'un article dans le cas particulier des DBD d'argon en présence de NH_3 ou de lactate d'éthyle. Tel que discuté en annexe, ce dernier précurseur est particulièrement intéressant pour la synthèse de couches minces biodégradables pour des applications biomédicales. En

particulier, nous étudierons dans ces contributions le comportement des espèces électroniques et métastables tout au long du développement de la décharge. Au chapitre 4, des mesures et analyses supplémentaires de la DBD Ar/NH₃ seront aussi présentées.

Chapitre 1 : Principes généraux et revue de littérature

1.1 : Rappel sur le claquage et les régimes de décharges en courant continu

Parmi l'ensemble des méthodes utilisées pour la création de plasmas en laboratoire (par exemple, les plasmas produits par des ondes électromagnétiques, les plasmas à couplage inductif, les plasmas produits par laser, etc.), le cas le plus simple reste l'application d'une différence de potentiel U entre deux électrodes métalliques, ce qui donne lieu à une décharge en courant continu (CC) (Fig. 1).

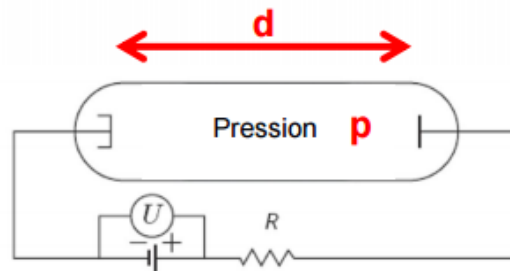


Fig 1. Schéma d'une décharge en courant continu.

Dans cette configuration plan-plan, la tension nécessaire pour le claquage ou la rupture diélectrique du gaz dépend de la pression dans l'enceinte (p), de la distance entre les électrodes (d) et de la nature du gaz utilisé. À la figure 2, on remarque que cette tension de claquage (V_B) passe par un minimum en fonction du produit pd . C'est ce que l'on nomme la Loi de Paschen.

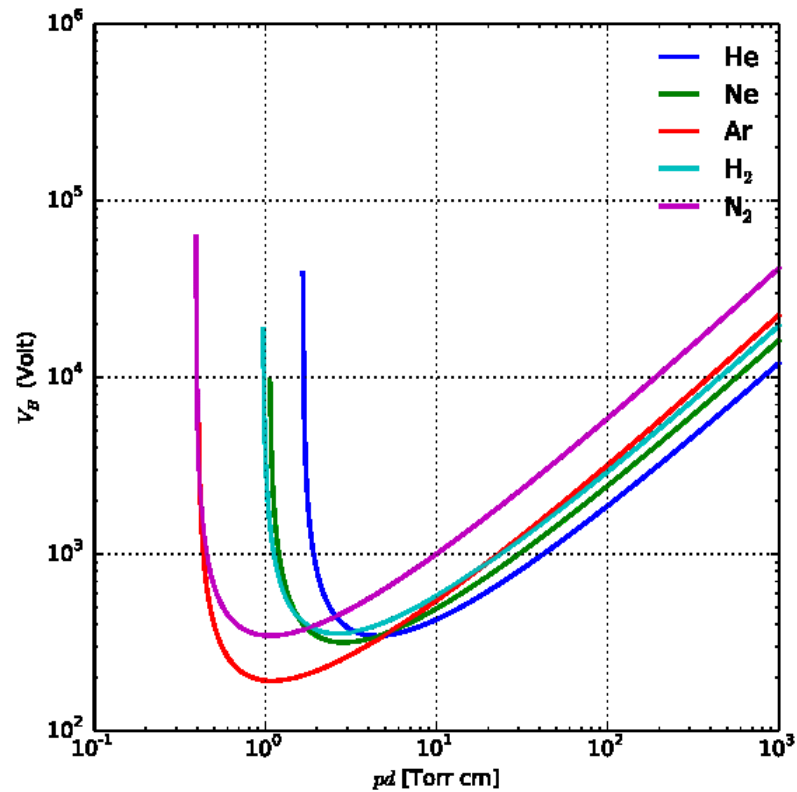


Fig 2. Tension de claquage (V_B) selon le produit pression-distance (pd) pour l'Hélium (He), le Néon (Ne), l'Argon (Ar), l'Hydrogène (H₂) et l'Azote (N₂). On remarque une valeur de pd pour laquelle V_B est minimal. On nomme cette relation la Loi de Paschen [1].

Ce minimum découle du fait que lorsque le produit pd est trop faible (milieu faiblement collisionnel), il est difficile pour les électrons de trouver des partenaires pour l'ionisation. Il faut donc compenser avec des électrons plus énergétiques pour obtenir un taux d'ionisation convenable avant que les électrons ne perdent toute leur énergie par collision ou par diffusion vers les parois de l'enceinte. Lorsque pd est trop grand, l'augmentation de V_B est causée par les pertes d'énergie des électrons par collisions dans la phase gazeuse (milieu fortement collisionnel). À nouveau, il faut compenser par des électrons plus énergétiques pour obtenir un taux d'ionisation convenable contre les pertes d'énergie via les processus collisionnels.

Après claquage, le régime de décharge dépend de l'intensité du courant circulant dans le système (Fig. 3 section C). À faibles densités de courant, on obtient généralement une décharge dite de Townsend très peu lumineuse dans laquelle la densité d'ions positifs est largement supérieure à celle des électrons (milieu non macroscopiquement neutre). Ceci s'explique par la plus grande vitesse des électrons par rapport à celle des ions via les processus de dérive électrique et de diffusion.

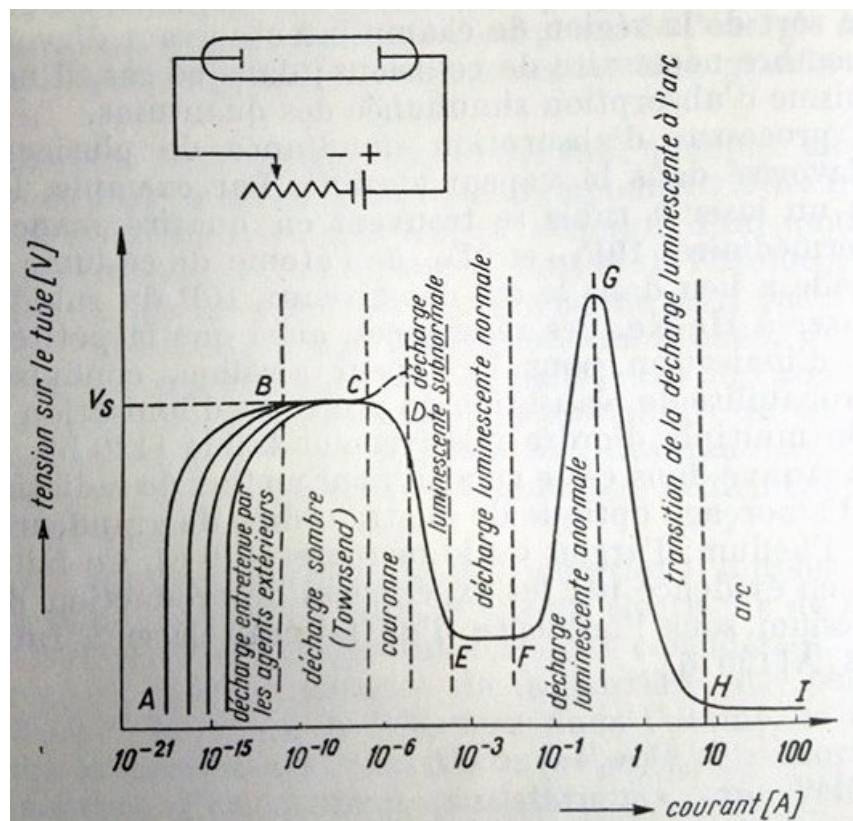


Fig. 3. Représentation des différents régimes de décharge atteignables dans une configuration CC en fonction du courant pour une décharge de Ne à une pression de 1 torr [2].

Dans le régime de Townsend, le champ électrique est uniforme dans tout l'espace inter électrode de manière identique à celui dans le vide. Lorsque le courant augmente, la distribution du champ électrique devient modifiée par la charge d'espace. On note alors une

chute de potentiel plus marquée au voisinage de la cathode, ce qui donne lieu à diverses zones lumineuses comme le montre la figure 4.

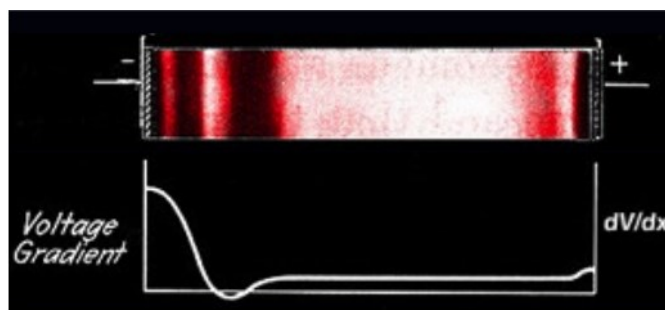


Fig 4. Apparition de zones lumineuses et sombres dans les décharges lumineuses normales.

Dans ce régime dit luminescent normal, on obtient un milieu macroscopiquement neutre dans la région centrale très lumineuse appelée colonne positive. Du côté de la cathode, dont le potentiel est plus faible que celui du plasma, on obtient une gaine ionique dans laquelle la population d'ions est plus grande que celle des électrons. Au contraire, du côté de l'anode, on obtient une gaine électronique dans laquelle la population d'électrons est plus grande que celle des ions [3]. Notons également la présence d'une zone lumineuse dans la gaine cathodique. C'est la lueur négative associée à l'émission d'électrons secondaires de la cathode. Rapidement repoussés par le potentiel de la gaine, ces électrons « chauds » peuvent donc exciter les atomes du gaz de sorte que ces niveaux peuvent ensuite se désexciter et émettre la radiation observée.

Lorsque la densité de courant continue de croître, l'augmentation de la densité de charges produit des champs de charge d'espace très importants. On entre alors dans le régime de décharge anormale. Si le courant continue d'augmenter, un chauffage des électrodes peut se produire, ce qui engendrera de l'émission thermo-ionique. Comme ce type de phénomène

favorise l'apport d'électrons dans la décharge, on note généralement une baisse importante de la tension aux bornes du système. C'est le régime d'arc. À l'évidence, ce régime est fort dommageable pour les électrodes.

1.2 Claquage de Townsend vs claquage *streamer*

Au cours du développement de la décharge lumineuse, deux mécanismes jouent sur la prolifération des porteurs de charges (Fig 5).

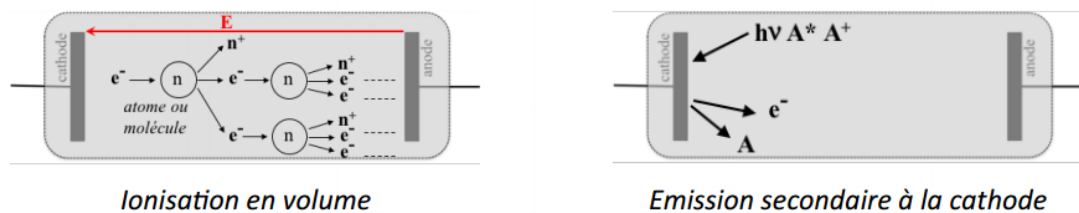


Fig 5. Deux régimes de création de porteurs en claquage de Townsend. L'avalanche électronique (α) causée par l'ionisation en volume et l'émission secondaire causée par bombardement de la cathode (γ).

Le premier repose sur l'avalanche électronique causée par l'ionisation du gaz par collisions électroniques. Ce phénomène d'ionisation en volume est caractérisé par le premier coefficient de Townsend α qui dépend de la probabilité qu'un électron ait suffisamment d'énergie pour ioniser un atome du gaz et que cet électron ait un libre parcours moyen assez grand pour gagner l'énergie nécessaire entre deux collisions et ioniser le neutre. Le deuxième mécanisme repose sur l'émission secondaire d'électrons par bombardement ionique de la cathode. Il est caractérisé par le coefficient de Townsend γ défini comme le rapport entre le nombre d'électrons secondaires créés sur le nombre d'ions positifs incidents. Ce facteur dépend grandement de la nature des électrodes et peut aussi augmenter en présence d'autres

espèces actives comme les espèces métastables et les rayons UV [4]. L'importance de chacun de ces coefficients permet de déterminer si la décharge opère dans un régime α ou un régime γ . Nous reviendrons sur ces aspects à la fin de la section 1.3.

Dans le cas des plasmas hors équilibre thermodynamique à la pression atmosphérique, il est possible d'obtenir un régime dit de *streamer*. La théorie sur ce type de régime a été développée par Loeb [5], Meek [6] et Raether [7]. Lorsque le champ électrique appliqué et la densité des particules chargées créées par multiplication électronique sont suffisamment élevés, une seule avalanche électronique s'avère nécessaire pour développer la décharge. Selon la théorie, la multiplication électronique en volume (coefficient de Townsend α) doit atteindre un facteur multiplicatif de 10^8 pour obtenir ce type de claquage. Cette avalanche, tributaire d'une multiplication électronique ayant une seule source (Fig 6), crée un canal ionisé en se développant vers l'anode et est suffisante pour modifier le champ électrique de charge d'espace dans la décharge. Lorsque cette avalanche se rend à l'anode, les électrons en tête pénètrent dans celle-ci. Il y a donc perte de neutralité à cet endroit de sorte que la concentration d'ions est maximale. La plus grande modification du champ interne se fera donc à cet endroit. Si cette modification du champ électrique est assez grande pour être comparable au champ initial appliqué, des avalanches secondaires peuvent se diriger vers la tête de l'avalanche primaire (vers l'anode). Comme les électrons s'écoulent vers l'anode et que les ions restent en place vu leur plus petite mobilité, une décharge « neutre » se développe de l'anode vers la cathode jusqu'à connecter les deux électrodes en un seul et unique filament, communément appelé un *streamer* (Fig 7).

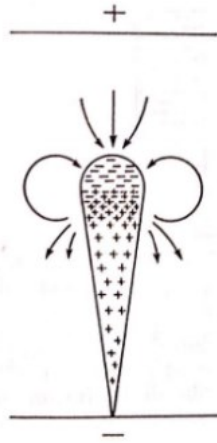


Fig 6. Avalanche électronique de type *streamer* dans un seul canal d'ionisation. [2]

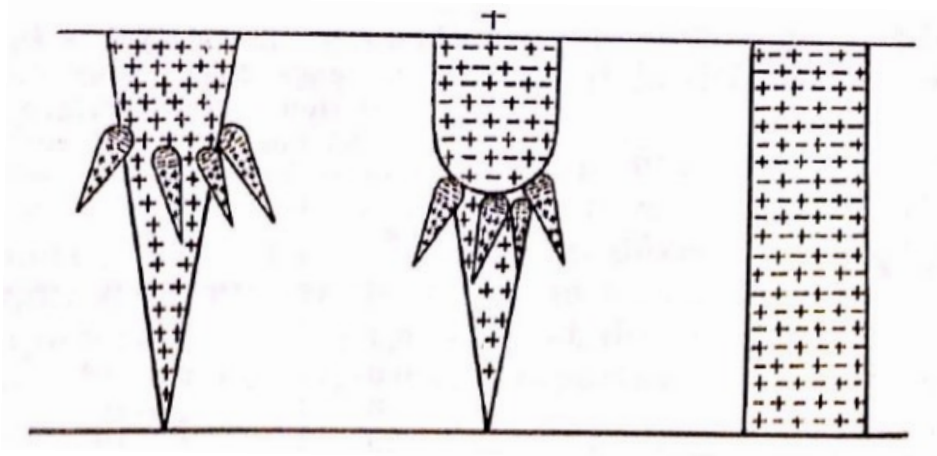


Fig 7. Développement d'un *streamer*. À gauche, la création d'avalanches électroniques secondaires. Au centre, le *streamer* qui se propage de l'anode vers la cathode. À droite, le filament de plasma fortement ionisé. [2]

Comme ce type de claquage fait place à des décharges filamenteuses, nous obtenons alors des plasmas fortement inhomogènes dans l'espace inter électrode. Le claquage de type *streamer* est beaucoup plus rapide que celui de Townsend (Fig 8). Comme la décharge est ponctuelle sur l'électrode, il devient alors plus facile de passer au régime d'arc qui peut être fortement dommageable pour les électrodes.

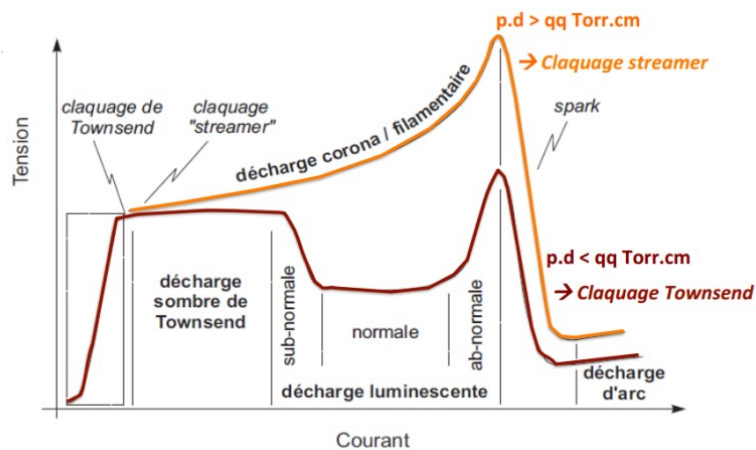


Fig 8. Évolution de la tension au gaz selon le courant appliqué. En rouge, le claquage de Townsend décrit précédemment. En orange, le claquage *streamer* montrant un claquage et un passage au régime d'arc plus direct.

Le produit pd permet de déterminer si une décharge sera en régime *streamer* ou Townsend. La différence entre les deux types de claquage dépend de la nature du gaz utilisé, soit par son coefficient d'ionisation (α) ou par sa dépendance avec le champ électrique appliqué. À titre d'illustration, le Tableau I présente le nombre de paires électron/ion engendrées dans l'air à la pression atmosphérique pour un champ électrique de 32 kV/cm ($\alpha = 18.4 \text{ cm}^{-1}$)[2]. Pour des distances supérieures au cm, la multiplication électronique devient suffisante ($>10^8$) pour conduire au claquage *streamer*. Au contraire, à faible distance, elle est suffisamment faible pour donner lieu au claquage de Townsend.

A (cm ⁻¹)	exp(αx) (sans unités)
0.4	1.6 x 10 ³
0.6	6.3 x 10 ⁴
0.8	2.5 x 10 ⁶
0.9	1.6 x 10 ⁷
1.0	1.0 x 10 ⁸

Tableau I. Nombre de paires électron-ion engendrées dans l'air à la pression atmosphérique.

[2]

Dans des conditions opératoires données, afin d'éviter le passage l'arc, plusieurs solutions sont disponibles. Tout d'abord, la modification de la forme des électrodes de façon asymétrique permet d'empêcher la décharge de se rendre à l'autre électrode. C'est la décharge *corona* illustré à la figure 9. Par exemple, en configuration cylindrique, le champ fort à l'électrode interne décroît en $1/r$, confinant ainsi le plasma près de l'électrode interne [8]. Cette diminution du champ électrique ralentit donc la multiplication électronique de l'électrode interne vers l'électrode externe et donc la possibilité du développement de l'arc.

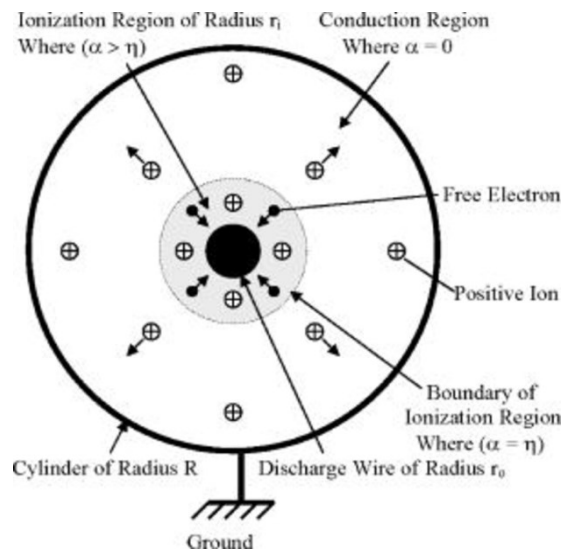


Fig 9. Exemple d'une décharge corona cylindrique. [9]

Une autre manière d'éviter le passage au régime d'arc est d'utiliser une tension nanopulsée [10]. Comme la transition de *streamer* vers l'arc dans l'air à la pression atmosphérique prend environ 500 ns et que la vitesse de propagation d'un *streamer* entre deux électrodes est de l'ordre de 10^9 mm/s [5,6,7], pour des distances interélectrodes de l'ordre de quelques millimètres, l'utilisation d'un pulse de plus courte durée que le temps de propagation d'un *streamer* d'une électrode à l'autre permet d'obtenir un fort courant assurant l'allumage de la décharge sans transitionner vers le régime d'arc.

Il est aussi possible de rajouter une capacitance en série avec les électrodes afin d'ajuster la tension appliquée sur le gaz durant le développement de la décharge. Ceci est facilement obtenu en ajoutant un diélectrique solide sur au moins une des deux électrodes en configuration plan-plan (Fig 10). Différentes configurations de l'ajout du diélectrique sont possibles. On parlera donc de *Décharges à Barrières Diélectriques* (DBD). Durant le premier demi-cycle de l'excitation oscillante (généralement sinusoïdale), la décharge s'amorce et il y a accumulation de charges sur le diélectrique lorsque la tension appliquée au gaz est égale à la tension de claquage. Par la suite, comme la décharge se développe jusqu'à extinction due à la fin du premier demi-cycle d'excitation, nous obtiendrons un moment où la tension au gaz sera plus faible que la tension nécessaire pour l'entretien de la décharge et elle s'éteindra. Lorsque l'excitation sinusoïdale est ensuite dans son demi-cycle subséquent, la polarité entre les électrodes change. Comme certaines charges sont accumulées sur le diélectrique opposé, le claquage subséquent nécessitera un champ plus faible [11,12]. C'est l'effet mémoire des DBDs sur lequel nous reviendrons plus loin.

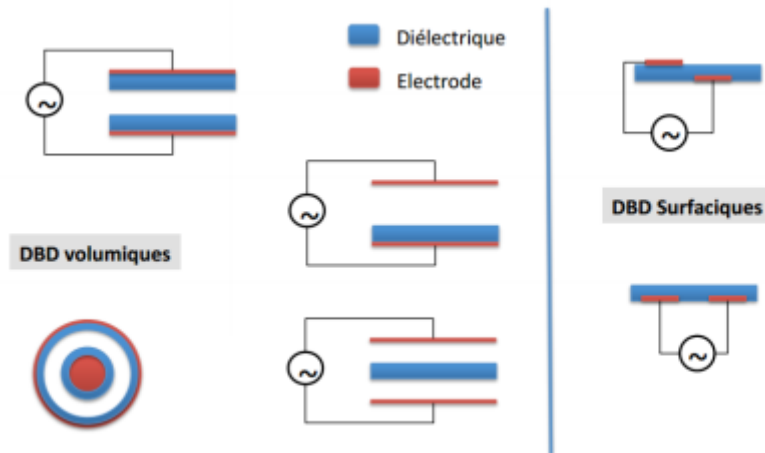


Fig 10. Différentes configurations possibles d'insertion d'un diélectrique dans une décharge pour éviter de passer au régime d'arc. On parle ici de Décharge à Barrière Diélectrique (DBD). [13,14]

Il est possible, en configuration DBD, d'obtenir des décharges tant diffuses (homogènes) que filamenteuses (inhomogènes). Pour un produit pd d'environ une dizaine de Torr cm, le claquage habituel en DBD est de type *streamer* et donc filamenteuse (Fig 11). Les filaments possèdent typiquement un diamètre entre 100 et 300 μm et durent environ 10 à 100 ns. Dans le filament, la densité électronique peut atteindre jusqu'à 10^{14} cm^{-3} et la température électronique varie entre 1 et 10 eV [14,15]. Ces données sont rapportées dans le tableau II. Le courant de décharge se démarque par la présence de plusieurs pics successifs dus aux filaments distribués de manière aléatoire dans le temps et l'espace. Dans certains cas, cette distribution peut néanmoins devenir ordonnée par des effets collectifs [16,17]. Comme la durée de vie des charges sur le diélectrique peut être plus élevée que la fréquence d'oscillation du champ électrique oscillant, il est possible d'obtenir un effet mémoire de sorte que les charges demeurent présentes entre deux décharges, modifiant ainsi le champ électrique appliqué et créant des filaments stationnaires [11,12].

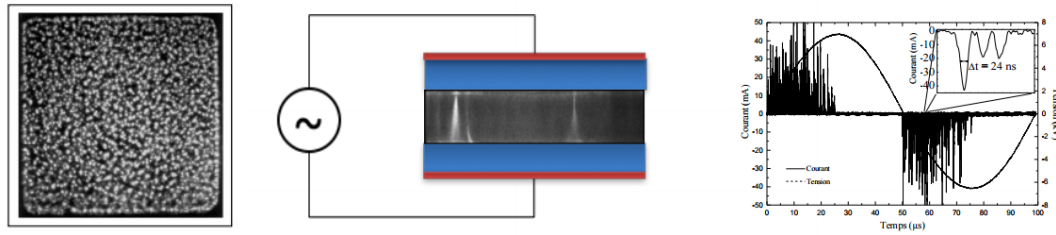


Fig 11. Exemple de décharge filamentaire. À gauche et au centre, image vue de haut (gauche) et de côté (centre) d'une DBD en régime filamentaire. À droite, exemple du courant de décharge et de tension appliquée typique d'une décharge filamentaire. [18]

Densité de courant ($A\ cm^{-2}$)	100 - 1000
Densité électronique (cm^{-3})	$10^{14} - 10^{15}$
Énergie électronique moyenne (eV)	1 - 10

Tableau II. Régime de fonctionnement pour une décharge filamentaire. [14,15]

Bien que le régime filamentaire soit considéré comme "normal" en configuration DBD à la pression atmosphérique, il existe plusieurs moyens d'obtenir des décharges homogènes similaires à celles observées à pression réduite. Dans le régime homogène, on passe du claquage *streamer* au claquage Townsend, comme le montre la figure 8. Tel que mentionné précédemment, ceci peut être réalisé en diminuant la multiplication électronique dans l'espace inter électrode en ajustant le produit pd et/ou la distribution spatio-temporelle du champ électrique appliqué, en jouant sur l'effet mémoire ou encore en modifiant la cinétique d'ionisation par un mélange Penning comme nous le verrons plus loin. Dans ce régime homogène, il est possible, selon les conditions opératoires (fréquence de la tension appliquée, choix du gaz, etc.), d'obtenir soit une décharge située majoritairement autour de la

cathode ou soit autour de l'anode. On parlera alors de décharge lumineuse (cathode) et de décharge de Townsend (anode). Un exemple de décharge lumineuse en hélium et Townsend en azote sont présentés à la figure 12.

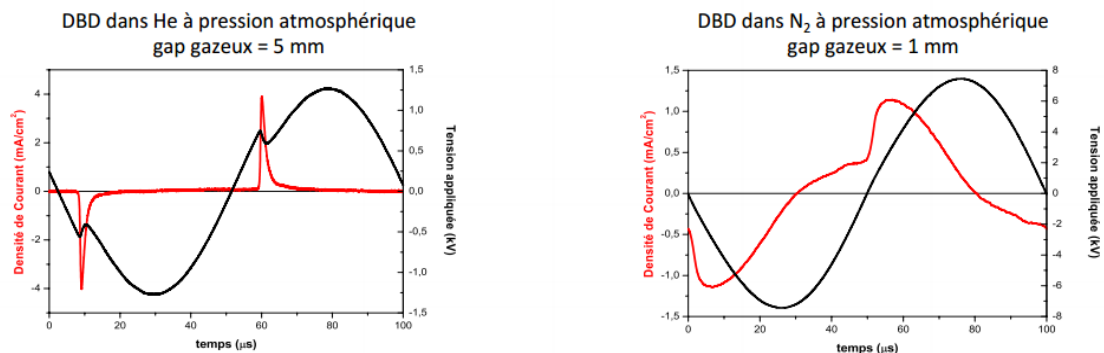
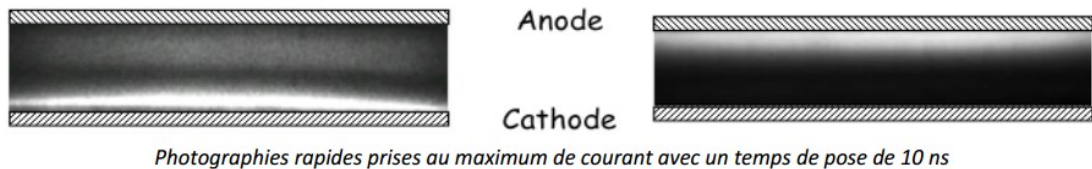


Fig 12. Régime diffus en hélium (gauche) et en azote (droite). On remarque que le courant de décharge (rouge) diffère entre les deux types de décharges homogènes. [19]

La décharge lumineuse en Hélium en configuration DBD a été la première observée sans toutefois être étudiée en profondeur [20,21,22,23]. Les DBD homogènes ont par la suite été étudiés en détail tant en régime luminescent pour l'hélium [24,25,26] qu'en régime de Townsend pour l'azote [19,27,28]. Le Tableau III compare les principales caractéristiques de ces deux milieux.

	Luminescent	Townsend
Densité de courant (mA/cm ²)	1-10	0.1-10
Densité électronique (cm ⁻³)	10 ¹⁰ -10 ¹¹	10 ⁷ -10 ⁸
Densité ionique (cm ⁻³)	10 ¹⁰	10 ¹⁰
Densité de métastables (cm ⁻³)	10 ¹⁰	10 ¹³
Formation d'une zone plasma	oui	non
Puissance pour f=10 kHz	< W/cm ³	1-100 W/cm ³
Gaz	Mélange Penning en He et Ar	N ₂ , Air

Tableau III. Comparaison des principales caractéristiques des décharges luminescentes et de Townsend. [29]

Il est aussi possible de passer d'un régime filamentaire à un régime diffus grâce à l'effet mémoire entre les différents cycles d'oscillation du voltage appliqué, et ce, sans changer les conditions d'opération de la DBD. Par exemple, à la figure 13, on observe dans une DBD d'azote que le courant de décharge montre un régime filamentaire pour les premières oscillations du champ appliqué pour ensuite passer à un régime homogène.

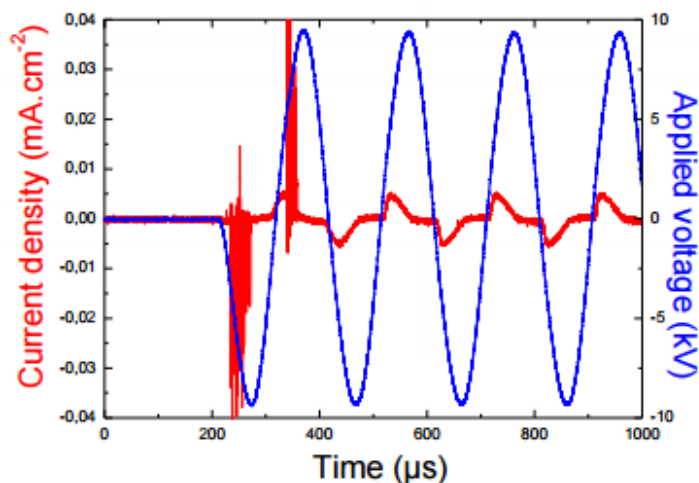


Fig 13. Exemple de courant en DBD de N_2 à la pression atmosphérique dans une situation où l'effet mémoire permet un passage du régime filamentaire au régime diffus. En bleu le voltage appliqué et en rouge la densité de courant de décharge. [30]

On observe aussi une densité de courant de décharge non nul entre les différents cycles d'allumage. Ainsi, des électrons à faibles champs sont créés, ce qui favorise un claquage Townsend pour la prochaine décharge. Ce mécanisme est lié aux espèces présentes dans la décharge précédente. Dans le cas d'un plasma de N_2 , c'est la présence d'atomes métastables $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ de longue durée de vie qui permet cet effet mémoire [31].

Une autre méthode permettant d'obtenir des DBDs homogènes repose sur l'ajout d'une impureté dans le gaz de manière contrôlée. Ceci permet d'obtenir un mélange Penning favorisant le développement de la décharge de façon homogène en incluant des niveaux d'énergie intermédiaires, comme le font les atomes métastables pour l'effet mémoire dans le cas de l'azote. Le mélange Penning permet ainsi l'ionisation par collision avec des atomes excités nécessitant une plus faible énergie des électrons et donc un plus faible courant de décharge. Dans le cas des DBDs d'argon, ceci peut être réalisé en présence d'acétone [32] ou encore d'ammoniac [33,34].

1.3 : Physiques des plasmas produits par des champs électriques oscillants

Lorsque l'on produit un plasma à l'aide d'un champ électrique oscillant, on peut tomber dans deux régimes différents selon la fréquence d'excitation. À basse fréquence (BF) (milieu quasi stationnaire), les charges répondent au champ instantané. Au contraire, à haute fréquence (HF), les propriétés du plasma deviennent tributaires de la valeur moyenne du champ électrique et ne varient donc pas en fonction du temps (milieu stationnaire). Plus précisément, en régime BF, les électrons responsables des processus collisionnels à l'intérieur de la décharge posséderont une fréquence de collision (ν_e) assez grande par rapport à la fréquence d'oscillation du champ (ω) pour que le nombre de collisions élastiques et inélastiques soit suffisant pour se produire à tout instant de la période du champ oscillant. Les propriétés du plasma sont alors dues à la valeur instantanée de l'amplitude du champ électrique oscillant et varient donc en fonction du temps. Par contre, comme $\nu_e \gg \omega$, les particules chargées ne sentiront pas l'oscillation du champ sur un Δt de l'ordre de $1/\nu_e$. Nous pourrions donc parler d'un plasma quasi stationnaire. En régime HF nous avons plutôt ν_e de l'ordre de ω . Dans ce cas, les collisions sont moins fréquentes par rapport à ω et ne se produisent donc pas nécessairement au même moment dans l'oscillation du champ d'une période à l'autre. Les propriétés du plasma deviennent donc liées au champ moyen et nous parlerons donc d'un plasma stationnaire.

Tel que mentionné plus haut, le développement de décharges homogènes peut se faire soit en régime α dans lequel la multiplication électronique se fait dans l'espace inter électrode ou dans le régime γ dans lequel la multiplication électronique se fait par bombardement ionique de la cathode, éjectant ainsi des électrons secondaires. Le fait que la décharge soit dans l'un ou l'autre des régimes dépend de l'excursion des espèces chargées par rapport aux dimensions du réacteur (distance inter électrode en configuration plan-plan) et de la fréquence

d'excitation du champ électrique. À partir de l'équation du mouvement d'une particule chargée dans un champ électrique sinusoïdal (1),

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = q_i \left[\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \frac{d\mathbf{r}}{dt} \times \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) \right] = q_i [\mathbf{E}_0(\mathbf{r}) \cos(\omega t)] \quad (1)$$

on obtient l'excursion x_i (2):

$$x_i = -\frac{q_i E_0}{m_i \omega^2} \cos \omega t \quad (2)$$

Si la distance interélectrode d est plus petite que x_i pour les électrons et les ions, la multiplication électronique peut se faire autant par ionisation en volume (α) que par génération d'électrons secondaires (γ). Si l'excursion des ions est inférieure à d , mais que celle des électrons est supérieure à d ou si l'excursion des deux espèces est inférieure à d , alors seulement le régime α est possible. Les deux régimes ont été observés dans une décharge d'hélium alimentée à 13,56 MHz [35]. Comme le montre la figure 14, l'émission lumineuse dans le régime α est maximale au centre de la décharge alors qu'elle est maximale en périphérie en régime γ .

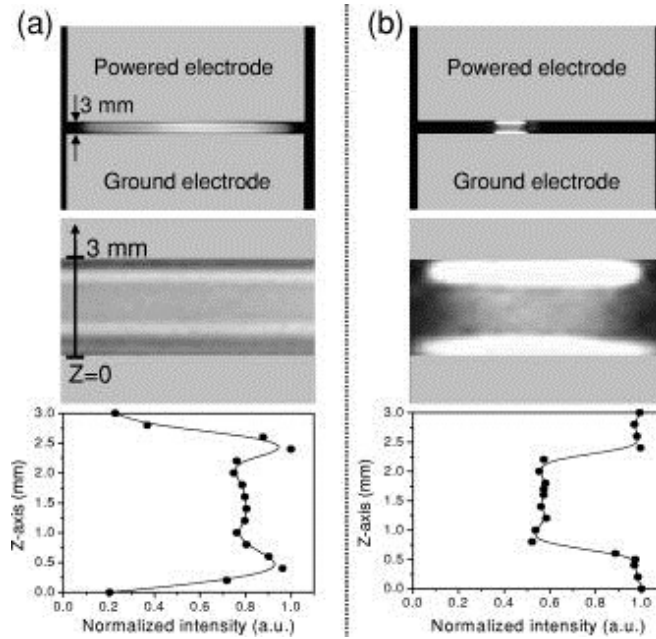


Fig 14. Plasma d'hélium dans un gap de 3mm alimenté à 13,56 MHz en mode α (gauche) et γ (droite). Les graphiques du bas représentent le profil lumineux en fonction de la distance entre les électrodes. [35]

Pour ce qui est de l'argon, les décharges sans diélectrique [36,37,38,39,40] et avec diélectrique [41,42,43] ont été étudiées sur une large plage de fréquence dans le régime diffus. Typiquement, à basse fréquence (entre 1kHz et 1MHz), nous nous retrouvons en régime lumineux avec une contribution de l'ionisation en volume (α) et de l'émission secondaire par les diélectriques (γ). Dans cette configuration, les densités électroniques, ioniques et métastables sont autour de 10^{10}cm^{-3} (Tableau III). La densité de courant se retrouve entre 1 et 10 mA/cm^2 et la puissance de décharge est plus petite que 1 W/cm^3 .

En faisant une revue plus exhaustive des propriétés physiques des DBDs dans l'argon avec un mélange Penning (ajout de NH_3), nous remarquons plusieurs lacunes quant à la quantification de paramètres importants de la décharge comme la température électronique, la densité électronique et la densité d'atomes dans des niveaux excités à longue durée de vie. L'état des connaissances sur ces quantités comme celles présentées dans le Tableau III

provient dans bien des cas de modèles ; la quantité de mesures expérimentales étant extrêmement limitée. Par exemple, une température électronique d'environ 0.9 eV en Ar/NH₃ en configuration jet a été observée [44]. On y rapporte également une densité d'atomes métastables de 10¹⁷ - 10¹⁸ m⁻³, ce qui est en relativement bon accord avec les valeurs décrites pour les décharges luminescentes [45]. D'autres auteurs se replient plutôt sur des rapports de raies pour étudier la température électronique à l'intérieur d'une DBD Ar/NH₃ [33,34]. Un exemple d'utilisation du rapport d'intensité Ar/NH₃ est illustré à la figure 15.

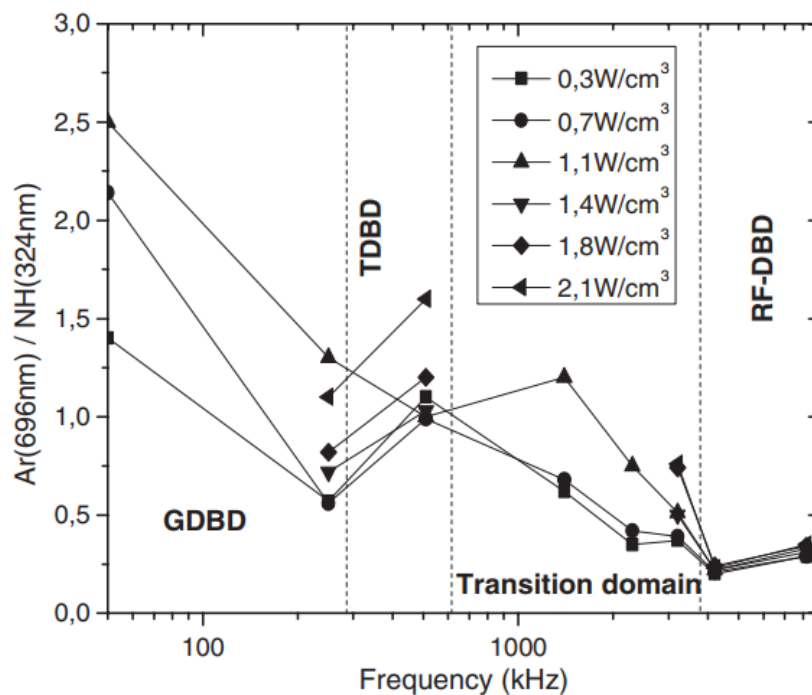


Fig 15. Ratio entre la raie d'argon (696nm) et la raie de NH (324 nm) en fonction de la fréquence pour différentes puissances moyennes dans une DBD Ar/NH₃. [34]

Bazinette et al. [34] parlent du rapport illustré dans la figure 15 comme un indicateur du comportement de l'énergie moyenne des électrons présents dans la décharge. Cependant, ces mesures ne sont pas couplées à un modèle collisionnel-radiatif de sorte qu'il est difficile de conclure sur la validité de ces interprétations. L'orientation de notre étude est donc motivée par ce manque d'information et d'analyse fine sur ces décharges.

Chp 2 : Montage expérimental et méthode de caractérisation

Dans cette section, nous allons décrire les montages utilisés en configuration DBD, la méthode de mesure des spectres d'émission optique, ainsi que le modèle collisionnel-radiatif que nous avons mis au point afin d'extraire les données pertinentes pour notre étude. Cette étude a été faite en collaboration avec l'Université Paul Sabatier à Toulouse et l'Université Laval à Québec.

2.1 Montages expérimentaux

Les montages utilisés, autant à Toulouse qu'à l'UdeM, sont tous deux des DBDs en configuration plan-plan avec des électrodes recouvertes d'alumine (Al_2O_3). Un substrat de verre a été utilisé pour les dépôts (Fig 16) dont les résultats sont présentés en annexe.

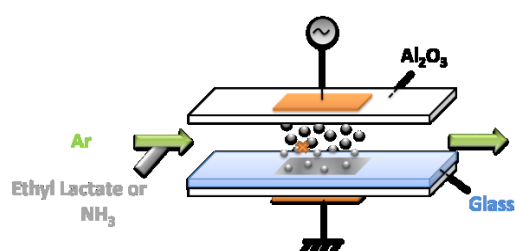


Fig 16. Schéma du montage de la DBD.

Les mesures ont été réalisées dans des mélanges Ar/NH_3 et $\text{Ar}/\text{lactate d'éthyle}$. Le flux de gaz est de 2 slm (standard liter per minute) d'argon et la quantité de NH_3 ajouté est de 200 ppm. Quant à la concentration de lactate d'éthyle, elle a été variée entre 250 et 450 ppm. Pour toutes les mesures, la distance inter électrode a été fixée à 1 mm. La DBD est contenue dans une chambre à vide permettant de contrôler l'atmosphère environnant la décharge. Cependant, l'ensemble de ces travaux est réalisé à la pression atmosphérique.

Les électrodes du réacteur de Toulouse ont une dimension de 3 cm x 3 cm tandis que celles utilisées à l'UdeM ont une dimension de 5.56 cm x 2.5 cm. En France, l'alimentation provient d'un générateur *Agilent (LXI)*, d'un amplificateur *Professional Power Amplifier*

4801 (Crest Audio) et d'un transformateur *Boige et Vignal* ayant un ratio de 1 :30. Le signal obtenu est sinusoïdal de fréquence variable entre 35 et 200 kHz. À Montréal, un générateur *Tektronik AFG 3021B* est amplifié par un *Professional Power Amplifier CC4000* (Crest Audio) avec un transformateur *Montoux* de 600 VA ayant un ratio de 1 :150 branché en série avec une résistance de 4Ω. Le signal obtenu est sinusoïdal de fréquence variable entre 1 et 20 kHz. Le montage français utilise une sonde haute tension *Tektronik P6015A* et un oscilloscope digital *Lecroy WaveRunne HRO 66Zi* avec une bande passante de 600 MHz pour étudier la tension de décharge. Le courant est obtenu à l'aide d'une sonde *Tektronik P2200* d'une bande passante de 200MHz à 10 MΩ calculant le voltage aux bornes d'une résistance de 50Ω. Le montage montréalais, lui, utilise une sonde *Tektronik P6015A* et un oscilloscope digital *Tektronik TDS 2014C* avec une bande passante de 100MHz. Pour le courant de décharge, une sonde de courant *LILCO LTD* de 100MHz de bande passante et de 5 V/A est utilisée.

2.2 Diagnostics électriques

2.2.1 Bases physiques

Les mesures de voltage appliqué aux bornes de la décharge ainsi que le courant circulant dans la décharge permettent de calculer la puissance absorbée dans le gaz par unité de surface. Il existe plusieurs méthodes permettant de calculer ce dépôt de puissance; nous nous intéresserons à une méthode utile pour le régime homogène, ce que nous appelons la méthode du circuit équivalent pour représenter la DBD et ses composantes [28] (Fig 17).

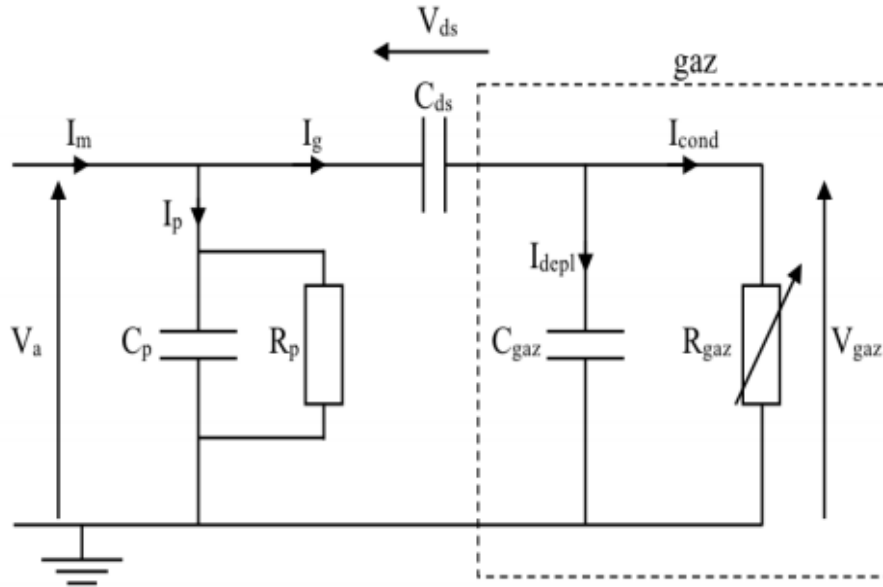


Fig 17. Schéma du circuit équivalent d'une DBD homogène. [28]

Le schéma de circuit équivalent permet d'isoler la tension qui se rend réellement au gaz et la puissance dissipée selon $P=VI$. Le circuit équivalent composé de la décharge, des électrodes et du diélectrique forme une capacitance dont la valeur augmente proportionnellement avec la section de la décharge. À la figure 17, V_a représente la tension appliquée, I_m le courant mesuré, I_p , C_p et R_p les composantes parasites (négligées ici), I_g le courant circulant dans la DBD et C_{ds} le condensateur représentant les diélectriques. De plus, nous avons C_{gaz} , V_{gaz} et R_{gaz} représentant la permittivité du gaz, la tension aux bornes du gaz et la résistance du plasma respectivement. I_{cond} est le courant de conduction et I_{depl} est le courant de déplacement. Dans ce contexte, V_{gaz} peut se calculer à l'aide de l'équation (3) contenant la tension appliquée, le courant mesuré et la capacitance du diélectrique présent sur les électrodes. On peut aussi calculer I_{cond} à l'aide de l'équation (4) en connaissant le courant mesuré ainsi que la capacitance au gaz et la tension au gaz. Par la suite, il est possible de calculer la puissance absorbée par la décharge avec l'équation (5) avec la V_{gaz} et I_{cond} . Comme

toutes ces composantes varient selon la fréquence du champ oscillant, la puissance et le courant mesuré doivent être intégrés sur toute la période T (5).

$$V_g(t) = V_a(t) - \frac{1}{C_{ds}} \int_0^T I_m(t) dt \quad (3)$$

$$I_{cond}(t) = I_m(t) - C_{gaz} \frac{dV_g(t)}{dt} \quad (4)$$

$$P = \frac{1}{T} \int_0^T V_g(t) \cdot I_{cond}(t) dt \quad (5)$$

2.2.2 Exemple de mesures

La figure 18 présente un exemple de caractéristiques courant-tension d'une DBD dans un mélange Ar/NH₃. À l'aide de la mesure du voltage appliqué et du courant total (conduction et déplacement), il est possible d'obtenir la tension au gaz, le courant de conduction (Fig 21b) ainsi que la puissance dissipée dans la décharge. Afin d'obtenir les informations manquantes, nous avons besoin de certaines constantes (Tableau IV).

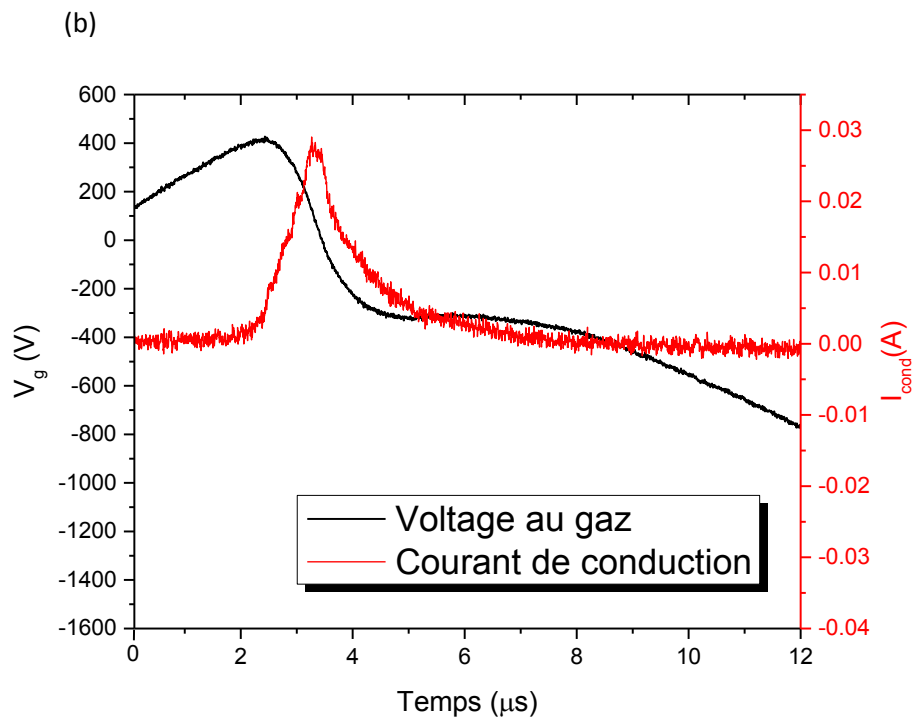
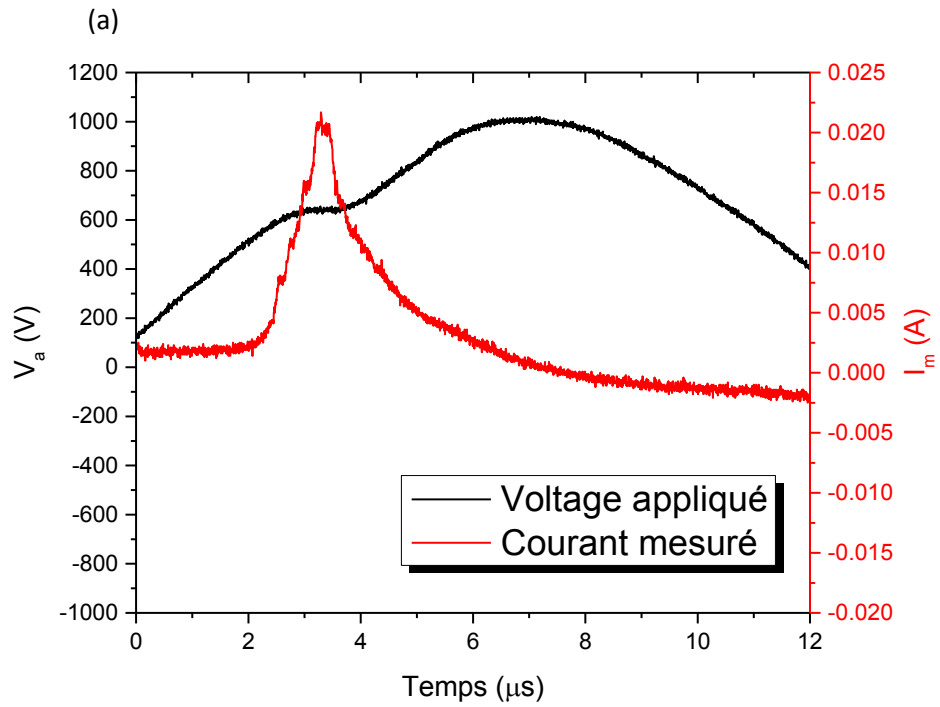


Fig 18. En haut (a), le voltage appliqué (V_a , noir) et le courant mesuré (I_m , rouge). En bas (b), le voltage au gaz (V_g , noir) et le courant de conduction (I_{cond} , rouge) pour une même mesure.

	Montage en France	Montage à Montréal
Permittivité du vide (ϵ_0)	8.85 pF/m	8.85 pF/m
Permittivité relative de l'alumine ($\epsilon_{r(alu)}$)	9.6	9.6
Permittivité relative du verre ($\epsilon_{r(verre)}$)	5	5
Permittivité relative de l'argon ($\epsilon_{r(ar)}$)	1	1
Surface (S)	11.7 cm ²	13.9 cm ²
Épaisseur des couches d'alumine (d_{alu})	0.63 mm	0.4 mm
Épaisseur de la couche de verre (d_{verre})	1 mm	2 mm
Épaisseur de l'espace inter électrode (d_{ar})	1 mm	1 mm

Tableau IV. Constantes utilisées.

On peut obtenir les constantes diélectriques de chacun des diélectriques inclus dans la décharge (alumine et verre) pour ensuite obtenir la capacitance complète de la composante diélectrique du montage (C_{ds}) en considérant que la décharge possède une section égale à celle des électrodes [28]. On calcule alors la capacitance des deux plaques d'alumine (6) et du verre (7) et on les additionne comme si c'était 2 capacitances en série (8). On peut aussi calculer la capacitance du gaz selon la permittivité de l'argon (9). Les valeurs obtenues ici sont pour le montage en France.

$$C_{alu} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{r(alu)} S}{2d_{alu}} = 78.89 pF \quad (6)$$

$$C_{verre} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{r(verre)} S}{d_{verre}} = 47.07 pF \quad (7)$$

$$C_{ds} = \frac{1}{\left(\frac{1}{C_{alu}}\right) + \left(\frac{1}{C_{verre}}\right)} = 29.48 pF \quad (8)$$

$$C_{gaz} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r (ar) S}{d_{ar}} = 9.41 pF \quad (9)$$

En utilisant ces constantes et les valeurs de V_a et I_m de la Fig 18a dans (3) et (4), nous obtenons la tension au gaz V_g et le courant de décharge I_{cond} (Fig 18b). Pour la condition illustrée, nous obtenons une densité de puissance de 0.15 W/cm².

2.3 Diagnostics optiques

2.3.1 Mesures de spectroscopie optique d'émission

Nous avons utilisé la spectroscopie optique d'émission comme méthode de diagnostic non intrusive. Cette méthode permet de sonder directement les niveaux d'énergies électroniques, tant qu'il y a émission radiative.

Équipement utilisé

Afin d'obtenir des spectres à plusieurs temps au cours de la période de la tension appliquée, nous avons eu recours à un spectromètre à réseau couplé à une caméra matricielle intensifiée. Plus précisément, la distribution lumineuse en fonction de la longueur d'onde est obtenue grâce au réseau de diffraction tandis que la résolution temporelle est obtenue grâce à la synchronisation entre l'obturateur de la caméra et un signal pulsé de porte. La position temporelle de cette porte par rapport au signal de tension de la décharge a aussi été variée de manière à obtenir un spectre à chaque instant au cours de l'amorçage, de l'entretien et de l'extinction de la décharge. Dans ce mémoire, 2 systèmes ont été utilisés. Je référerai au système de spectroscopie optique utilisé à Toulouse comme étant le spectromètre 1 et à celui utilisé à l'Université de Montréal comme étant le spectromètre 2.

Le spectromètre 1

Le spectromètre français est constitué d'un monochromateur *Acton* de *Princeton Instruments* couplé à une caméra *PI-Max 3 intensified charged-coupled device camera* aussi de *Princeton Instruments*. Les mesures ont été prises à l'aide d'une fibre optique placée perpendiculairement à la direction du flux de gaz à environ 1 cm de l'entrée du gaz. Pour une fente d'entrée de 5 μm et un réseau à 300 g/mm, le système offre une résolution spectrale (largeur à mi-hauteur) de 0.7 nm à $\lambda=750$ nm. La fenêtre temporelle (largeur de la porte) entre chaque spectre est de 100 ns et la longueur de visée (longueur d'absorption) est de 3.9 cm. La synchronisation entre la caméra et la porte ainsi que les mesures du voltage et du courant sont faites avec l'équipement mentionné à la fin de la section **2.1**.

Le spectromètre 2

Ici, les composantes du système spectroscopique viennent aussi de *Princeton Instruments*. Nous utilisons un spectromètre *Isoplane* et une caméra *PI-Max 4*. La fibre optique est placée aussi à 1 cm de l'entrée du gaz et la fenêtre temporelle est aussi de 100 ns. Pour une fente d'entrée de 2 μm et un réseau à 300 g/mm, le système québécois offre quant à lui une résolution spectrale de 0.50 nm à $\lambda=763$ nm. La longueur de visée est de 1.25 cm puisque les électrodes sont plus petites que celles dans la décharge française. Encore une fois, la synchronisation entre la caméra et la porte ainsi que les mesures du voltage et du courant sont faites avec l'équipement mentionné à la fin de la section **2.1**.

La figure 19 présente un exemple de spectre d'émission dans le cas d'une DBD dans Ar/NH₃ (montage et équipement de France).

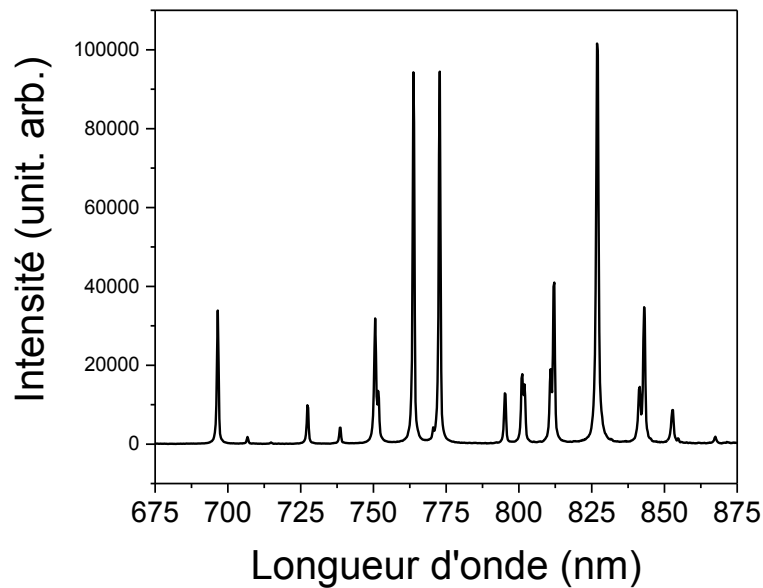


Fig 19. Spectre d'argon de 675 à 875 nm.

Bien que la mesure de spectroscopie d'émission soit relativement simple, l'interprétation des spectres peut parfois être très complexe. À la prochaine section, nous discuterons des bases physiques nécessaires à l'analyse des spectres du plasma d'argon.

2.3.2 Bases physiques

Lors de la modélisation des plasmas, il est possible de soit considérer la décharge comme étant à l'équilibre thermodynamique complet, à l'équilibre thermodynamique local ou encore hors équilibre thermodynamique. On considère une décharge à l'équilibre complet ou local lorsqu'il y a un nombre suffisant d'interactions entre les composantes du système (ions, électrons, neutres, photons) de sorte qu'il y ait microréversibilité de ces interactions (10). Dans ce type de plasmas généralement fortement ionisés, on peut décrire les densités des différentes espèces excitées du plasma à l'aide de la loi de Boltzmann (11).



$$\frac{n_n}{n_0} = \left(\frac{g_n}{g_0}\right) e^{\left[-\left(\frac{\epsilon_n - \epsilon_0}{k_B T}\right)\right]} \quad (11)$$

Dans l'équation (11), on considère le rapport entre la densité d'un niveau excité n_n et la densité de neutres n_0 selon leurs dégénérescences respective (g_n, g_0), leurs énergies respectives (ϵ_n, ϵ_0), ainsi que la constante de Boltzmann k_B et la température T . À l'équilibre, on considère qu'une seule température permet de décrire le système.

Par contre, lorsque le plasma devient faiblement ionisé, les processus collisionnels deviennent souvent insuffisants pour assurer la microréversibilité, notamment celle de l'excitation et de la désexcitation collisionnelle (10). On parle alors de plasmas hors équilibre thermodynamique, ce qui est le cas des DBDs. Dans ces systèmes, on a typiquement une température des électrons beaucoup plus grande que celles des ions et des neutres. Les populations des divers niveaux excités doivent alors être obtenues à partir d'équations de bilan, point sur lequel nous reviendrons dans la section 2.4.

De manière générale, l'intensité d'une raie d'émission peut être représentée selon la densité du niveau émetteur n_i , le coefficient d'Einstein pour l'émission spontanée A_{ij} , la fonction de réponse associée à l'équipement expérimental $f(\lambda)$ et le facteur d'échappement θ_{ij} [46] (12).

$$I(\lambda) = f(\lambda)A_{ij}n_i\theta_{ij} \quad (12)$$

Dans un plasma à l'équilibre thermodynamique, la densité du niveau émetteur n_i peut être directement obtenue de la loi de Boltzmann. Par contre, dans une décharge hors équilibre thermodynamique, la loi de Boltzmann ne s'applique plus [3]. Cet aspect est illustré à la figure 20 [47] qui présente un diagramme de Boltzmann d'un plasma micro-onde d'argon à la pression atmosphérique. On remarque que les raies issues des niveaux 4p s'écartent considérablement de la loi de Boltzmann (représenté par le trait). Ainsi, pour les niveaux donnant lieu au spectre d'émission de la DBD illustrée à la figure 19, il faut absolument avoir

recours à des équations de bilan pour chacun des niveaux; on parle alors d'un modèle collisionnel-radiatif (section 2.4).

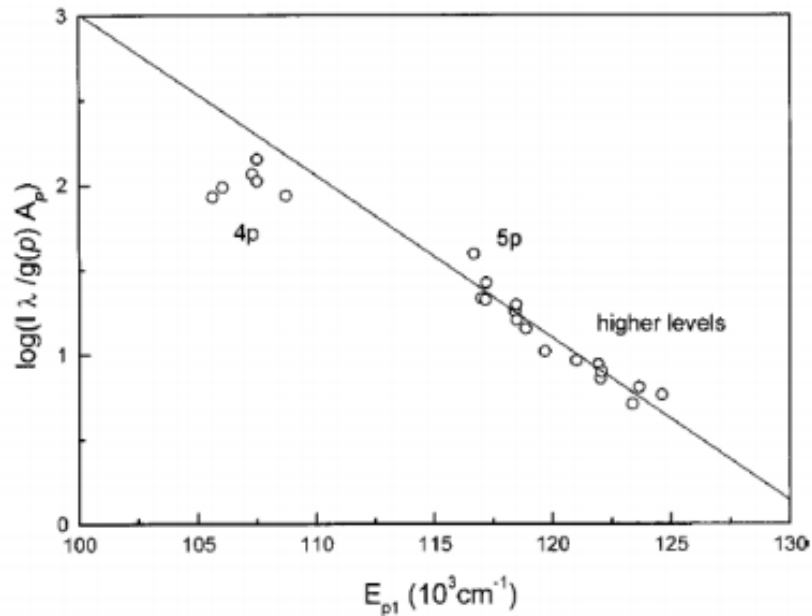


Fig 20. Exemple d'ajustement de la loi de Boltzmann (trait) avec seulement une température sur l'intensité des raies selon leurs niveaux d'énergie émetteurs dans le cas d'un plasma d'argon à la pression atmosphérique. On voit que pour les niveaux 5p la loi s'applique, mais ne concorde pas avec la distribution d'intensité des niveaux 4p (2p en notation Paschen).

Nous sommes donc hors équilibre thermodynamique. [47]

Dans le cas de l'argon, plusieurs notations des niveaux sont utilisées dans la littérature (Paschen, Racah, couplage spin-orbite, orbitale). Pour la suite de ce travail, nous utiliserons la notation de Paschen (Fig 21b) plutôt que la notation orbitale ou celle du couplage spin-orbite (Fig 21a).

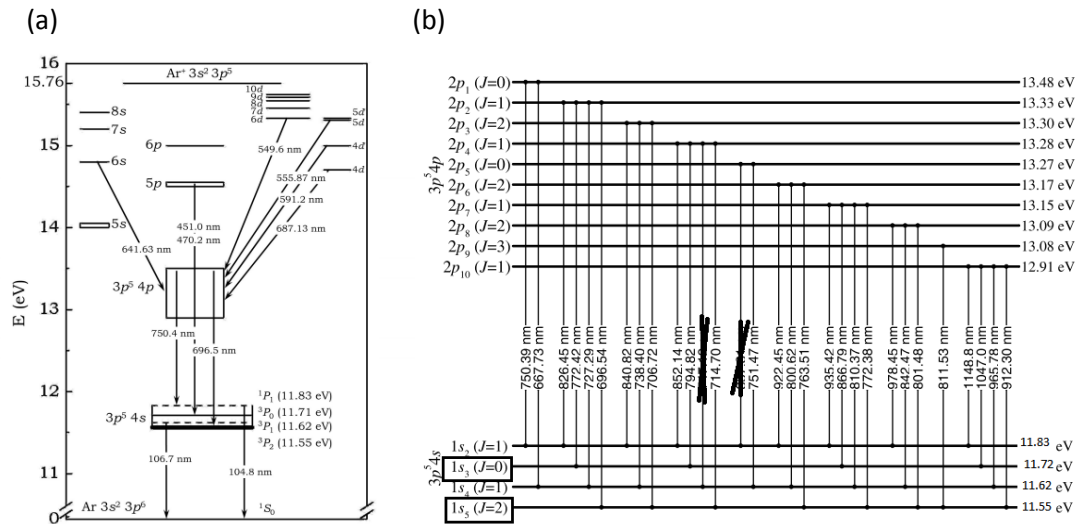


Fig 21. Différentes notations pour les niveaux d'énergies de l'argon. À gauche (a), la notation orbitale et à droite (b), la notation Paschen.

Quant à la réponse spectrale de l'équipement $f(\lambda)$, elle peut être mesurée à l'aide d'une lampe de référence pour laquelle nous connaissons le spectre fourni par le fabricant. On divise alors le spectre de la lampe de calibration observé par l'équipement par le spectre de la lampe fourni par le fabricant. On obtient alors la réponse spectrale de notre système, un exemple est illustré à la figure 22.

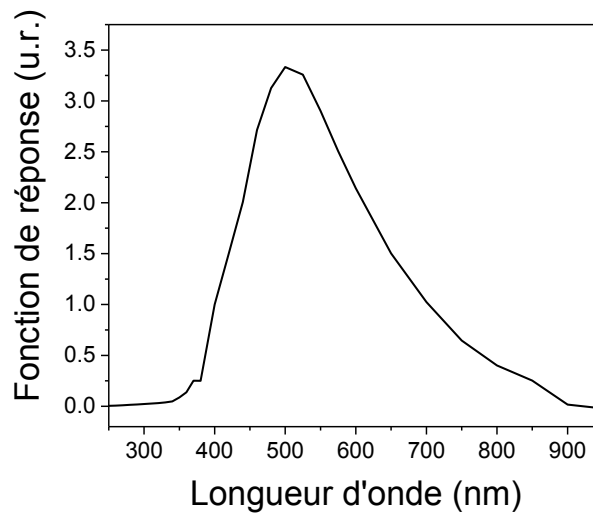


Fig 22. Fonction de réponse pour le spectromètre Isoplane avec un réseau 300g/mm mesuré à l'aide d'une lampe halogène et une lampe de deutérium ainsi que du facteur hc/λ .

Par contre, bien que la fonction de réponse $f(\lambda)$ sert tout d'abord à pallier les variations de la réponse en longueur d'onde de la caméra, du réseau et de la fibre optique sur la plage spectrale observée, elle inclut aussi, si nécessaire, un facteur hc/λ permettant de comparer le spectre mesuré à celui fourni par le fabricant. En effet, le fabricant fournit le spectre de la lampe en Watts par mètres carrés par nanomètres, mais le spectre que l'on prend à l'aide de l'équipement est en comptes par mètres carrés par nanomètres par secondes. On obtient donc la fonction de réponse $f(\lambda)$ en multipliant l'intensité de lampe mesurée $I_{mesurée}$ par hc/λ et en le divisant par l'intensité réelle fournie par le fabricant $I_{réelle}$ (13, 14) pour ainsi obtenir une fonction de réponse sans unités.

$$f(\lambda) = \frac{I_{mesurée} \cdot \left(\frac{hc}{\lambda}\right)}{I_{réelle}} \quad (13)$$

$$f(\lambda) = \frac{\left[\frac{\text{comptes}}{m^2 \cdot nm \cdot s}\right] \cdot \left[\frac{(J \cdot s) \cdot \left(\frac{m}{s}\right)}{m}\right]}{\left[\frac{W}{m^2 \cdot nm}\right]} \quad (14)$$

La fonction de réponse $f(\lambda)$ possède une valeur absolue arbitraire puisqu'elle est utilisée pour comparer des spectres en unités relatives, comme nous le verrons dans la section suivante.

2.4 Modèle Collisionnel-Radiatif

La combinaison entre un modèle collisionnel-radiatif et des mesures de spectroscopie d'émission optique permet d'obtenir de l'information sur les populations des différents niveaux excités à l'intérieur d'un plasma de manière non intrusive. Le modèle que nous avons développé pour interpréter nos spectres d'émission du plasma d'argon est basé sur l'approche de Donnelly [48]. Plusieurs modèles de ce type ont été développés au fil des années, par exemple [49,50]. Dans notre cas, le modèle permet de recréer le spectre d'émission optique de

l'argon entre 695 et 870 nm de manière théorique en calculant la densité des niveaux émetteurs (2p) et les facteurs d'échappement θ_{ij} afin de recréer l'intensité de chacune des raies $I_{ij}(\lambda)$ selon l'équation (12). Puisque le plasma est hors équilibre thermodynamique, nous devons partir des équations de bilan pour calculer la densité de chacun des niveaux émetteurs de l'argon (15).

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (n\vec{v}) = G_n - P_n \quad (15)$$

Dans (15), n est la densité du niveau émetteur étudié, $\vec{\nabla} \cdot (n\vec{v})$ est le gradient du flux de particules, G_n représente les gains par collisions du niveau n et P_n représente les pertes par collisions pour ce même niveau. À l'état stationnaire ou quasi stationnaire, comme dans le cas des DBDs puisque le nombre de collisions par seconde est largement supérieur à la fréquence d'oscillation du champ électrique (voir chapitre 1), on peut poser $\frac{\partial n}{\partial t} = 0$. De plus, en négligeant les processus de transport par rapport aux processus collisionnels ($\vec{\nabla} \cdot (n\vec{v}) = 0$), nous pouvons réécrire (15) comme :

$$G_n = P_n \quad (16)$$

Les expressions de G_n et de P_n sont une combinaison de tous les processus collisionnels et radiatifs permettant de peupler ou de dépeupler le niveau émetteur n . Dans le cas d'un processus collisionnel donné par l'équation (17), la réaction constituerait un gain pour les espèces C et D et une perte pour les espèces A et B .



Pour tenir compte de ces réactions dans les équations de bilan des particules, nous aurons alors pour les gains des espèces C et D :

$$G_{C,D} = kn_A n_B \quad (18)$$

Et pour les pertes (P) des espèces A et B :

$$P_{A,B} = -kn_A n_B \quad (19)$$

Dans les équations (18) et (19), k représente le taux de réaction et n_A et n_B les populations des espèces A et B . De manière similaire, dans le cas d'un processus radiatif (20),

$$E_i \rightarrow E_j + \frac{hc}{\lambda} \quad (20)$$

où $\frac{hc}{\lambda}$ est l'énergie du photon produit dans la réaction, la perte du niveau émetteur E_i sera donnée par (21) :

$$P_{E_i} = -A_{ij}n_{E_i} \quad (21)$$

Dans l'équation (21), A_{ij} représente le coefficient d'Einstein pour l'émission spontanée.

2.4.1 Mécanismes de population et de dépopulation des niveaux 2p

Une liste des mécanismes de population et de dépopulation pour chacun des niveaux 2p de l'argon est présentée au Tableau V. On y trouve aussi les références sur les sections efficaces associées à chacune de ces interactions. Le modèle développé dans ce travail prend donc en considération la création d'un niveau 2p par collision entre un électron et un atome dans son niveau fondamental (excitation directe), la création d'un niveau 2p par collision entre un électron et un niveau 1s (excitation par étape), la création d'un niveau 2p par collision entre un autre niveau 2p et le niveau fondamental et l'autoabsorption $(1-\theta_{ij})$ d'une raie spectrale associée à une transition 2p-1s (le photon émis du niveau 2p est absorbé par un niveau 1s du plasma). On prend aussi en considération la perte d'un niveau 2p par émission spontanée, la perte d'un niveau 2p par collision avec un neutre vers soit un autre niveau 2p (changement d'excitation) ou vers un niveau 1s. Selon les conditions opératoires, il est aussi possible de considérer certains mécanismes de perte par collisions avec des impuretés dans le plasma (désexcitation collisionnel ou *quenching*). Dans notre étude, comme les taux de réaction pour la désexcitation avec le lactate d'éthyle et le NH_3 ne sont pas disponibles, nous

avons fait les calculs en considérant que les produits de réaction allaient prendre la forme de CO_2 et de H_2 pour lesquels la littérature est disponible. Un schéma des différents mécanismes considérés est présenté à la figure 23. Inspiré de Donnelly [48], les transitions issues des niveaux supérieurs aux niveaux 2p qui pourraient participer à la création des niveaux 2p par effet cascade sont implicitement considérées dans le choix des sections efficaces de création de ces niveaux (*apparent* ou *cascading cross-sections*). À noter que le modèle ne résous que les densités des niveaux 2p et ainsi ne considère que les processus servant à peupler ou dépeupler ces niveaux. Ceci implique que la cinétique (mécanismes de population et de dépopulation) des autres espèces présentes dans la décharge (les ions d'argon, les molécules dimères, etc.) ne sont pas répertoriées ici.

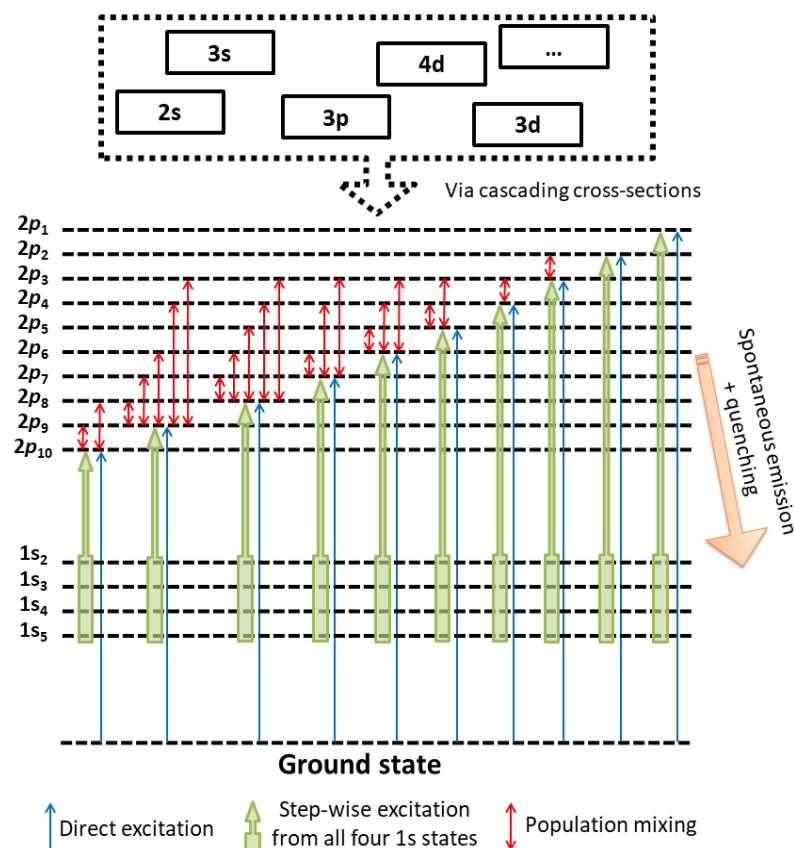


Fig 23. Schéma des différents mécanismes de population et de dépopulation des niveaux 2p de l'argon considérés dans le modèle collisionnel-radiatif.

Type de réaction	Réactions	Référence
Gains de populations d'un niveau 2p par collisions entre un électron et le niveau fondamental	$\text{Ar} + e^- = \text{Ar}[2p_1] + e^-$	[51]
	$\text{Ar} + e^- = \text{Ar}[2p_2] + e^-$	[51]
	$\text{Ar} + e^- = \text{Ar}[2p_3] + e^-$	[51]
	$\text{Ar} + e^- = \text{Ar}[2p_4] + e^-$	[51]
	$\text{Ar} + e^- = \text{Ar}[2p_5] + e^-$	[51]
	$\text{Ar} + e^- = \text{Ar}[2p_6] + e^-$	[51]
	$\text{Ar} + e^- = \text{Ar}[2p_7] + e^-$	[51]
	$\text{Ar} + e^- = \text{Ar}[2p_8] + e^-$	[51]
	$\text{Ar} + e^- = \text{Ar}[2p_9] + e^-$	[51]
	$\text{Ar} + e^- = \text{Ar}[2p_{10}] + e^-$	[51]
Gains de populations d'un niveau 2p par collisions entre un électron et un niveau métastable ou résonant [1s]	$\text{Ar}[1s_2] + e^- = \text{Ar}[2p_1] + e^-$	[52]
	$\text{Ar}[1s_2] + e^- = \text{Ar}[2p_2] + e^-$	[52]
	$\text{Ar}[1s_2] + e^- = \text{Ar}[2p_3] + e^-$	[52]
	$\text{Ar}[1s_2] + e^- = \text{Ar}[2p_4] + e^-$	[52]
	$\text{Ar}[1s_2] + e^- = \text{Ar}[2p_5] + e^-$	[52]
	$\text{Ar}[1s_2] + e^- = \text{Ar}[2p_6] + e^-$	[52]
	$\text{Ar}[1s_2] + e^- = \text{Ar}[2p_7] + e^-$	[52]
	$\text{Ar}[1s_2] + e^- = \text{Ar}[2p_8] + e^-$	[52]
	$\text{Ar}[1s_2] + e^- = \text{Ar}[2p_9] + e^-$	[52]
	$\text{Ar}[1s_2] + e^- = \text{Ar}[2p_{10}] + e^-$	[52]
	$\text{Ar}[1s_3] + e^- = \text{Ar}[2p_1] + e^-$	[48,52]
	$\text{Ar}[1s_3] + e^- = \text{Ar}[2p_2] + e^-$	[48,52]
	$\text{Ar}[1s_3] + e^- = \text{Ar}[2p_3] + e^-$	[48,52]
	$\text{Ar}[1s_3] + e^- = \text{Ar}[2p_4] + e^-$	[48,52]
	$\text{Ar}[1s_3] + e^- = \text{Ar}[2p_5] + e^-$	[48,52]
	$\text{Ar}[1s_3] + e^- = \text{Ar}[2p_6] + e^-$	[48,52]
	$\text{Ar}[1s_3] + e^- = \text{Ar}[2p_7] + e^-$	[48,52]
	$\text{Ar}[1s_3] + e^- = \text{Ar}[2p_8] + e^-$	[48,52]
	$\text{Ar}[1s_3] + e^- = \text{Ar}[2p_9] + e^-$	[48,52]
	$\text{Ar}[1s_3] + e^- = \text{Ar}[2p_{10}] + e^-$	[48,52]
	$\text{Ar}[1s_4] + e^- = \text{Ar}[2p_1] + e^-$	[52]
	$\text{Ar}[1s_4] + e^- = \text{Ar}[2p_2] + e^-$	[52]
	$\text{Ar}[1s_4] + e^- = \text{Ar}[2p_3] + e^-$	[52]
	$\text{Ar}[1s_4] + e^- = \text{Ar}[2p_4] + e^-$	[52]
	$\text{Ar}[1s_4] + e^- = \text{Ar}[2p_5] + e^-$	[52]
	$\text{Ar}[1s_4] + e^- = \text{Ar}[2p_6] + e^-$	[52]
	$\text{Ar}[1s_4] + e^- = \text{Ar}[2p_7] + e^-$	[52]
	$\text{Ar}[1s_4] + e^- = \text{Ar}[2p_8] + e^-$	[52]
	$\text{Ar}[1s_4] + e^- = \text{Ar}[2p_9] + e^-$	[52]
	$\text{Ar}[1s_4] + e^- = \text{Ar}[2p_{10}] + e^-$	[52]
	$\text{Ar}[1s_5] + e^- = \text{Ar}[2p_1] + e^-$	[48,52]
	$\text{Ar}[1s_5] + e^- = \text{Ar}[2p_2] + e^-$	[48,52]
	$\text{Ar}[1s_5] + e^- = \text{Ar}[2p_3] + e^-$	[48,52]
	$\text{Ar}[1s_5] + e^- = \text{Ar}[2p_4] + e^-$	[48,52]
	$\text{Ar}[1s_5] + e^- = \text{Ar}[2p_5] + e^-$	[48,52]
	$\text{Ar}[1s_5] + e^- = \text{Ar}[2p_6] + e^-$	[48,52]
	$\text{Ar}[1s_5] + e^- = \text{Ar}[2p_7] + e^-$	[48,52]
	$\text{Ar}[1s_5] + e^- = \text{Ar}[2p_8] + e^-$	[48,52]
	$\text{Ar}[1s_5] + e^- = \text{Ar}[2p_9] + e^-$	[48,52]
	$\text{Ar}[1s_5] + e^- = \text{Ar}[2p_{10}] + e^-$	[48,52]

<p>Gains de populations d'un niveau 2p par collisions entre un neutre et un autre niveau 2p</p>	Ar[2p ₂] + Ar = Ar[2p ₃] + Ar	[53,54]
	Ar[2p ₃] + Ar = Ar[2p ₂] + Ar	*
	Ar[2p ₃] + Ar = Ar[2p ₄] + Ar	[53,54]
	Ar[2p ₄] + Ar = Ar[2p ₃] + Ar	[53,54]
	Ar[2p ₃] + Ar = Ar[2p ₅] + Ar	[53,54]
	Ar[2p ₅] + Ar = Ar[2p ₃] + Ar	*
	Ar[2p ₄] + Ar = Ar[2p ₅] + Ar	[53,54]
	Ar[2p ₅] + Ar = Ar[2p ₄] + Ar	[53,54]
	Ar[2p ₃] + Ar = Ar[2p ₆] + Ar	[53,54]
	Ar[2p ₆] + Ar = Ar[2p ₃] + Ar	*
	Ar[2p ₄] + Ar = Ar[2p ₆] + Ar	[53,54]
	Ar[2p ₆] + Ar = Ar[2p ₄] + Ar	*
	Ar[2p ₅] + Ar = Ar[2p ₆] + Ar	[53,54]
	Ar[2p ₆] + Ar = Ar[2p ₅] + Ar	*
	Ar[2p ₃] + Ar = Ar[2p ₇] + Ar	[53,54]
	Ar[2p ₇] + Ar = Ar[2p ₃] + Ar	*
	Ar[2p ₄] + Ar = Ar[2p ₇] + Ar	[53,54]
	Ar[2p ₇] + Ar = Ar[2p ₄] + Ar	*
	Ar[2p ₆] + Ar = Ar[2p ₇] + Ar	[53,54]
	Ar[2p ₇] + Ar = Ar[2p ₆] + Ar	[53,54]
	Ar[2p ₃] + Ar = Ar[2p ₈] + Ar	[53,54]
	Ar[2p ₈] + Ar = Ar[2p ₃] + Ar	*
	Ar[2p ₄] + Ar = Ar[2p ₈] + Ar	[53,54]
	Ar[2p ₈] + Ar = Ar[2p ₄] + Ar	*
	Ar[2p ₅] + Ar = Ar[2p ₈] + Ar	[53,54]
	Ar[2p ₈] + Ar = Ar[2p ₅] + Ar	*
	Ar[2p ₆] + Ar = Ar[2p ₈] + Ar	[53,54]
	Ar[2p ₈] + Ar = Ar[2p ₆] + Ar	[53,54]
	Ar[2p ₇] + Ar = Ar[2p ₈] + Ar	[53,54]
	Ar[2p ₈] + Ar = Ar[2p ₇] + Ar	[53,54]
	Ar[2p ₃] + Ar = Ar[2p ₉] + Ar	[53,54]
	Ar[2p ₉] + Ar = Ar[2p ₃] + Ar	*
	Ar[2p ₄] + Ar = Ar[2p ₉] + Ar	[53,54]
	Ar[2p ₉] + Ar = Ar[2p ₄] + Ar	*
	Ar[2p ₆] + Ar = Ar[2p ₉] + Ar	[53,54]
	Ar[2p ₉] + Ar = Ar[2p ₆] + Ar	*
	Ar[2p ₇] + Ar = Ar[2p ₉] + Ar	[53,54]
	Ar[2p ₉] + Ar = Ar[2p ₇] + Ar	*
	Ar[2p ₈] + Ar = Ar[2p ₉] + Ar	[53,54]
	Ar[2p ₉] + Ar = Ar[2p ₈] + Ar	[53,54]
Ar[2p ₈] + Ar = Ar[2p ₁₀] + Ar	[53,54]	
Ar[2p ₁₀] + Ar = Ar[2p ₈] + Ar	*	
Ar[2p ₉] + Ar = Ar[2p ₁₀] + Ar	[53,54]	
Ar[2p ₁₀] + Ar = Ar[2p ₉] + Ar	*	
<p>Gains de populations d'un niveau 2p par autoabsorption d'un photon correspondant à une transition 1s_m – 2p_n</p>	hν _{750.39nm} + Ar[1s ₂] = Ar[2p ₁]	[46]
	hν _{826.45nm} + Ar[1s ₂] = Ar[2p ₂]	[46]
	hν _{840.82nm} + Ar[1s ₂] = Ar[2p ₃]	[46]
	hν _{852.14nm} + Ar[1s ₂] = Ar[2p ₄]	[46]
	hν _{922.45nm} + Ar[1s ₂] = Ar[2p ₆]	[46]
	hν _{935.42nm} + Ar[1s ₂] = Ar[2p ₇]	[46]
	hν _{978.45nm} + Ar[1s ₂] = Ar[2p ₈]	[46]
	hν _{1148.8nm} + Ar[1s ₂] = Ar[2p ₁₀]	[46]
	hν _{772.42nm} + Ar[1s ₃] = Ar[2p ₂]	[46]
	hν _{794.82nm} + Ar[1s ₃] = Ar[2p ₄]	[46]
hν _{866.79nm} + Ar[1s ₃] = Ar[2p ₇]	[46]	

Pertes de populations d'un niveau 2p par collision avec le niveau fondamental vers les niveaux 1s _x (en bloc ici)	$\text{Ar}[2p_1] + \text{Ar} = \text{Ar} [1s_x] + \text{Ar}$	[54]
	$\text{Ar}[2p_2] + \text{Ar} = \text{Ar} [1s_x] + \text{Ar}$	[56]
	$\text{Ar}[2p_3] + \text{Ar} = \text{Ar} [1s_x] + \text{Ar}$	[56]
	$\text{Ar}[2p_4] + \text{Ar} = \text{Ar} [1s_x] + \text{Ar}$	[56]
	$\text{Ar}[2p_5] + \text{Ar} = \text{Ar} [1s_x] + \text{Ar}$	[54]
	$\text{Ar}[2p_6] + \text{Ar} = \text{Ar} [1s_x] + \text{Ar}$	[54]
	$\text{Ar}[2p_7] + \text{Ar} = \text{Ar} [1s_x] + \text{Ar}$	[56]
	$\text{Ar}[2p_8] + \text{Ar} = \text{Ar} [1s_x] + \text{Ar}$	[56]
	$\text{Ar}[2p_9] + \text{Ar} = \text{Ar} [1s_x] + \text{Ar}$	[56]
	$\text{Ar}[2p_{10}] + \text{Ar} = \text{Ar} [1s_x] + \text{Ar}$	[56]
Pertes de populations d'un niveau 2p par collision avec des impuretés possibles	$\text{Ar}[2p_1] + \text{O}_2 = \text{Ar} + \text{O}_2$	[57]
	$\text{Ar}[2p_2] + \text{O}_2 = \text{Ar} + \text{O}_2$	[57]
	$\text{Ar}[2p_3] + \text{O}_2 = \text{Ar} + \text{O}_2$	[57]
	$\text{Ar}[2p_4] + \text{O}_2 = \text{Ar} + \text{O}_2$	[57]
	$\text{Ar}[2p_5] + \text{O}_2 = \text{Ar} + \text{O}_2$	[57]
	$\text{Ar}[2p_6] + \text{O}_2 = \text{Ar} + \text{O}_2$	[57]
	$\text{Ar}[2p_7] + \text{O}_2 = \text{Ar} + \text{O}_2$	[57]
	$\text{Ar}[2p_8] + \text{O}_2 = \text{Ar} + \text{O}_2$	[57]
	$\text{Ar}[2p_9] + \text{O}_2 = \text{Ar} + \text{O}_2$	[57]
	$\text{Ar}[2p_{10}] + \text{O}_2 = \text{Ar} + \text{O}_2$	[57]
	$\text{Ar}[2p_1] + \text{N}_2 = \text{Ar} + \text{N}_2$	[57]
	$\text{Ar}[2p_2] + \text{N}_2 = \text{Ar} + \text{N}_2$	[57]
	$\text{Ar}[2p_3] + \text{N}_2 = \text{Ar} + \text{N}_2$	[57]
	$\text{Ar}[2p_4] + \text{N}_2 = \text{Ar} + \text{N}_2$	[57]
	$\text{Ar}[2p_5] + \text{N}_2 = \text{Ar} + \text{N}_2$	[57]
	$\text{Ar}[2p_6] + \text{N}_2 = \text{Ar} + \text{N}_2$	[57]
	$\text{Ar}[2p_7] + \text{N}_2 = \text{Ar} + \text{N}_2$	[57]
	$\text{Ar}[2p_8] + \text{N}_2 = \text{Ar} + \text{N}_2$	[57]
	$\text{Ar}[2p_9] + \text{N}_2 = \text{Ar} + \text{N}_2$	[57]
	$\text{Ar}[2p_{10}] + \text{N}_2 = \text{Ar} + \text{N}_2$	[57]
	$\text{Ar}[2p_1] + \text{H}_2 = \text{Ar} + \text{H}_2$	[57]
	$\text{Ar}[2p_2] + \text{H}_2 = \text{Ar} + \text{H}_2$	[57]
	$\text{Ar}[2p_3] + \text{H}_2 = \text{Ar} + \text{H}_2$	[57]
	$\text{Ar}[2p_4] + \text{H}_2 = \text{Ar} + \text{H}_2$	[57]
	$\text{Ar}[2p_5] + \text{H}_2 = \text{Ar} + \text{H}_2$	[57]
	$\text{Ar}[2p_6] + \text{H}_2 = \text{Ar} + \text{H}_2$	[57]
	$\text{Ar}[2p_7] + \text{H}_2 = \text{Ar} + \text{H}_2$	[57]
	$\text{Ar}[2p_8] + \text{H}_2 = \text{Ar} + \text{H}_2$	[57]
	$\text{Ar}[2p_9] + \text{H}_2 = \text{Ar} + \text{H}_2$	[57]
	$\text{Ar}[2p_{10}] + \text{H}_2 = \text{Ar} + \text{H}_2$	[57]
	$\text{Ar}[2p_1] + \text{H}_2\text{O} = \text{Ar} + \text{H}_2\text{O}$	[57]
	$\text{Ar}[2p_2] + \text{H}_2\text{O} = \text{Ar} + \text{H}_2\text{O}$	[57]
	$\text{Ar}[2p_3] + \text{H}_2\text{O} = \text{Ar} + \text{H}_2\text{O}$	[57]
	$\text{Ar}[2p_4] + \text{H}_2\text{O} = \text{Ar} + \text{H}_2\text{O}$	[57]
	$\text{Ar}[2p_5] + \text{H}_2\text{O} = \text{Ar} + \text{H}_2\text{O}$	[57]
	$\text{Ar}[2p_6] + \text{H}_2\text{O} = \text{Ar} + \text{H}_2\text{O}$	[57]
	$\text{Ar}[2p_7] + \text{H}_2\text{O} = \text{Ar} + \text{H}_2\text{O}$	[57]
	$\text{Ar}[2p_8] + \text{H}_2\text{O} = \text{Ar} + \text{H}_2\text{O}$	[57]
	$\text{Ar}[2p_9] + \text{H}_2\text{O} = \text{Ar} + \text{H}_2\text{O}$	[57]
	$\text{Ar}[2p_{10}] + \text{H}_2\text{O} = \text{Ar} + \text{H}_2\text{O}$	[57]
	$\text{Ar}[2p_1] + \text{CO}_2 = \text{Ar} + \text{CO}_2$	[58]
	$\text{Ar}[2p_5] + \text{CO}_2 = \text{Ar} + \text{CO}_2$	[58]
$\text{Ar}[2p_6] + \text{CO}_2 = \text{Ar} + \text{CO}_2$	[58]	
$\text{Ar}[2p_8] + \text{CO}_2 = \text{Ar} + \text{CO}_2$	[58]	
$\text{Ar}[2p_1] + \text{CH}_4 = \text{Ar} + \text{CH}_4$	[58]	

	Ar[2p ₅] + CH ₄ = Ar + CH ₄	[58]
	Ar[2p ₆] + CH ₄ = Ar + CH ₄	[58]
	Ar[2p ₈] + CH ₄ = Ar + CH ₄	[58]

Tableau V. Liste des mécanismes de population et dépopulation considérés dans le modèle ainsi que les références des endroits où ont été trouvées les sections efficaces permettant de calculer chacun des taux de réaction. Les réactions marquées d'une * ont été calculées selon (26).

2.4.2 Sections efficaces et taux de réaction

Pour tenir compte des processus collisionnels dans les équations de bilan des niveaux 2p, il faut déterminer les taux de réactions k (22),

$$k = \langle \sigma v \rangle \quad (22)$$

où σ est la section efficace, v est la vitesse des particules dans le centre de masse et $\langle \rangle$ représente la valeur moyenne sur toute la fonction de distribution en énergie des particules dans le plasma. Dans le cas de collisions électron-neutre dans les plasmas hors équilibre thermodynamique, nous pouvons considérer les particules lourdes au repos par rapport aux électrons. En effectuant un changement de variable de la vitesse des électrons à l'énergie cinétique des électrons, on peut écrire (23) :

$$k(T_e) = \frac{\sqrt{2} \int_0^\infty \sigma(E) f(E) E dE}{m_e \int_0^\infty f(E) E^{1/2} dE} \quad (23)$$

où le dénominateur représente le facteur de normalisation. En supposant une fonction de distribution en énergie des électrons de Maxwell-Boltzmann caractérisée par une température des électrons T_e (24),

$$f(E) \propto \exp\left(\frac{-E}{k_B T_e}\right) \quad (324)$$

on conclut alors que les taux de réaction deviennent une fonction de T_e . Deux exemples sont présentés à la figure 24 pour la création du niveau $2p_6$, soit par excitation directe sur le niveau fondamental (Fig 24a), soit par excitation par étape via le niveau métastable $1s_5$ (Fig 24b).

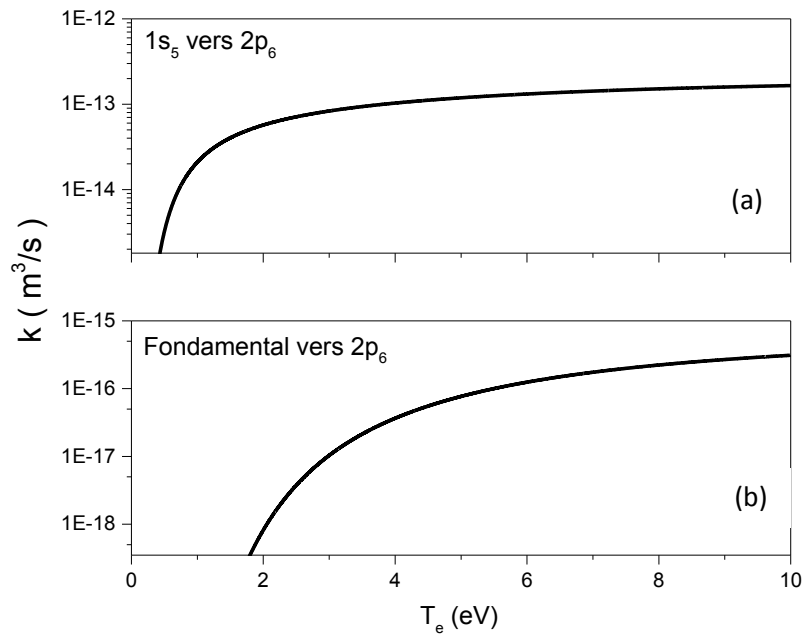


Fig 24. Coefficient de réaction k selon T_e pour la création du niveau $2p_6$ par collision électronique avec (a) le niveau métastable $1s_5$ et (b) le niveau fondamental.

Dans le cas des collisions n'impliquant que des atomes neutres, par exemple les processus de désexcitations collisionnels et les transferts d'excitation, le taux de réaction devient fonction de la température du gaz. On obtient alors typiquement des fonctions de la forme (25)

$$k = k_0 \sqrt{\frac{T_g}{300}} \quad (25)$$

où k_0 est une constante et T_g est la température en Kelvins (K) [53,54]. Par contre, il est important de préciser que les sections efficaces pour chacune des transitions, spécialement pour les transferts d'excitation entre les niveaux 2p, ne sont pas toujours connues. Il est possible d'utiliser l'hypothèse de microréversibilité [59] pour déterminer le taux de réaction d'une réaction inconnue ($k_{a \rightarrow b}$) à partir du taux de réaction inverse connue ($k'_{b \rightarrow a}$) (26) :

$$\frac{k_{a \rightarrow b}(T_g)}{k'_{b \rightarrow a}(T_g)} = \frac{g_b}{g_a} \exp \left[\left(\frac{E_a - E_b}{T_g} \right) \right] \quad (26)$$

où g_a et g_b sont les poids statistiques des deux niveaux de la transition et E_a et E_b leurs énergies par rapport au niveau fondamental. Notons que dans l'équation (26), comme les transferts d'excitation impliquent des collisions entre 2 atomes d'argon, le rapport de masses et de poids du niveau fondamental s'annule (comparativement à l'équation originale présentée dans [59]). Les transitions calculées avec cette technique sont marquées d'une * comme référence dans le Tableau V.

2.4.3 Équation d'équilibre Gains-Pertes

Comme mentionné plus haut, le calcul de la densité de chacun des niveaux 2p se fait en considérant l'équilibre gains-pertes dans l'équation de conservation des particules (15,16). En considérant tous les mécanismes présentés dans le Tableau V, nous obtenons à l'état stationnaire en négligeant les phénomènes de transport l'équation (27).

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} n_{(2p)i} = 0 = & n_e \{ k_{1i}(T_e) n_g + \sum_{k=2}^5 k_{2ki}(T_e) n_{(1s)k} \} + \\ & n_g \sum_{j, j \neq i} \{ k_{3ji}(T_g) n_{(2p)j} - k_{4ji}(T_g) n_{(2p)i} \} - n_{(2p)i} \sum_{k=2}^5 \{ A_{ik} - k_{5ji}(T_g) n_g + \\ & A_{ik} \{ 1 - \theta_{ik} \} \} \end{aligned} \quad (27)$$

On comprend donc que le calcul de la densité du niveau émetteur dépend de la densité électronique n_e , de la température du gaz T_g , des facteurs d'échappement θ_{ij} , de la température électronique T_e et des densités des niveaux métastables et résonants 1s, ici notées $n_{(1s)k}$. Il est

possible, dans nos conditions, de s'affranchir de la dépendance en n_e puisque tous les termes de (27) en dépendent (à un facteur près). Les populations des niveaux 2p peuvent donc être comparées en valeur relative sans connaître la valeur absolue de la densité d'électrons. De plus, dans les conditions opératoires étudiées, on peut supposer $T_g = 300$ K [60].

En considérant l'ensemble des équations couplées des 10 niveaux 2p de l'argon, on note que les seules quantités inconnues sont la température électronique (T_e) et les densités des niveaux 1s. À la pression atmosphérique, comme les interactions entre les niveaux 1s sont multiples, il est possible de traiter ces 4 niveaux en bloc, c'est-à-dire que les 4 populations sont en première approximation égales. Notre modèle permet aussi d'utiliser une distribution Maxwell-Boltzmann afin d'obtenir les valeurs de densités des niveaux 1s₃, 1s₄ et 1s₅ à partir de la densité du niveau 1s₂. Les résultats du chapitre 3 ont été obtenus en bloc et ceux du chapitre 4 avec une distribution Maxwell-Boltzmann associée à la température des électrons T_e .

2.4.4 Facteurs d'échappement

Selon les équations (12) et (27), nous avons aussi besoin de calculer les facteurs d'échappement θ_{ij} pour chacune des transitions radiatives impliquant un niveau 2p. La méthode pour obtenir ce terme consiste à considérer tous les élargissements de raies possibles entraînant un élargissement de type gaussien ou lorentzien. La convolution de toutes ces contributions permet d'obtenir le profil Voigt de chacune des raies et ainsi de calculer θ_{ij} . Plus précisément, nous avons eu recours à l'expression de Mewe [46] (28).

$$\theta_{ij} = \frac{2 - e^{-10^{-3}k_0l}}{1 + k_0l} \quad (28)$$

Dans (28), le facteur d'échappement θ_{ij} représente le pourcentage de photons émis via la transition $i \rightarrow j$ qui sortent du plasma, k_0 est le coefficient d'absorption à la longueur d'onde centrale de la raie et l est la demi-longueur d'absorption du plasma. Par exemple, dans le cas d'un plasma cylindrique, l sera le rayon de la colonne de plasma. Quant à k_0 , il peut être

obtenu du coefficient d'absorption intégré sur une raie en lien avec les coefficients d'Einstein [61] (29,30). Plus précisément, la première est valide peu importe le profil d'élargissement de la raie tandis que la deuxième est valide pour un profil Voigt (Gaussien + Lorentzien).

$$\int_{-\infty}^{\infty} k_{\nu} d\nu = \left(\frac{g_i}{g_j} \right) \frac{n_j c^2}{8\pi \nu_0^2} A_{ij} \quad (29)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} k_{\nu} d\nu = \frac{k_0 \Delta \nu_D \beta}{2\sqrt{\ln 2} \pi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-y^2} dy}{\beta^2 + (\omega - y)^2} d\omega \quad (30)$$

En égalisant ces deux expressions, il est alors possible d'isoler k_0 . L'expression résultante dépendra évidemment de l'élargissement gaussien ν_D , de la densité du niveau récepteur n_j , du coefficient d'Einstein A_{ij} et de la longueur d'onde centrale de la raie observée, exprimée en fréquence, ν_0 . Le coefficient d'absorption k_0 dépendra aussi du ratio des composantes d'élargissement β (31), de la variable permettant de balayer les fréquences du spectre ω (32), ainsi que du facteur de convolution des différents profils d'élargissements y (33). Ces expressions dépendent de l'élargissement gaussien ν_D , de l'élargissement lorentzien ν_L ainsi que de δ la variable de convolution (vers un profil Voigt).

$$\beta = \frac{\Delta \nu_L}{\Delta \nu_D} \sqrt{\ln 2} \quad (31)$$

$$\omega = \frac{2(\nu - \nu_0)}{\Delta \nu_D} \sqrt{\ln 2} \quad (32)$$

$$y = \frac{2\delta}{\Delta \nu_D} \sqrt{\ln 2} \quad (33)$$

Les différents types d'élargissements de raies impliqués dans le développement sont regroupés en deux sous-groupes, soit les élargissements gaussiens et les élargissements lorentziens. L'élargissement par effet Doppler et celui dû aux limites instrumentales sont de

types gaussien tandis que les élargissements Stark, Van der Walls, résonants et naturels sont de type lorentzien.

L'élargissement dû à l'effet Doppler est causé par le mouvement des atomes émetteurs de photons. Si l'atome émetteur est en mouvement, le photon capté aura une longueur d'onde plus petite s'il s'approche et plus grande s'il s'éloigne. L'élargissement Doppler est représenté par l'équation (34) [62]. Ici, la valeur de la constante numérique résulte de la largeur à mi-hauteur d'une raie ainsi que de la conversion d'unités, ν_0 est la fréquence centrale de la raie observée (en s^{-1}), T_g est la température du gaz (en K) et M est la masse de l'atome émetteur en unité atomique (u.a.).

$$\Delta\nu_D = 7.16 \cdot 10^{-7} \nu_0 \sqrt{\frac{T_g}{M}} \quad (34)$$

L'élargissement instrumental dépend de l'équipement utilisé. Puisque nous faisons un calcul théorique de θ_{ij} , il n'est pas nécessaire de considérer cet élargissement.

L'élargissement Stark est dû à la séparation des niveaux d'énergies par les champs électromagnétiques locaux induits par le mouvement des électrons et des ions dans la décharge. Puisqu'il est le plus souvent calculé à l'aide de la série de Balmer de l'hydrogène, il n'est pas possible de déterminer sa valeur dans un plasma d'argon dans un environnement contrôlé. Dû au manque d'information sur ce type d'élargissement dans nos conditions, il est négligé dans le modèle. Notons toutefois que les densités de charges et les champs électriques des DBDs sont sans doute beaucoup trop faibles pour que cette contribution soit importante [40].

L'élargissement Van der Walls est provoqué par l'interaction dipolaire entre des atomes excités qui entrent en collision, ce qui vient à déformer les orbitales et donc les niveaux d'énergies (35) [63]. Puisque cet élargissement est dû aux collisions, il est tributaire de la pression du gaz dans le plasma. Cette équation dépend de la polarisabilité atomique α qui, dans le cas de l'argon, vaut $16.54 \times 10^{-25} \text{ m}^2\text{C/V}$, de la densité d'atomes neutres n_g , de la

température du gaz T_g et de la masse réduite des atomes en collisions μ . Elle dépend aussi de $\langle \bar{R}^2 \rangle$, la différence du rayon orbitale entre le niveau supérieur de la transition $\langle \bar{R}_S^2 \rangle$ et le niveau inférieur $\langle \bar{R}_I^2 \rangle$ (36).

$$\Delta\nu_W = 8.18 \cdot 10^{-26} \lambda_0^2 (\alpha \langle \bar{R}^2 \rangle)^{2/5} \left(\frac{T_g}{\mu} \right)^{3/10} n_g \quad (35)$$

$$\langle \bar{R}^2 \rangle = \langle \bar{R}_S^2 \rangle - \langle \bar{R}_I^2 \rangle \quad (36)$$

Afin de calculer les valeurs de $\langle \bar{R}_S^2 \rangle$ et de $\langle \bar{R}_I^2 \rangle$, nous devons utiliser l'équation (37) dans laquelle l est l'indice quantique orbital du niveau considéré tandis que la variable n^* (38) dépend de l'énergie d'ionisation de l'hydrogène E_H , l'énergie d'ionisation de l'atome émetteur, dans notre cas l'argon, E_{Ar} et de l'énergie d'excitation du niveau considéré E_j .

$$\langle \bar{R}_I^2 \rangle = \frac{1}{2} n^{*2} [5n^{*2} + 1 - 3l(l+1)] \quad (37)$$

$$n^{*2} = \frac{E_H}{E_{Ar} - E_j} \quad (38)$$

L'élargissement résonant est présent lorsque le niveau émetteur ou récepteur de la transition possède lui-même une transition vers le niveau fondamental, causant ainsi une résonance de la transition, ce qui élargit la raie (39) [64]. Cet élargissement est lui aussi tributaire de la pression puisqu'une haute pression, et donc une décharge plus collisionnelle, est nécessaire afin d'obtenir des transitions qui n'impliquent pas seulement le niveau fondamental.

$$\Delta\omega_r \approx 4\pi \left(\frac{g_g}{g_r} \right)^{1/2} r_e - c^2 \frac{1}{\omega_{rg}} f_{gr} n_g \quad (39)$$

Cet élargissement dépend des poids statistiques de l'état fondamental g_g et de l'état résonant g_r , du rayon classique de l'électron r_e ($2.817940289 \times 10^{-15}$ m), de la fréquence centrale de la transition du niveau résonant au niveau fondamental ω_{rg} , de la force d'oscillateur de la

transition entre le niveau résonant et fondamental f_{gr} , ainsi que de la densité du niveau fondamental n_g .

Finalement, l'élargissement naturel découle du principe d'incertitude de Heisenberg (40) [65] puisque le niveau d'énergie d'un état excité ne peut jamais être déterminé précisément dû à son temps de vie Δt fini.

$$\Delta E \Delta t \approx \hbar \quad (40)$$

L'élargissement de la raie (41) sera donc dépendant du temps de vie de l'état inférieur Δt_i et de l'état final Δt_f . Par contre, cet élargissement est négligeable par rapport aux autres considérés dans nos conditions.

$$\Delta \lambda_{nat} = \left(\frac{\lambda_0^2}{2\pi c} \right) \left(\frac{1}{\Delta t_i} + \frac{1}{\Delta t_f} \right) \quad (41)$$

Tel que mentionné plus haut, la convolution des profils de raies de type gaussien et lorentzien nous donne un profil Voigt. Il est possible de calculer la valeur de l'élargissement Voigt à l'aide de (42) [66], où Δv_V est l'élargissement Voigt, Δv_L est l'élargissement lorentzien et Δv_D est l'élargissement Doppler.

$$\Delta v_V = \frac{\Delta v_L}{2} + \sqrt{\left(\frac{\Delta v_L}{2} \right)^2 + \Delta v_D^2} \quad (42)$$

2.4.5 Calcul de spectres synthétiques

À partir de l'ensemble des informations fournies jusqu'ici, on constate qu'il est possible de calculer les densités des niveaux 2p de l'argon en fonction de la température des électrons et de la densité des atomes métastables (traiter en bloc). On peut ensuite, à partir de (12) calculer des intensités de raie. Notre modèle nous permet d'utiliser jusqu'à 17 raies de l'argon entre 695 et 870 nm. La figure 25 présente un exemple de spectre synthétique obtenu pour une température électronique de 0.34 eV et une densité de métastables de $1.96 \times 10^{17} \text{m}^{-3}$. À titre de comparaison, les mesures expérimentales sont aussi illustrées.

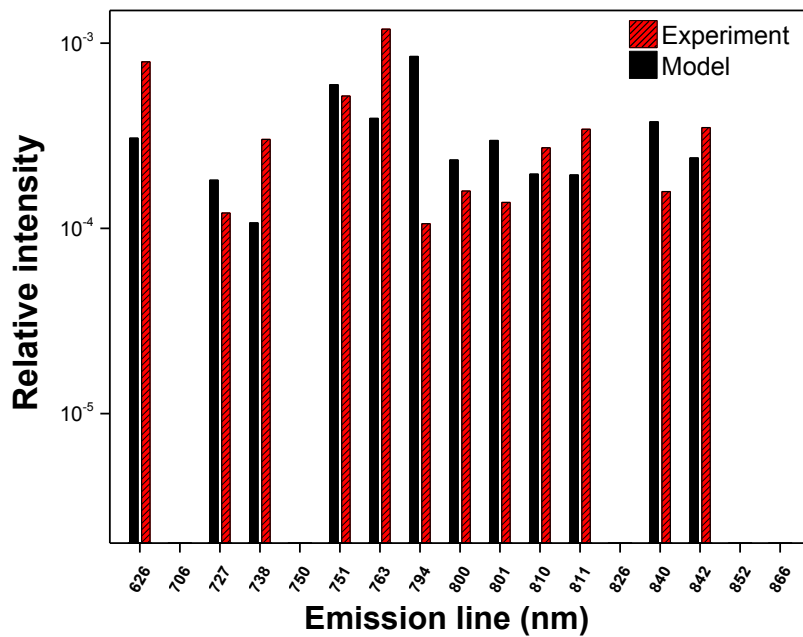


Fig 25. Exemple de comparaison de raies avec 12 raies sélectionnées pour l'étude.

2.4.6 Calcul d'erreur

En partant de la méthode décrite précédemment, nous avons tenté de lisser les intensités des spectres mesurés en utilisant les valeurs de températures électroniques et de densités des métastables qui reproduisent le mieux possible les données expérimentales. Il est cependant important de se donner un critère de sélection des spectres synthétique nous permettant d'identifier la meilleure combinaison T_e /densité d'atomes métastables permettant de mieux recréer le spectre observé. Pour quantifier la différence entre les deux spectres, nous utilisons un calcul d'erreur standard relative (Percentage Standard Error *PSE* [48]). Pour ce faire, le modèle fait un rapport entre une raie donnée issue du spectre reconstruit et la même raie issue du spectre expérimental. Les intensités du spectre observé sont extraites en ajustant des gaussiennes sur les raies d'intérêts nous affranchissant ainsi de la convolution entre les raies, du manque de résolution du spectromètre et du bruit de fond. Le choix de l'ajustement gaussien est motivé par la domination de l'élargissement instrumental lors de la prise de

mesures. Ces intensités sont ensuite divisées par la même raie dans le spectre modélisé (R_i) (43). On calcule ensuite la moyenne de tous les ratios pour toutes les raies utilisées durant la modélisation. Par la suite, on divise la déviation standard de ces ratios pour chaque raie par la moyenne de ces ratios sur tout un spectre et on fait la racine de la somme des carrés de cette différence afin d'obtenir une valeur d'erreur entre les 2 spectres (44). On trouve ainsi un facteur général de différence entre le spectre expérimental et théorique lorsque l'on regarde, pour chacune des raies expérimentales, à quel point le rapport entre elle et son homologue simulé diffère du rapport moyen entre les deux spectres.

$$R_i = \frac{I_{exp}}{I_{simul}} \quad (43)$$

$$PSE = \frac{\sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (R_i - \langle R \rangle)^2}}{\langle R \rangle}, N = \text{Nombre de raies} \quad (44)$$

2.4.7 Autres données à considérer

Comme le modèle reconstruit un spectre pour chacune des combinaisons T_e/n_{Is} , nous pouvons donc calculer la PSE sur une plage 2D ayant ces deux paramètres comme axes; un exemple est présenté à la figure 26. Nous trouvons ensuite la combinaison de T_e/n_{Is} qui minimise la PSE pour ce spectre expérimental et nous associons ces valeurs de T_e/n_{Is} aux conditions expérimentales correspondantes.

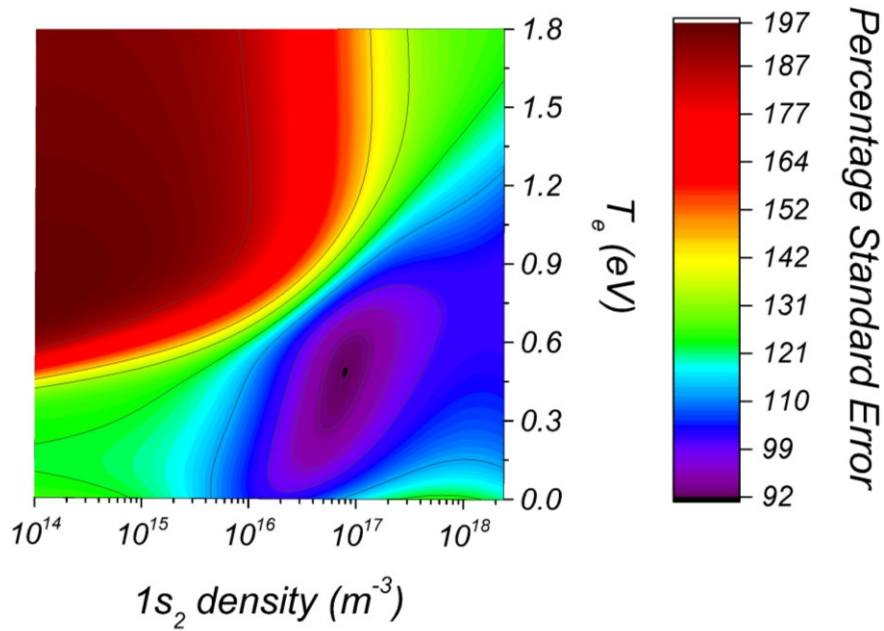


Fig 26. Exemple de *PSE* sur une plage de T_e et de densité de métastable. On observe un minimum qui nous permet d'associer une valeur de chacun de ces paramètres au spectre étudié et donc à la condition expérimentale. le point noir représente le minimum de *PSE*.

Si les spectres sont pris à différents moments dans le développement de la décharge, il devient donc possible d'obtenir l'évolution temporelle de T_e et de n_{1s} dans la DBD à base d'argon. Si, par ailleurs, les spectres sont pris de manière intégrée dans le temps, mais à des endroits différents, il devient alors possible d'obtenir un profil spatial de T_e et de n_{1s} . C'est ce type d'analyse qui a été réalisée dans ce travail, comme nous le verrons au chapitre suivant.

Chp 3 : Études de la température électronique et de la densité de métastables et de résonants dans une DBD à base d'argon

Ce chapitre consiste à étudier l'évolution temporelle de la température électronique et de la densité d'atomes métastables et résonants dans une DBD d'argon/lactate d'éthyle et d'argon/NH₃. Dans ce réacteur, le NH₃ est utilisé pour obtenir un mélange Penning et donc une décharge homogène (voir chapitre 1). Quant au lactate d'éthyle, il est utilisé comme précurseur pour la synthèse de couches minces pour des applications biomédicales (voir annexes). Afin de mieux comprendre la physique de ces décharges, il est important d'étudier le comportement des espèces actives tout au long du développement de la décharge. Dans ce contexte, nous avons eu recours à des mesures de spectroscopie optique d'émission couplées à un modèle collisionnel radiatif pour étudier l'évolution temporelle de la température électronique et de la densité d'atomes métastables et résonants dans des DBDs d'Ar/NH₃ et d'Ar/lactate d'éthyle. Les résultats sont présentés sous la forme d'un article récemment accepté dans *Plasma Sources Science and Technology*. Pour cette contribution, j'ai mis au point le modèle et j'ai effectué l'ensemble des analyses. Les mesures ont été réalisées en France par M. Laurent. J'ai aussi écrit le premier jet de l'article.

3.1 Article

Titre: Time-resolved study of the electron temperature and number density of argon metastable atoms in argon-based Dielectric Barrier Discharges

Premier auteur: E. Desjardins

Co-auteur: M. Laurent, A. Durocher-Jean, G. Laroche, N. Gherardi, N. Naudé et L. Stafford

Journal : Plasma Sources Science and Technology

**Time-resolved study of the electron temperature and number density
of argon metastable atoms in argon-based dielectric barrier
discharges**

E. Desjardins¹, M. Laurent^{2,3,4}, A. Durocher-Jean¹, G. Laroche^{2,3}, N. Gherardi⁴, N. Naudé⁴,
and L. Stafford^{1a}

¹Département de physique, Université de Montréal, Montréal, Québec, Canada

²Laboratoire d'Ingénierie, Centre de recherche sur les Matériaux Avancés, Département de
génie des mines, de la métallurgie et des matériaux, Université Laval, Québec, Québec,
Canada

³Centre de recherche du CHU de Québec, Hôpital St-François, Québec, Québec, Canada

⁴LAPLACE, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, France

Abstract: A combination of optical emission spectroscopy and collisional-radiative modeling is used to determine the time-resolved electron temperature (assuming Maxwellian electron energy distribution function) and number density of Ar 1s states in atmospheric pressure Ar-based dielectric barrier discharges (DBDs) in presence of either NH₃ or ethyl lactate. In both cases, T_e values were higher early in the discharge cycle (around 0.8 eV), decreased down to about 0.35eV with the rise of the discharge current, and then remained fairly constant during discharge extinction. The opposite behaviour was observed for Ar 1s states, with cycle-averaged values in the 10¹⁷ m⁻³ range. Based on these findings, a link was established between the discharge ionization kinetics (and thus the electron temperature) and the number density of Ar 1s state.

Keywords: Plasma diagnostics, dielectric barrier discharges, electron temperature, number density of metastable atoms

^a Luc.Stafford@umontreal.ca

1. Introduction

Ar-based Dielectric Barrier Discharges (DBDs) at atmospheric pressure in presence of reactive precursors are routinely used for the growth of functional, nanostructured coatings on polymeric substrates, including those relevant for biomedical and photovoltaic device applications [1-9]. In such processes, a good control of the precursor fragmentation kinetics is crucial to ensure optimal macro and microscopic properties of the film for specific technological applications. During plasma-enhanced chemical vapour deposition (PECVD) of functional, nanostructured coatings in Ar-based DBDs, many plasma-generated species can participate to the precursor fragmentation and plasma deposition dynamics, including electrons, positive ions, Ar metastable species (Ar 1s states in Paschen notation), and UV photons. While many authors have examined the role of specific operating parameters on the macro and microscopic properties of the film, much less efforts were devoted to fundamental investigations of the precursor fragmentation kinetics and more specifically on the specific role of each plasma-generated species on the plasma deposition dynamics. Part of this scarcity can be related to the difficulty of characterizing with high accuracy plasma-generated species in non-equilibrium atmospheric-pressure plasmas, in particular in highly reactive plasma conditions relevant for PECVD applications.

In this study, a combination of optical emission spectroscopy (OES) and collisional-radiative (CR) modeling is used to determine the electron temperature (T_e) and the Ar 1s populations as a function of time in Ar-based DBDs at atmospheric pressure operated in the kHz regime. Experiments are performed in either Ar/NH₃ (this Penning mixture is useful to obtain a homogeneous discharge instead of the commonly observed filamentary discharge in nominally pure Ar-based DBDs [10-16]) or Ar/ethyl lactate (this mixture is relevant for the growth of biodegradable plasma polymers on heat-sensitive substrates [1,17]) gas mixtures.

2. Experimental conditions

Experiments were performed in a plane-to-plane DBD. A schematic is presented in figure 1 and details can be found in [1]. Briefly, two 0.64 mm thick alumina plates with 3.9 x 3 cm² area were used as square parallel dielectrics and a 1.1 mm thick glass plate was used as a substrate. The distance between the top dielectric surface and the substrate surface (discharge gap) was set to 1 mm. The Ar/NH₃ and Ar/ethyl lactate gas mixtures are injected longitudinally between the two dielectric plates. For Ar/NH₃ plasmas, the concentration of NH₃ was set to 200 ppm whereas for Ar/ethyl lactate plasmas, the amount of ethyl lactate was set to 450 ppm. All experiments were performed with a sinusoidal voltage input frequency of 35 kHz (period of 28.6 μs). Over the range of experimental conditions investigated, the average power absorbed and then dissipated by electrons in the discharge was fixed to 1.5 W/cm³. In such conditions, Ar DBDs with impurities such as NH₃ or ethyl-lactate are homogeneous (glow-like)[18], with a single and broad discharge current peak per half cycle of the applied voltage. The system used to collect the optical emission spectra comprised a monochromator from Princeton Instruments coupled with a PI-Max3 intensified charged-coupled device camera also from Princeton Instruments. An optical fibre was used to collect the light from the plasma; this fibre was placed perpendicularly to the gas flow lines at about 1 cm from the gas entrance in the glow discharge region. Photons were collected over a line-of-sight (discharge width) of 3.9 cm. It is worth mentioning that in our conditions, the light emission is fairly uniform on the xy plane (coplanar to the electrodes) but is non-uniform in the transverse direction (normal to the electrode's surface). Given the small discharge gap (1 mm), the size of the optical fibre (200 μm), and the distance between the output of the fiber and the discharge cell (2 cm), light emission is spatially-averaged over the discharge gap and along the line-of-sight. Time-resolved measurements were obtained using a 100 ns gate width. The wavelength calibration of the optical system was done using a spectral lamp for which the spectrum is known. As for the intensity calibration of the spectrometer, optical fibre and camera, it was realized using a calibration lamp for which the theoretical spectrum

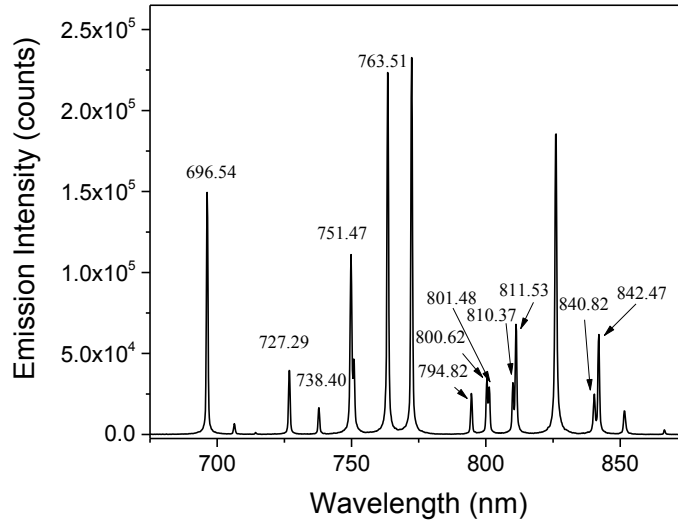


Fig. 2. Typical optical emission spectrum of Ar/NH₃ DBDs with Ar lines identified. All wavelengths for Ar 2p to 1s transitions are in nm.

3. Description of the model

In order to analyze time-resolved optical emission spectra of Ar-based DBDs, we have developed a CR model. In recent years, many CR models have been proposed, including some relevant for Ar/NH₃ plasmas [19,20,23]. In this work, intensity of argon emission $I(\lambda)$ (corrected for the optical response of the optical fiber, monochromator and detector) is given by (1)

$$I(\lambda) = A_{ij}n_{(2p)i}\theta_{ij}, \quad (1)$$

where A_{ij} is the spontaneous emission Einstein coefficient of the i -to- j level transition, $n_{(2p)i}$ is the number density of the emitting i level, and θ_{ij} is the radiation escape factor (between 0 and 1). $n_{(2p)i}$ values were calculated from the coupled steady-state 2p levels balance equations using as inputs the gas temperature, the operating pressure, and the plasma length along the line of sight. Population of emitting 2p _{i} states was assumed to occur by electron-ground state collisions (*i.e.* direct electron excitation processes with cross sections obtained from [24]), electron-1s collisions (*i.e.* stepwise electron excitation processes from every 1s states with cross sections obtained from [21-23]), 2p-ground state collisions (excitation

transfer processes from all $2p_x$ levels to the emitting $2p_i$ level with cross sections extracted from [26]), and radiation trapping using Mewe's formula [27]. On the other hand, de-excitation of a given $2p$ level was assumed to occur by spontaneous emission (A_{ij} values taken from [28]), $2p_i$ -ground state collisions (excitation transfer leading to both $2p$ and $1s$ states; cross sections in [26,29,30]), and quenching by collisions with impurities (cross sections taken from [31,32]). This last mechanism will be discussed in more details later on. It is worth mentioning that the EEDF was assumed Maxwellian throughout this study. In the absence of a full kinetic treatment of the electron population, without further study on the matter, Maxwellian EEDF certainly represents the most reasonable assumption. Even if deviation from the Maxwellian form would occur, one would expect comparable trends for the mean electron energy of the EEDF and the electron temperature of a Maxwellian EEDF.

Compared to other CR models [19,20,23], the one used in this study considers the radiation trapping of Ar emission lines, considers the population transfer processes between neutral species, considers all the stepwise excitation processes, and solves the particle balance equation for every $2p$ argon level. Instead of using pre-calculated values for the metastable and resonant number densities as input parameters, the model is also capable, through a comparison with experimental data, to extract these populations as a function of the various operating conditions. Finally, through such comparison between modeled and measured emission intensities, it becomes possible to extract the dominant population and depopulation mechanisms for each $2p$ state. These population and depopulation processes are illustrated in Fig. 3. Note that the model resolves only the population of argon $2p$ states. Ar-based ions, even if present in relatively significant amount, cannot contribute to the population and depopulation of argon 2 states. Therefore, these species can completely be omitted from the data analysis. Similarly, the populations of metastable and resonant argon $1s$ state are treated as an adjustable parameter in the population/depopulation dynamics of argon $2p$ states. Thus, the model does not explicitly resolve the populations of these states. Any mechanism

influencing the population of argon 1s states, including the quenching with impurities and super-elastic collisions, would thus play an important role in the particle balance equation of argon 1s states but not directly in those of argon 2p states.

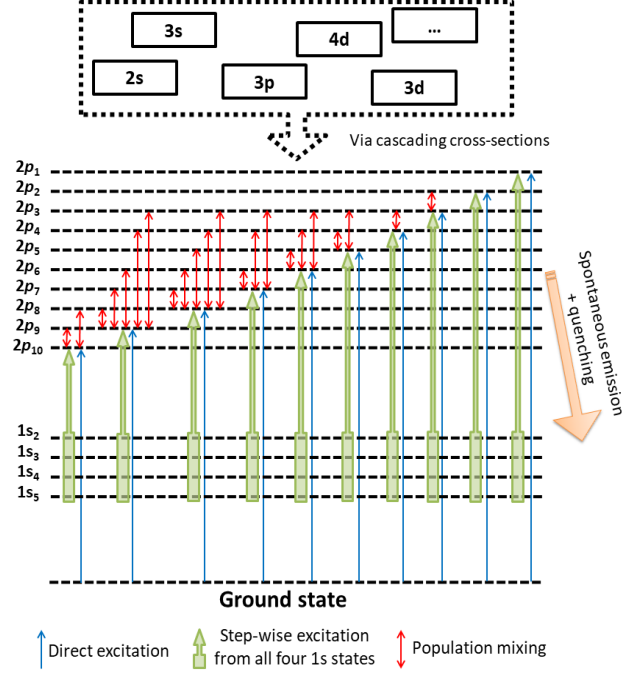


Fig. 3. Schematics of the population and depopulation mechanisms considered for Ar 2p levels.

In this framework, $n_{(2p)i}$, the population of the 2p level i, can be obtained from equation (2), with T_e and $n_{(1s)k}$ being the only adjustable parameters.

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dt}n_{(2p)i} &= 0 \\
 &= n_e \left\{ k_{1i}(T_e)n_g + \sum_{k=2}^5 k_{2ki}(T_e)n_{(1s)k} \right\} \\
 &+ n_g \sum_{j,j \neq i} \{ k_{3ji}(T_g)n_{(2p)j} - k_{4ji}(T_g)n_{(2p)i} \} \\
 &- n_{(2p)i} \sum_{k=2}^5 \{ A_{ik} - k_{5ji}(T_g)n_g + A_{ik}\{1 - \theta_{ik}\} \}
 \end{aligned} \tag{2}$$

Here, n_g is the number density of ground-state Ar atoms, $n_{(1s)k}$ is the number density of the Ar 1s state k (metastable and resonant states), and k_{xji} are the rate constants associated with each mechanism ($x = 1$ refers to direct electronic excitation of the i level, $x = 2$ refers to stepwise electronic excitation of the i level, $x = 3$ refers to 2p population transfers from the j levels to the i level, $x = 4$ refers to 2p population transfers from the i level to the j levels, and $x = 5$ refers to de-excitation of the i level by 2p-ground state collisions). For electron-atom collisions, these rate constants were calculated as a function of the electron temperature (assuming a Maxwell-Boltzmann electron energy distribution function) using the set of cross sections described above. For simplicity, Ar 1s states were treated as a block (same number density for Ar 1s₂, 1s₃, 1s₄ and 1s₅). It is worth highlighting that this assumption had only a minor effect on the results described below. Indeed, similar values of T_e and Ar 1s populations were obtained from the comparison between measured and simulated optical emission spectra when assuming a Boltzmann distribution of the 1s states.

As mentioned above, the model considers the de-excitation of emitting 2p states by collisions with impurities. In Ar/NH₃ and Ar/ethyl lactate DBDs, impurities obviously include NH₃ and ethyl lactate, but also all plasma-generated fragments. It is worth mentioning that quenching probabilities for most of these impurities are poorly documented in literature. In addition, the population of most plasma-generated fragments is very difficult to establish. In this context, we have assumed that Ar states are mostly quenched by collisions with plasma-generated H₂ (0.25 %) for Ar/NH₃ mixture and CO₂ (1.5 %) in Ar/ethyl lactate mixture for which literature is readily available. The heavy concentrations of these impurities were used to compensate for the lack of literature on other possible fragments present in the discharge. It is pertinent to note that changes in the concentration fraction of these impurities had only a minor effect (less than 5%) on the values of T_e and Ar 1s populations obtained from the comparison between measured and simulated optical emission spectra.

As mentioned above, radiation trapping effects were considered using the empirical formula for θ_{ij} provided by Mewe [27]. This factor is calculated using Mewe's definition which takes into account different gaussian and lorentzian broadening mechanisms. Because of the high pressure, Van der Waals [33] and resonant [34] broadening mechanisms were considered in addition to Doppler broadening [35]. Depending on the lines, the full widths at half maximum range from 6 to 8 nm for Doppler broadening, 0.1 to 0.7 nm for van der Waals broadening and 0.02 to 0.08 nm for resonant broadening. Stark broadening effects are neglected because of the relatively low charged particles number densities in DBDs. In those calculations, the neutral gas temperature (T_g) was assumed equal to 300 K; this is a reasonable assumption for Ar-based DBDs [36].

The coupled set of 10 equations for $2p_1$ to $2p_{10}$ states was solved using the electron temperature T_e and the number density of Ar $1s_2$ level (assumed equal to Ar $1s_3$, $1s_4$, and $1s_5$ since these species were treated as a block) as the only input parameters. Note that, in (2), the population of all $2p_i$ states scales linearly with the electron density n_e ; therefore, relative number densities of emitting $2p$ states can be obtained without precise knowledge of n_e . From this approach, the relative emission intensities were computed over a wide range of T_e and $1s_2$ number density values and then compared to those obtained from the measured optical emission spectra. For each T_e and $1s_2$ number density values, the difference between simulated and measured spectra was calculated using a Percentage Standard Error (PSE) method [20]. More precisely, both the experimental and simulated spectra were first normalized by dividing each line's intensity in a spectrum with the sum of the intensities of all considered lines in the same spectrum. Afterwards, the PSE was calculated for the ratio of experimental over simulated intensities of each lines and then summed over all analysed lines in the spectrum. For each spectrum, the results can be plotted on a 3D graph; a typical example is presented in Fig. 4. It can be seen that the PSE displays a well-defined unique minimum for precise values of T_e and $1s_2$ population. This minimum thus represents the

closest possible fit between the observed and the simulated optical emission spectra. Figure 5 shows the corresponding example of the fit between the observed emission intensities at a given time in the discharge and the model's reconstruction at optimal T_e and $n_{(1s)2}$ values. This approach was used to determine those parameters for various operating conditions.

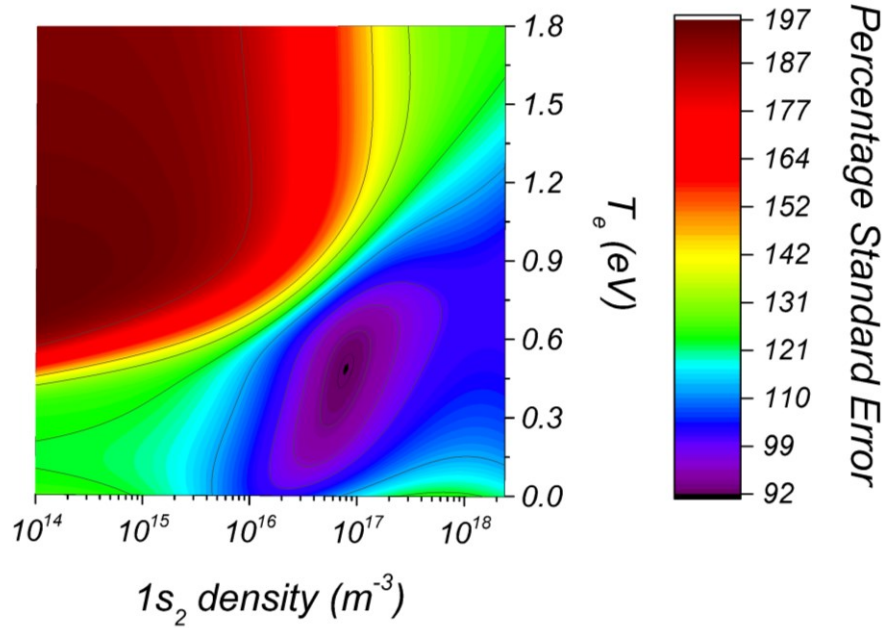


Fig. 4. Typical surface plot of the Percentage Standard Error between measured and calculated emission intensities for various values of T_e and number density of Ar $1s_2$ state.

The black dot represents the minimum for PSE.

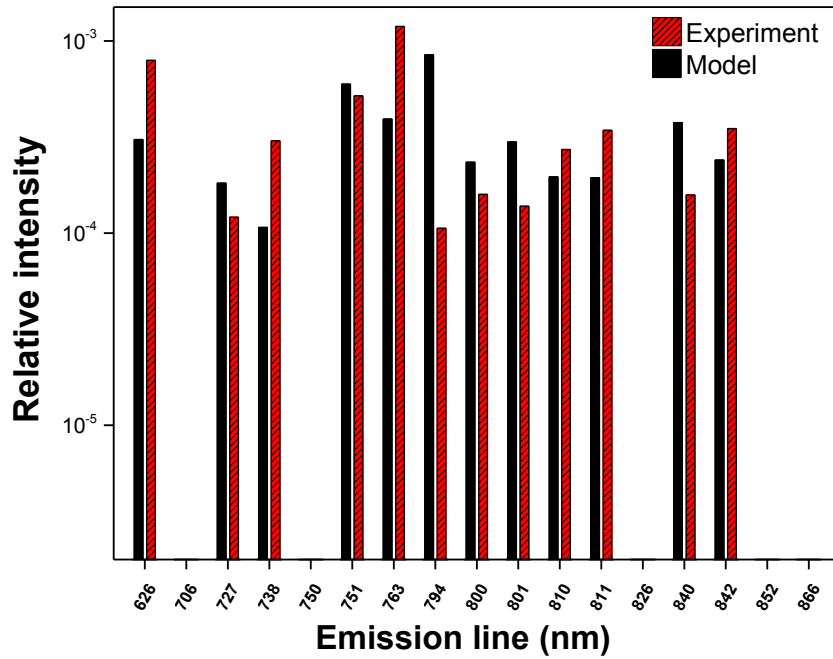


Fig. 5. Comparison of normalized emission intensities obtained from the experiment (blue) and the model at optimum T_e and $n_{(1s)2}$ values

4. Experimental results and discussion

Figure 6 presents the time-evolution of the electron temperature and number density of Ar $1s_2$ state in an Ar/NH₃ (200 ppm) plasma over the 35 kHz sinusoidal excitation for the negative half-cycle (top electrode is cathode). In this case, T_e peaks early in the discharge cycle (0.8 eV) and then decreases down to about 0.35 eV until discharge extinction (above 8 μ s, emission intensities were too low to obtain a significant number of lines and thus reliable data). The opposite trend can be observed for the number density of Ar $1s_2$ state. This population first rises early in the discharge cycle and then stabilizes at around $2 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$. Similar results were observed for the positive half-cycle (bottom electrode is cathode). Note that the oscillation-like variations between 2 and 8 μ s are not repeatable and mostly come from uncertainties in both measurements and data analysis. Error bars obtained from the average over 3 subsequent temporal data points are used to support this aspect.

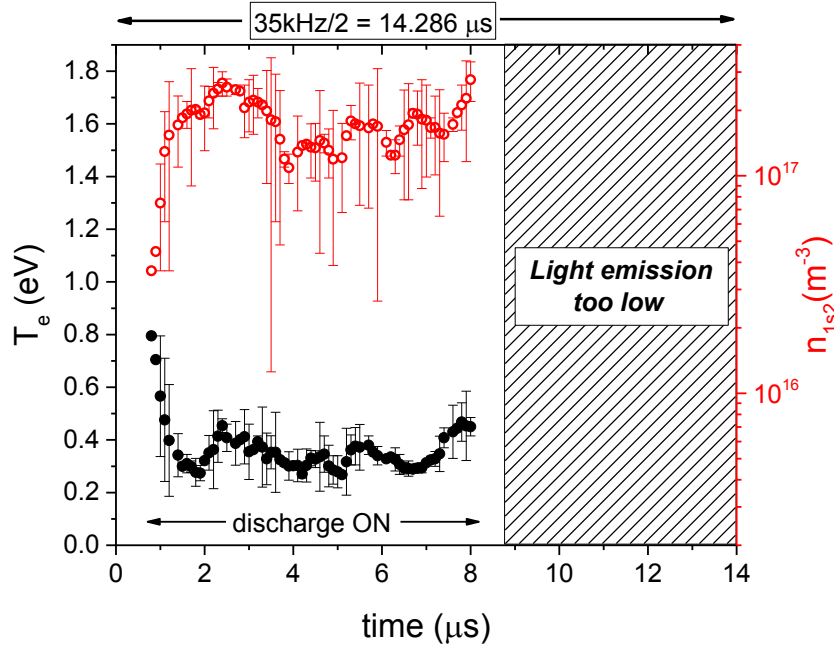


Fig 6. Time evolution of T_e (black) and Ar $1s_2$ population (red) during the negative half cycles of the 35 kHz excitation for an Ar/NH₃ DBD. On the time axis, 0 μs represents the beginning of the negative half-cycle of the applied voltage. The error bars represent the variance on T_e and Ar $1s_2$ populations with respect to their mean values obtained over 3 nearby data points.

Figure 7 displays the time-evolution of the electron temperature and number density of Ar $1s_2$ state in Ar/ethyl lactate (450 ppm) plasmas for the negative half-cycle (top electrode is cathode) of the sinusoidal applied voltage. As in Ar/NH₃ plasmas, the electron temperature decreases from 0.7 to 0.3 eV while the population of Ar $1s_2$ increases from 4×10^{16} to 2×10^{17} m⁻³ during discharge ignition and then remains fairly constant. In addition, Ar/ethyl lactate plasmas reveal slightly higher cycle-averaged T_e (0.4 eV) values than Ar/NH₃ plasmas (0.35 eV). On the other hand, the cycle-averaged number density of Ar $1s_2$ is higher in Ar/NH₃ plasmas than in Ar/ethyl lactate plasmas. Such behaviour can probably be attributed to the difference in the impurity concentration (200 ppm NH₃ vs 450 ppm E-L) between Ar/ethyl lactate plasmas (450 ppm of ethyl lactate) and Ar/NH₃ plasmas (200 ppm of NH₃). Also, the

mass ratios between impurities and pure Ar change with the reactive gas used. Since ethyl lactate (118.13 g/mol) is 7 times heavier than NH_3 (17.031 g/mol), 450 ppm of ethyl lactate represents a much higher concentration than 200 ppm of ammonia.

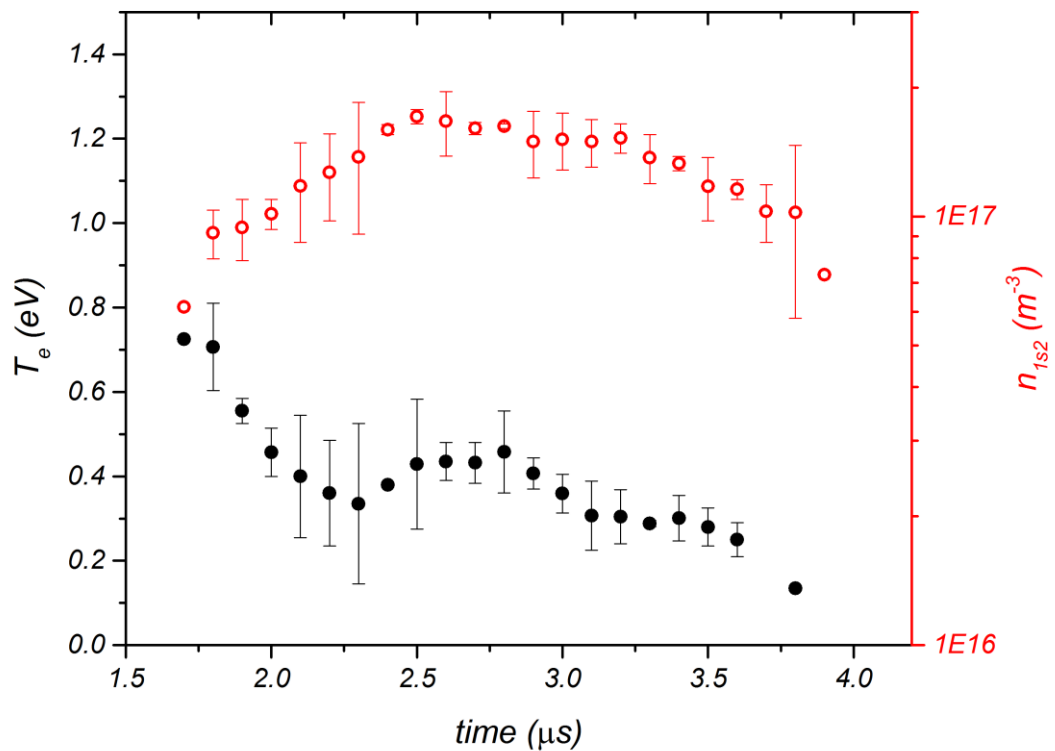


Fig. 7. Time evolution of the electron temperature (black) and Ar $1s_2$ population (red) during the negative DBD half cycle of the 35 kHz sinusoidal excitation. On the time axis, 0 μs represents the beginning of the negative half-cycle of the applied voltage. The error bars represent the variance on T_e and Ar $1s_2$ populations with respect to their mean values obtained over 3 nearby data points.

Similar results were recently reported for He DBDs operated under comparable experimental conditions [37]. High T_e values were observed early in the discharge cycle when the discharge current is small and the gas voltage is high. T_e then decreased rapidly with the

decrease in the gas voltage (linked to the development of a cathode fall and the formation of a positive column region) and the corresponding increase of the discharge current. T_e values were also compared to those obtained by other authors in Ar/NH₃ plasma jets open to ambient air (0.9 eV) [19]. Higher T_e values were observed by these authors, which can most likely be attributed to the presence of N₂ and O₂ due to the open-air-configuration (this aspect was already described by Levasseur et al. in He-based discharges [38]). Metastable number densities reported in Fig. 6 are also comparable to those obtained by Massines and co-workers using diode laser optical absorption spectroscopy under comparable experimental conditions [39].

In order to compare the results displayed in Figs. 6 and 7 with those expected for DBDs operated in nominally pure Ar (without NH₃ or ethyl lactate), average electron energies were computed using the BOLSIG+ solver as a function of the reduced electric field (E/N). This program relies on numerical solutions of the Boltzmann equation for electrons in weakly ionized gases in uniform electric fields [40]. Although the electric field in glow discharges of DBDs strongly varies in time and space from the cathode to the anode, it can be assumed fairly constant before discharge ignition (in absence of positive and negative charges) as well as in the positive column region. Over the range of experimental conditions examined in this study, breakdown voltages for Ar/NH₃ and Ar/ethyl lactate plasmas were between 1 and 2 kV_{pp}. At atmospheric pressure, assuming a neutral gas temperature of 300 K, this corresponds to reduced electric fields between 10 and 20 Td. Using these values, the electron temperatures deduced from the BOLSIG+ code (assuming that the average electron energy is equal to $3/2 T_e$) were between 3 and 5 eV, respectively. These values are much higher than those observed in Figs. 6 and 7, even early in the discharge cycle. However, it is worth mentioning that BOLSIG+ [40] simulations only consider electron-impact ionization on ground state Ar atoms for the production of charged species. When stepwise ionization processes or Penning ionization processes become important, much lower T_e values are expected for a given

applied electric field, as obtained in this study. This effect should also be exacerbated in presence of other electron energy losses in the electron kinetics, for example elastic and inelastic electron collisions with fragments and impurities.

The importance of stepwise processes involving metastable and resonant Ar atoms on the physics driving Ar-based DBDs was examined in more details by comparing T_e values with the discharge current as well as the total emission intensity (integration over all wavelengths). As shown in Fig. 8, for both positive and negative half cycles, T_e peaks slightly before the discharge current (and thus before the electron number density) whereas the total emission peaks a few microseconds after the discharge current. This indicates that most of the levels giving rise to the observed emission intensities are populated by stepwise excitation reactions involving metastable and resonant Ar atoms. This result is in sharp contrast to those reported by Ricard et al. [41] in pulsed He discharges at atmospheric pressure. In this specific case, He $n=3$ emission intensities peaked before the discharge current. In ref. [37,38], this behaviour was explained by a change in the excitation dynamics with increasing current, going from electron-impact excitation on ground state He atoms early in the discharge cycle to electron-impact excitation reactions on metastable He atoms later in the discharge cycle. Note that in Fig. 8, only a single and broad discharge current peak is observed per half cycle of the applied sinusoidal voltage; this is typical for homogeneous, glow-like DBDs operated in rare gases [6].

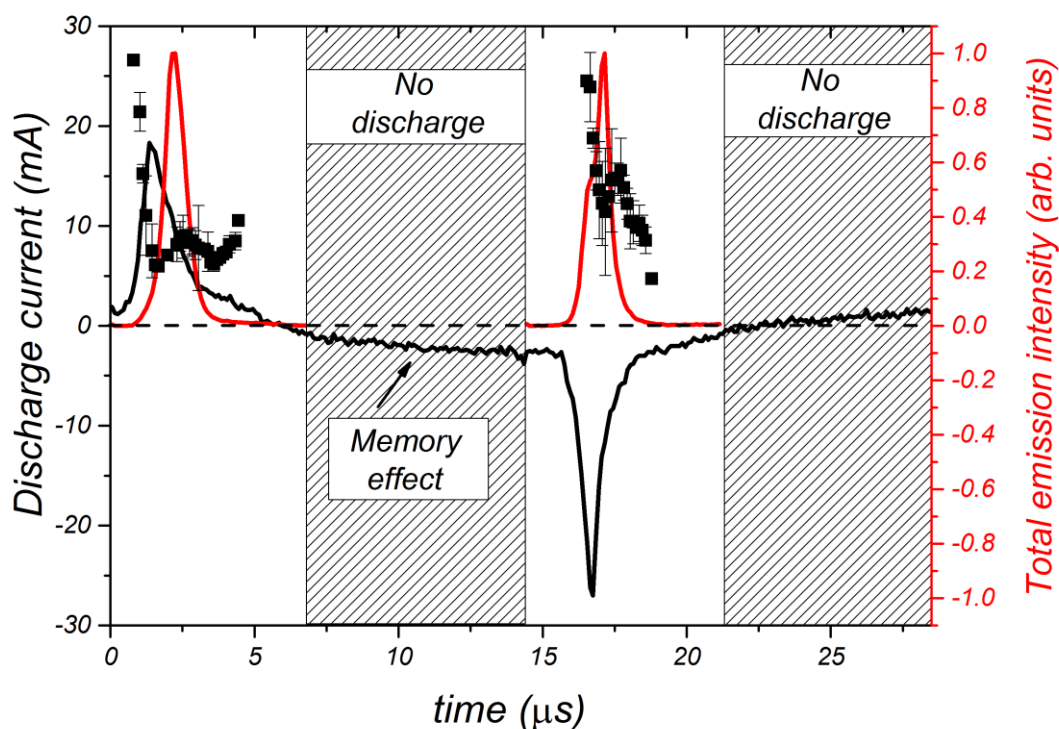


Fig. 8. The discharge current (black), the integrated emission intensity (red) and the electron temperature (black dots) for Ar/ethyl lactate (450 ppm) DBD during both positive and negative half-cycles.

The dominance of stepwise excitation processes for Ar 2p states was confirmed by examining the relative contributions of all population and depopulation mechanisms of Ar emitting levels, as obtained from the collisional-radiative model. The results are presented in Fig. 9. It can be seen that even at the very beginning of the discharge (Fig. 9a), electron-impact excitation on ground state Ar atoms plays a negligible role (less than 1%). Based on these findings, one thus expects that stepwise or Penning ionization reactions would also dominate the creation dynamics of charged species in Ar-based DBDs, even early in the discharge cycle. In many studies, the creation of charged species is assumed to occur by electron-impact ionization on ground state Ar atoms and the losses by ambipolar diffusion (and recombination) to the reactor walls. In such cases, the electron temperature becomes

solely governed by the reactor dimensions and the number density of ground state neutral atoms [42]. For example, in nominally pure Ar at atmospheric pressure, for a 1 mm gas gap (plane-to-plane configuration assuming a homogenous discharge regime), this yields a T_e value of 1.6 eV. On the other hand, when stepwise or Penning ionization processes govern the discharge ionization dynamics, the behaviour of T_e for given reactor dimensions must become dependent on the population of Ar 1s states. Over the range of experimental conditions examined, Fig. 10 confirms this hypothesis that there seems to be a link between T_e and $n_{(1s)}$ for both Ar/ethyl lactate and Ar/NH₃ plasmas. More precisely, using the time-resolved measurements presented above, when the populations of metastable or resonant Ar atoms increase, the electron temperature first sharply decreases and then reaches a plateau, strengthening our belief in the importance of stepwise processes in these discharges.

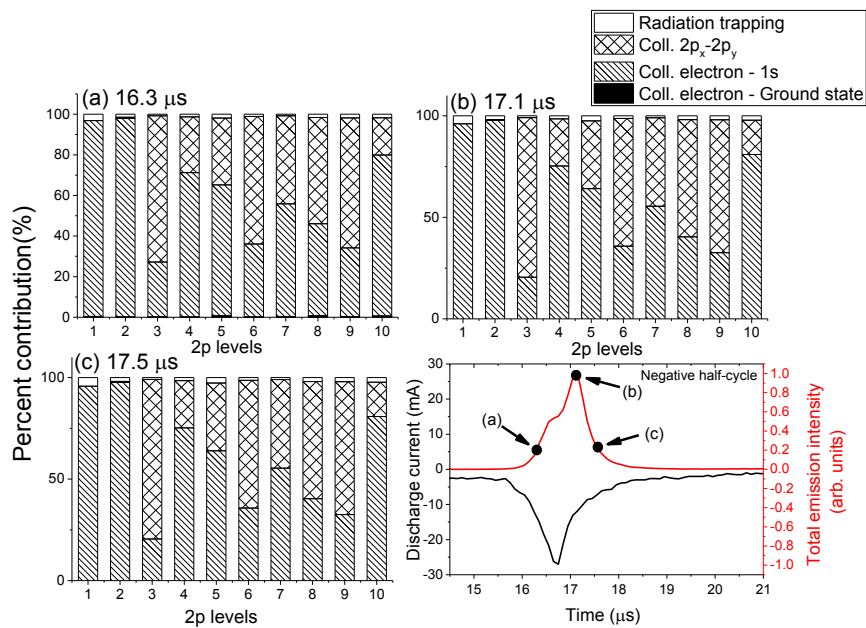


Fig 9. Percent contribution of each populating mechanism for Ar 2p levels at different times during the negative half-cycle of an Ar/ethyl lactate (450 ppm) plasmas.

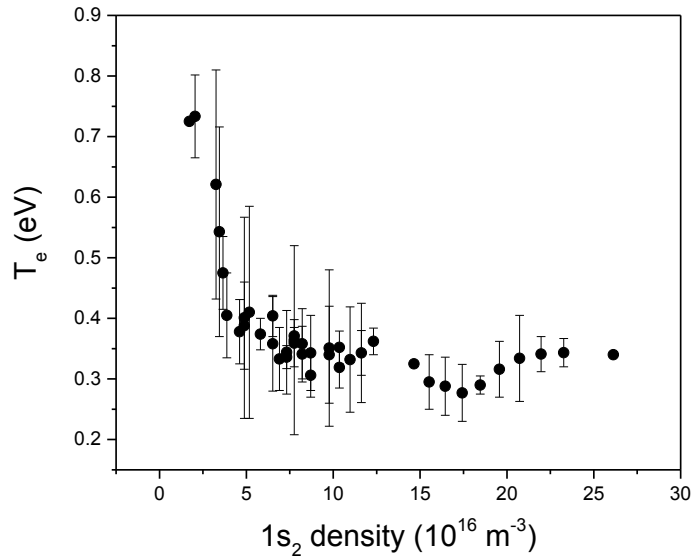


Fig 10. Relation between T_e and $n_{(1s)}$ for Ar/ ethyl lactate and Ar/ NH_3 plasmas in the conditions studied in this paper. These values were obtained from those presented in Fig. 6 and 7. The error bars represent the variance on T_e with respect to the mean value obtained over nearby data points for the Ar $1s_2$ populations.

5. Conclusion

In this work, a combination of optical emission spectroscopy and collisional radiative modeling was used to analyse the time-resolved behaviour of the electron temperature and number density of Ar metastable and resonant species in Ar-based DBDs. Both Ar/ NH_3 and Ar/ethyl lactate plasmas revealed a decrease of T_e combined with an increase in the Ar $1s_2$ population early in the discharge cycle with more or less constant values until discharge extinction. It was also observed that the electron temperature peaks before the discharge current whereas the emission intensity and the number density of Ar $1s$ states peaks several microseconds after the discharge current. Over the range of experimental conditions examined in this work, it was found that stepwise and Penning processes play a very

important role on the discharge kinetics. In such plasmas, the behavior of the electron temperature becomes linked to the population of metastable and resonant Ar atoms.

6. Acknowledgements

The authors acknowledge the Conseil Franco-Québécois de Coopération Universitaire, the Laboratoire International Associé – Science et Technologies des Plasmas (LIA-STEP), and the National Science and Engineering Research Council (NSERC) for their financial support.

References

- [1] M. Laurent, E. Desjardins, M. Meichelboeck, N. Naudé, L. Stafford, N. Gherardi, G. Laroche, *J. Phys. D : Appl. Phys.* **50** (2017) 475205
- [2] M.F. Ceiler Jr, P.A. Kohl, S.A. Bidstrup, *J. Electrochem Soc.*, **142**, 2067(1995)
- [3] K. Ikeda, S. Nakayama, M. Maeda, *J. Electrochem Soc.*, **143**, 1715 (1995)
- [4] F. Massines, C. Sarra-Bournet, F. Fanelli, N. Naudé, N. Gherardi, *Plasma Process Polym.*, **9**, 1041-1073 (2012)
- [5] J. A. Silva, A. Lukianov, R. Bazinette, D. Blanc-Pélessier, J. Vallade, S. Pouliquen, L. Gaudy, M. Lemiti, F. Massines, *Energy Procedia*, **55**, 741-749 (2014)
- [6] F. Massines, P. Ségur, N. Gherardi, C. Khamphan, A. Ricard, *Surface and Coatings Technology* 174-175, (2003) 8-14
- [7] F. M. Elam, S. A. Starostin, A. S. Meshkova, B. C. A. M. van der Velden-Schuermans, J. B. Bouwstra, M. C. M. van de Sanden, H. W. de Vries, *Plasma Processes and Polymers*, (2016)
- [8] S. A. Starostin, M. Creatore, J. B. Bouwstra, M. C. M. van de Sanden, H. W. de Vries, *Plasma Processes and Polymers*, **12**, 6 (2015) p.545-554
- [9] S. A. Starostin, P. A. Premkumar, M. Creatore, E. M. van Veldhuizen, H. W. de Vries, R. M. J. Paffen, M. C. M. van de Sanden, *Plasma Sources, science and Technol.*, **18**, 4 (2009)
- [10] N.Y. Babaevaand, M.J. Kushner, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **23**, (2014)
- [11] U. Kogelschatz, *IEEE trans. plasma Sci.*, **20**, 1400 (2002)
- [12] N. Gherardi, E. Croquesel, F. Massines, in *Proc. of the 16th International Symposium on Plasma Chemistry, (ISPC 16)*, June 22- 27 2003, Taormina, Italy

- [13] P. Kloc, H.-E. Wagner, D. Trunec, Z. Navrátil, G. Fedoseev. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43**, 345205 (2010)
- [14] N. Gherardi, F. Massines, *IEEE trans. plasma Sci.*, **29**, 536 (2001)
- [15] S. Okazaki, M. Kogoma, M. Uehara, Y. Kimura, *J. Phys, D: Appl. Phy*, **26**, 889 (1993)
- [16] R. A. Arakoni, A. N. Bhoj, M. Kushner, *J. Phys. D : appl. Phys. ,* **40**, 8 (2007)
- [17] S. Ligot, F. Renaux, L. Denis, D. Cossement, N. Nuns, P. Dubois, R. Snyders, *Plasma Process Polym.*, **10**, 999-1009 (2013)
- [18] R. Bazinette, J. Paillot, F. Massine, *Plasma sources Sci. Technol.* 24 (2015) 055021
- [19] Z. Chang, C. Yao, S. Chen and G. Zhang, *Phys. Plasma*, **23**, 093503 (2016)
- [20] V. M. Donnelly, *J Phys D*, **37**, 19 (2004)
- [21] Boffard J B, Piech G A, Gehrke M F, Anderson L W, Lin C C 1999 *Phys. Rev. A* 59 2749
- [22] Bartschat K and Zeman V 1999 *Phys. Rev. A* 59 R2552
- [23] R. F. G. Meulenbroeks, R. A. H. Engeln, M. N. A. Beurskens, R. M. J. Paffen, M. C. M. van de Sanden, J. A. M. van der Mullen, D. C. Schram, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **4**, 74 (1995)
- [24] A. Yanguas-Gil, J. Cotrino, L. L. Alves, *J. Phys. D : Appl. Phys.* 38, 1588-1598 (2005)
- [25] NGFSRDW database, www.lxcat.net, retrieved on June 13, 2016. Al Stauffer, Dept. of Physics and Astronomy, York University, Toronto, Canada. stauffer@yorku.ca
- [26] T. D. Nguyen, N. Sadeghi, *Phys. Rev. A*, **18**, 1388-1395 (1978)
- [27] R. Mewe, *Br. J. Appl. Phys.* **18**, 107-118 (1967)

- [28] Kramida, A., Ralchenko, Yu., Reader, J., and NIST ASD Team (2015). NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.3), [Online]. Available: <http://physics.nist.gov/asd> [2017, February 27]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
- [29] X.-M. Zhu, Y.-K. Pu, Journal of Phys. D : appl. phys., **43**, 015204 (2010)
- [30] R. S. F. Chang, D. W. Setser, Journal Chem. Phys., **69**, 3885- 3897 (1978)
- [31] W. Van Gaens, A. Bogaerts, Journal of Phys. D : appl. phys., **47**, 079502 (2014)
- [32] Sadeghi and Setser, The Journal of Chemical Physics 115, 3144 (2001)
- [33] C. Yubero, M. S. Dimitrijevic, M.C. García, M.D. Calzada, Spectrochimica Acta B, **62**, 169-176 (2007)
- [34] H.-J. Kunze, Introduction to Plasma Spectroscopy, Springer, chp 9 , p. 157, eq 9.22
- [35] M. Moisan, D. Kéroack, L. Stafford, Physique Atomique et Spectroscopie Optique, Coll. Grenoble Sciences, chp 1, p 27 and p 290 (eq 1) (2016)
- [36] G.-D. Wei, C.-S. Ren, M.-Y. Qian, Q.-Y. Nie, IEEE transactions on plasma science, **39**, no 9 (2011)
- [37] R. Kumar Gangwar, O. Levasseur, N. Naudé, N. Gherardi, F. Massines, J. Margot, and L. Stafford, Plasma Sources Science Technol. **25**, 015011 (2016)
- [38] O. Levasseur, R. Kumar Gangwar, J. Profili, N. Naudé, N. Gherardi, L. Stafford, Plasma Process Polym, 1-7 (2016)
- [39] Massines F, Gherardi N, Fornelli A and Martin S 2005 Atmospheric pressure plasma deposition of thin films by Townsend dielectric barrier discharge *Surf. Coat. Technol.* **200** 1855–61
- [40] G. J. M. Hagelaar and L. C. Pitchford, Plasma Sources Sci. Technol. 14, 722-733 (2005)

[41] A. Richard, Ph. Décomps, F. Massines, Surface and Coating Technology, **112**, 1-4 (1999)

[42] M. Moisan, J. Pelletier, Physique des plasmas collisionnels, applications au décharges hautes fréquences, Coll. Grenoble Sciences, p.125 (2006)

3.2 Principaux résultats

Dans l'article précédent, on observe, autant dans le cas d'une décharge Ar/lactate d'éthyle qu'une décharge Ar/NH₃, que la température électronique est maximale en début de décharge et qu'ensuite elle se stabilise aux alentours de 0.35-0.4 eV. Ce comportement est associé au développement de la décharge [67,68]. Quant aux densités d'atomes métastables et résonants, elles montrent un comportement contraire. Elles sont plus petites en début de décharge pour ensuite se stabiliser aux alentours de 10¹⁷ m⁻³. Lorsque la décharge est amorcée, l'ionisation par étape devient le mécanisme d'ionisation dominant; la diminution de T_e observée est donc cohérente avec l'augmentation de la population des métastables et résonants. On remarque d'ailleurs que le maximum de luminosité de la décharge se produit après le maximum de courant de la décharge, ce qui confirme l'importance des processus par étape dans la cinétique du plasma. On a en effet montré que la contribution de l'excitation directe des niveaux émetteurs de l'argon est faible même en début de décharge et inexistante par la suite.

Chapitre 4 : Analyse de la température des électrons via le rapport de raie Ar/NH

Dans le chapitre précédent, nous avons développé une méthode permettant de déterminer la température des électrons ainsi que la densité des atomes métastables dans les DBDs d'argon avec NH_3 . Bien que les populations de métastables puissent aisément être obtenues par des mesures de spectroscopie optique d'absorption, par exemple à l'aide de diodes lasers et de lampes spectrales [66,69,70,71], il s'avère que la température des électrons est beaucoup plus difficile à obtenir dans les plasmas hors équilibre thermodynamique à la pression atmosphérique. Tel que mentionné au chapitre 1, très peu d'auteurs se sont penchés sur la question de la température des électrons, malgré son importance majeure sur l'évolution des propriétés physiques et chimiques de ces plasmas. Or, l'une des seules études ayant tentées d'aborder ces concepts dans les DBD Ar/ NH_3 repose sur une analyse d'un rapport de raie Ar/NH obtenu par spectroscopie optique d'émission [34]. Dans ce chapitre, nous apportons un regard critique sur cette méthode. Nous présenterons d'abord les bases physiques sous-jacentes à l'approche utilisée par les auteurs ainsi qu'un exemple de résultat. Nous discuterons ensuite de la validité de cette approche en capitalisant sur nos travaux présentés dans le chapitre précédent.

4.1 Rappel sur les résultats de Bazinette et al. [34]

La figure 27 présente un exemple de spectre d'émission d'une DBD d'argon tel qu'obtenu par Bazinette *et al* [34]. En plus des raies d'argon issues des transitions 2p-1s discutées dans le chapitre précédent, on note aussi la présence d'émission du NH à plus basse longueur d'onde.

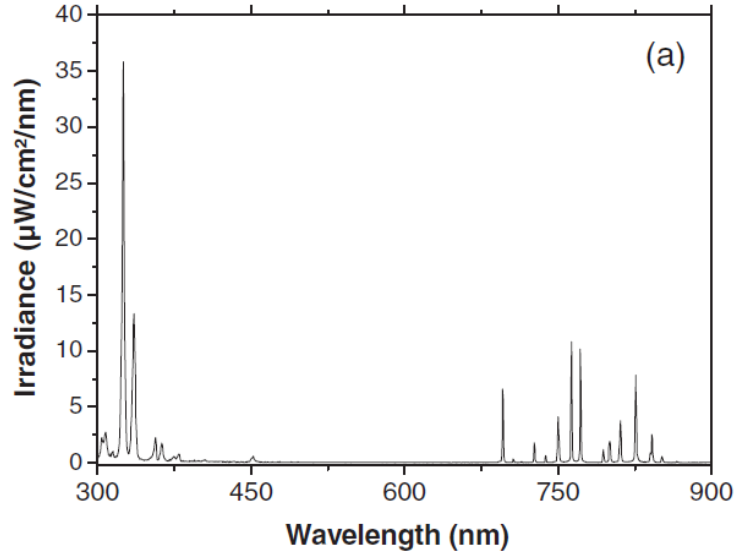
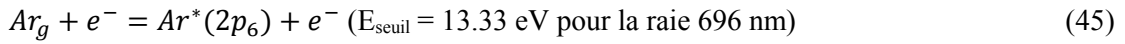
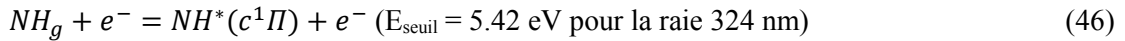


Fig 27. Irradiance du plasma dans le régime luminescent à 50 kHz avec une densité de puissance de 0.7 W/cm^3 . [34]

Dans leur ouvrage, les auteurs supposent que les niveaux d'argon donnant lieu aux raies observées sont principalement peuplés par impact électronique sur le niveau fondamental (45), ce qui nécessite des électrons de haute énergie ($>13 \text{ eV}$).



Les auteurs supposent également que les niveaux de NH sont aussi peuplés par impact électronique sur le niveau fondamental (46)



Dans ce contexte, à partir de l'équation (12), le rapport de raie peut s'écrire comme (47)

$$\frac{I_{\text{Ar}}}{I_{\text{NH}}} = \frac{f(\lambda=696\text{nm})k_1 n_{\text{Ar}} n_e A_{ij} \theta_{ij} L_{mn}}{f(\lambda=324\text{nm})k_2 n_{\text{NH}} n_e A_{nm} \theta_{nm} L_{ij}} \quad (47)$$

où I_{Ar} est l'intensité émise par l'argon à 696 nm, I_{NH} est l'intensité émise par le NH à 324 nm, $f(\lambda)$ sont les facteurs de correction de la fonction de réponse à une longueur d'onde donnée, θ_{ij} et θ_{nm} sont les facteurs d'échappements pour la transition de l'argon et du NH respectivement, k_1 et k_2 sont les taux de réaction pour la transition de l'argon et du NH respectivement, n_{Ar} est la densité du niveau fondamental d'argon, n_{NH} est la densité du niveau fondamental du NH et n_e est la densité électronique. Quant aux variables L_{mn} et L_{ij} , elles représentent les pertes associées aux processus radiatifs et collisionnels.

Pour obtenir des expressions analytiques, on peut réécrire les taux de réaction selon une équation d'Arrhénius dans le cas d'une réaction de collision électronique (48) [72]

$$k = Ae^{\left(\frac{-E_{seuil}}{K_B T_e}\right)} \quad (48)$$

où A est un facteur préexponentiel, E_{seuil} est l'énergie seuil de la réaction, K_B est la constante de Boltzmann et T_e est la température électronique. En supposant le milieu optiquement mince (facteurs d'échappement =1), on obtient alors (49) pour le rapport de raie.

$$\frac{I_{Ar}}{I_{NH}} = \frac{f(\lambda=696nm) \exp\left(\frac{-13.33 \text{ eV}}{K_B T_e}\right) n_{Ar} A_{ij} L_{mn}}{f(\lambda=324nm) \exp\left(\frac{-5.42 \text{ eV}}{K_B T_e}\right) n_{NH} A_{nm} L_{ij}} \quad (49)$$

ou encore, plus simplement (50),

$$\frac{I_{Ar}}{I_{NH}} \propto \frac{n_{Ar}}{n_{NH}} \exp\left(\frac{(-7.91)}{T_e}\right) \quad (50)$$

Bien que les auteurs n'aient pas précisé l'ensemble de leurs hypothèses et n'aient pas écrit l'équation explicitement sous cette forme, ils concluent tout de même que le rapport de raie devrait être directement relié à l'évolution de la fonction de distribution en énergie des électrons et donc de la température des électrons si l'on suppose une fonction de distribution en énergie de Maxwell-Boltzmann. Plus précisément, ce rapport de raie Ar/NH augment avec

la température électronique. C'est ce raisonnement qui a été utilisé pour décrire l'évolution des propriétés du plasma sur une gamme étendue de fréquences (voir figure 15 au chapitre 1). Lorsque la fréquence augmente, les auteurs avaient attribué la diminution du rapport de raie à une diminution de la température des électrons.

Or, ce raisonnement suppose non seulement que l'excitation des niveaux sondés se fait uniquement par impact électronique sur le niveau fondamental (45,46), mais aussi que le rapport de population n_{Ar} / n_{NH} demeure constant tout au long du procédé. Or, le gaz injecté est typiquement de l'argon avec du NH_3 et non pas du NH. Le NH est donc un produit du NH_3 dont la population est grandement susceptible de varier en fonctions des conditions opératoires, notamment sur un cycle de décharge. Dans ce contexte, l'approche proposée semble donc discutable; c'est ce qui a motivé nos travaux décrits dans la prochaine section.

4.2 Mesures du rapport Ar/NH dans une DBD Ar/ NH_3

Afin d'étudier plus en profondeur cette affirmation, nous avons utilisé la DBD et le spectromètre disponible à l'Université de Montréal (identifié comme montage 2 au chapitre 2) dans laquelle la densité de puissance était de $0.13W/cm^3$ et la fréquence d'oscillation du champ électrique était de 18 kHz. La figure 28 montre nos résultats pour le rapport entre la raie d'argon à 696 nm et celle du NH à 324 nm lorsque les diélectriques du montage sont a) deux plaques d'alumine et une plaque de verre placée sur l'alumine inférieure et b) avec seulement deux plaques d'alumine (voir chapitre 2 pour les dimensions et propriétés des diélectriques utilisés) en fonction du développement de la décharge au cours de l'oscillation du champ électrique (temps).

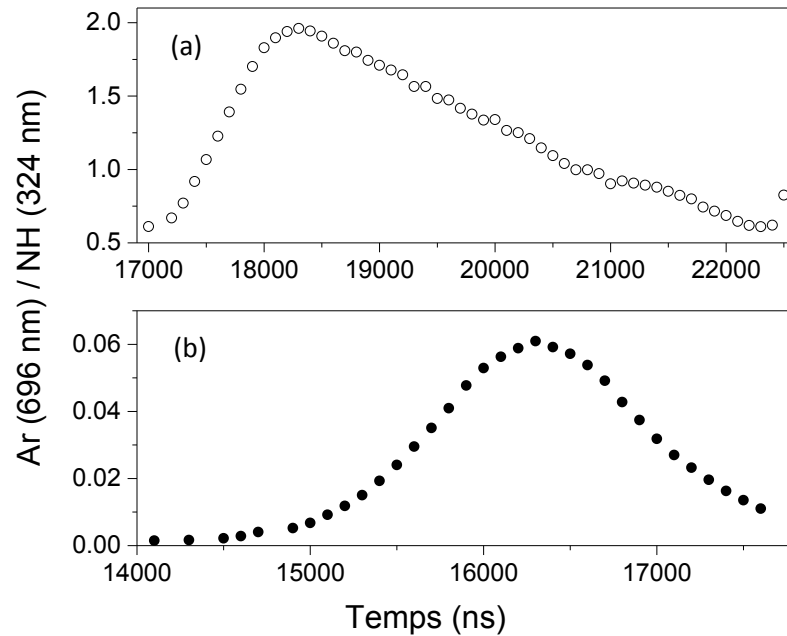


Fig 28. Rapport de la raie 696 nm de l'argon sur la raie 324 nm du NH pour une DBD avec a) 2 plaques d'alumine et une plaque de verre placée sur l'alumine inférieure et b) seulement deux plaques d'alumine.

Dans les deux cas, on remarque que le rapport varie grandement durant le développement de la décharge, et ce, dans les deux conditions observées. À titre de comparaison, la figure 29 présente les données de la température des électrons et de la densité de métastables obtenues de l'analyse fine des émissions des transitions 2p-1s comme nous l'avons fait dans le chapitre précédent pour la DBD en configuration alumine-alumine plus verre (a) et seulement en configuration alumine-alumine (b).

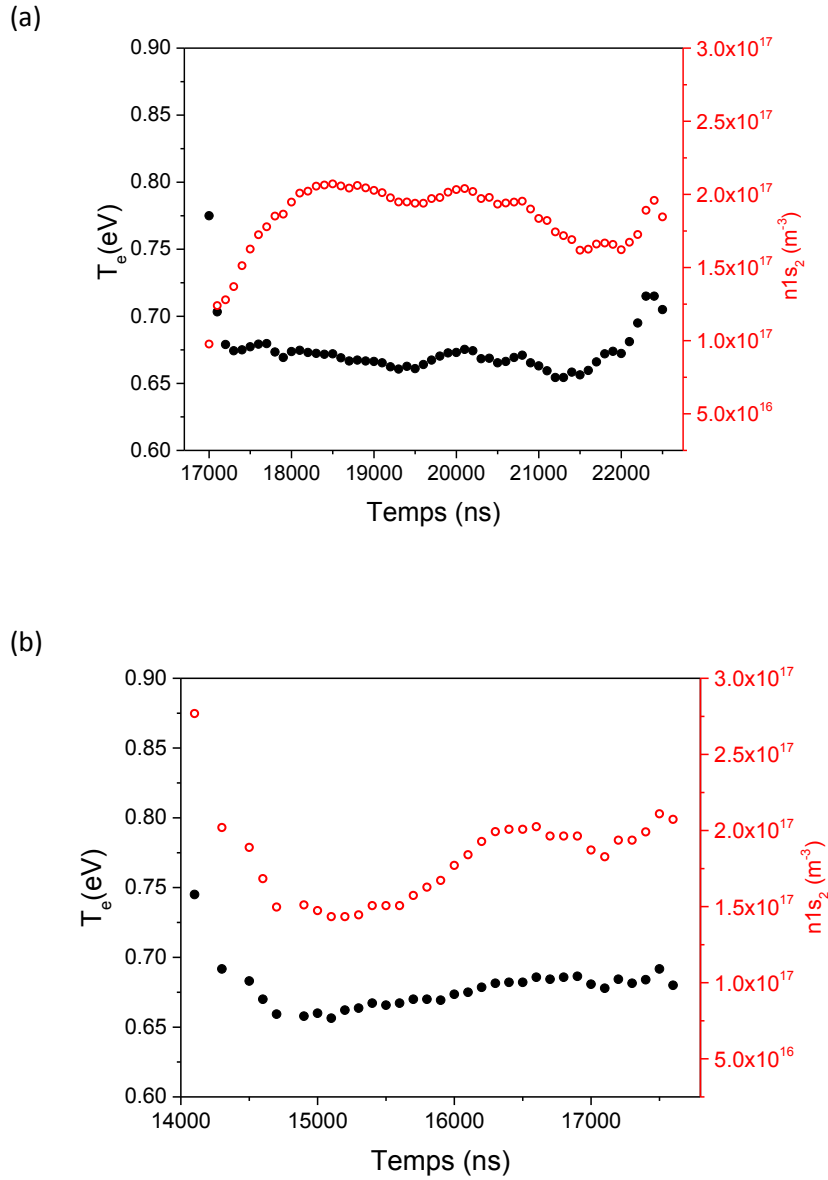
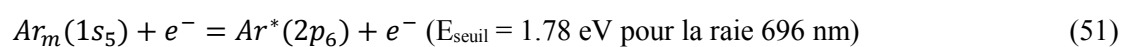


Fig 29. Évolution temporelle de la température électronique (noir, plein) et de la densité d'atomes métastables et résonants représentées par la densité du niveau résonant $1s_2$ (rouge, ouvert) pour a) une DBD avec deux plaques d'alumine ainsi qu'une plaque de verre et b) une DBD avec deux plaques d'alumine.

Sur la gamme de conditions opératoire, on remarque que la température électronique ne varie pas de manière significative sur toute la durée de la décharge. À l'évidence, le rapport d'intensité Ar/NH ne varie donc pas de la même manière que T_e .

Cette série d'expériences confirme ainsi que les hypothèses sous-jacentes à l'équation (50) comme quoi le rapport Ar/NH serait tributaire de la FDEE déterminée des propos de Bazinette *et al.* [34] sont clairement injustifiées. Pour confirmer ces informations, nous avons analysé avec plus de profondeur ce rapport de raie. Or, dans les conditions opératoires étudiées, les niveaux 2p donnant lieu aux émissions mesurées proviennent principalement des processus d'excitation par étape (51).



Par exemple, pour le niveau 2p₆, nous obtenons une contribution de moins de 0.01% pour les processus directs et de 35.83% pour l'excitation par étape, le reste étant associé aux transferts d'excitation (62.86%) et à l'autoabsorption de photons (1.30%). Des valeurs similaires peuvent être obtenues pour les autres niveaux.

Dans ce contexte, le rapport de raie devrait plutôt s'écrire comme (52) :

$$\frac{I_{Ar}}{I_{NH}} = \frac{f(\lambda=696nm)k_1 n_{Ar}^m n_e A_{ij} \theta_{ij} L_{mn}}{f(\lambda=324nm)k_2 n_{NH} n_e A_{nm} \theta_{nm} L_{ij}} \quad (52)$$

Pour la raie issue du niveau 2p₆, on note un facteur d'échappement θ_{ij} d'environ $68 \pm 12\%$. En supposant le milieu optiquement mince pour le NH ($\theta_{nm} = 1$) et en utilisant la formule d'Arrhénius (48) avec la valeur d'énergie seuil associée à l'excitation par étape pour l'argon, on obtient alors (53):

$$\frac{I_{Ar}}{I_{NH}} = \frac{f(\lambda=696nm)e^{\left(\frac{-1.78 \text{ eV}}{k_B T_e}\right)} n_{Ar} A_{ij} (0.68) L_{mn}}{f(\lambda=324nm)e^{\left(\frac{-5.42 \text{ eV}}{k_B T_e}\right)} n_{NH} A_{nm} L_{ij}} \quad (53)$$

ou encore, plus simplement (54),

$$\frac{I_{Ar}}{I_{NH}} \propto \frac{n_{Ar^m}}{n_{NH}} \exp\left(\frac{-3.64}{T_e}\right) \quad (54)$$

Dans ce régime, on remarque tout d'abord que la relation entre T_e et le rapport Ar/NH change drastiquement. Dans l'équation (50), T_e augmente avec Ar/NH tandis que dans l'équation (54) T_e diminue lorsque le rapport de raie augment. On note aussi que le rapport de raie dépend non seulement de la température des électrons, mais aussi du rapport de populations entre la densité d'atome d'argon dans un état métastable et la densité de NH. Pour pousser cette analyse plus loin, nous avons remanié l'équation (54) afin d'isoler le comportement du rapport de population de n_{Ar^m} / n_{NH} (55).

$$\left(\frac{I_{Ar}}{I_{NH}}\right) \exp\left(\frac{-3.64}{T_e}\right) \propto \frac{n_{Ar^m}}{n_{NH}} \quad (55)$$

Selon (55), la comparaison entre le rapport de populations calculé à partir du terme de gauche présenté à la figure 30 et la densité d'atomes métastables d'argon obtenue par notre analyse spectroscopique présentée à la figure 29 permettrait de confirmer ou non si la population de NH reste bel et bien constante tout au long de la décharge.

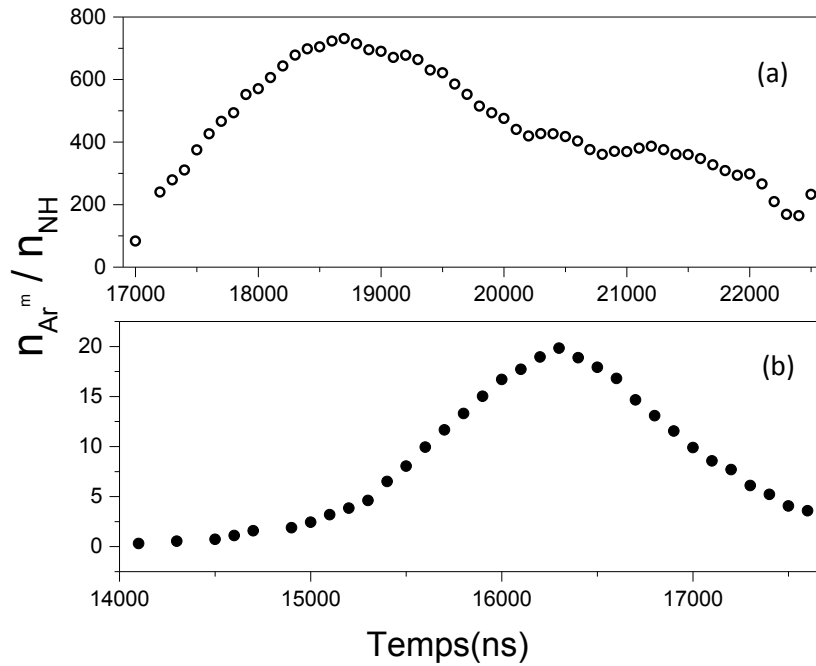


Fig 30. Comportement du rapport de population n_{Ar^m} / n_{NH} selon le développement temporel de la décharge pour une DBD avec deux plaques d'alumines et une plaque de verre (a) et pour une DBD avec seulement deux plaques d'alumines (b).

Dans les deux cas, on remarque que le rapport de population varie grandement en fonction du temps, ce qui est incohérent avec les données de la figure 29 : la densité d'atomes métastables ne varie presque pas durant le développement de la décharge. Ceci suggère que la population de NH est loin d'être constante sur un cycle de décharge. En particulier, elle semble diminuer avec la formation de la décharge. Il est possible de croire que le développement de la décharge dissocie différemment le NH_3 en ses composantes (dont le NH) puisque l'apport d'énergie à la molécule mère varie sur un cycle de décharge. Il est toutefois difficile de pousser cette analyse plus loin sans des mesures explicites de la population des espèces neutres dans ces plasmas en fonction du temps.

Conclusion générale

Dans ce mémoire, nous avons jeté les bases théoriques et expérimentales afin de déterminer la température des électrons et la population des niveaux métastables et résonants dans les DBDs à base d'argon à la pression atmosphérique. Pour ce faire, nous avons développé un modèle collisionnel-radiatif permettant de résoudre les populations des niveaux excités de l'argon (2p) en prenant en considération la création d'un niveau 2p par collision entre un électron et un atome dans son niveau fondamental (excitation directe), la création d'un niveau 2p par collision entre un électron et un niveau 1s (excitation par étape), la création d'un niveau 2p par collision entre un autre niveau 2p et le niveau fondamental et l'autoabsorption ($1-\theta_{ij}$) d'une raie spectrale associée à une transition 2p-1s (le photon émis du niveau 2p est absorbé par un niveau 1s du plasma). Le modèle prend aussi en considération la perte d'un niveau 2p par émission spontanée, la perte d'un niveau 2p par collision avec un neutre vers soit un autre niveau 2p (changement d'excitation) ou vers un niveau 1s ainsi que les collisions avec les impuretés présentes dans la décharge. Suite à l'obtention des densités des niveaux excités, il a été possible de reconstruire un spectre synthétique et d'obtenir le meilleur lissage possible avec le spectre observé expérimentalement et ce, en ne conservant que la température des électrons (T_e) et la densité des niveaux métastables et résonants (n_{1s}) comme paramètres ajustables dans le modèle. Lorsque le lissage est au meilleur de ses capacités, il est donc possible d'extraire les valeurs étudiées pour ensuite observer l'évolution de ces valeurs de manière temporelle ou selon différentes conditions opératoires.

Dans le cas particulier des DBDs d'Ar/NH₃ et d'Ar/lactate d'éthyle, l'étude spectroscopique combinée au modèle CR nous a permis de déterminer que la température électronique était plus élevée en début de décharge pour ensuite se stabilisée autour de 0.35 eV. Quant à la densité d'atomes métastables, elle augmentait en début de décharge pour finalement se stabiliser autour de $2 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$. Nous avons obtenu des résultats similaires pour

le mélange Penning connu Ar/NH₃ et le mélange Ar/lactate d'éthyle pertinent pour le dépôt de couches minces pour des applications biomédicales. De plus, nous avons pu déterminer que suivant l'évolution temporelle de la décharge, la température électronique était maximale au début, qu'ensuite la densité électronique (relié au courant de décharge) était maximale et que finalement l'émission lumineuse (relié à la densité d'atomes métastables dans la décharge) était maximale. Derechef, nous avons cru bon examiner la corrélation entre T_e et la densité de métastables pour finalement observé que dans ce type de décharge à mélange Penning, plus la densité des atomes 1s est élevée, moins la température électronique l'est. Ces résultats nous indiquent que dans le type de décharge étudiée, la température électronique, et donc la dynamique d'ionisation principale, est dominée par des processus par étape et non des processus d'ionisation directs par collisions électroniques sur les niveaux fondamentaux comme dans les modèles simples de diffusion fréquemment utilisés dans la littérature [59].

Par la suite, nous avons revisité des analyses présentées dans la littérature au sujet du lien entre le rapport d'intensité d'émission de l'argon sur celle du NH et la FDEE. Encore une fois, à l'aide du modèle CR, nous avons pu démontrer que le rapport d'intensité d'émission de ces deux espèces n'est pas un bon indicatif de l'évolution de la FDEE durant la décharge. De plus, il a été démontré que la densité de population de NH n'était pas constante durant le développement de la décharge, ce qui est incohérent avec les hypothèses formulées par Bazinette *et al* [34]. Par contre, il fut difficile de pousser plus loin notre étude sans des mesures explicites des atomes neutres dans les plasmas réactifs.

Parmi les perspectives de recherche permettant d'approfondir notre étude, il serait tout d'abord pertinent d'effectuer des mesures de spectroscopie d'absorption afin de confirmer les populations des niveaux 1s de l'argon. Ce type de mesure a déjà été faite dans des plasmas d'argon dans plusieurs configurations [66,69,70,71]. Cependant, aucune n'est

directement adaptée à nos travaux. Dans le même sens, il serait pertinent de confirmer nos valeurs de température électronique, par exemple par des mesures de diffusion Thomson comme celles réalisées par [73] en utilisant un laser dans un plasma d'argon à la pression atmosphérique. De plus, ces mesures pourraient nous permettre de valider l'hypothèse de la distribution de Maxwell-Boltzmann pour la FDEE, et donc le recours au concept de température électronique. Il serait aussi pertinent de faire des mesures de spectroscopie de masse afin d'étudier plus en profondeur l'apport de différents précurseurs dans la décharge. Par exemple, J. Benedikt et al. [74] ont obtenu des résultats intéressants dans des décharges d'argon et d'hélium en configuration jet à la pression atmosphérique utilisant cette technique. Par contre, aucune étude de ce type n'a encore été faite dans un mélange Ar/NH₃ ou Ar/lactate d'éthyle.

RÉFÉRENCES

- [1] Krishnavedala - Own work, CC BY-SA 4.0,
<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=35233450>
- [2] E. Badareu, I. Popescu, *Gaz ionisés*, Editions Dunod, Paris, 1965
- [3] M. Moisan, J. Pelletier (2006), *Physiques des Plasmas Collisionnels, Application aux Décharges Haute Fréquence*, EDP Science, Coll. Grenoble Sciences
- [4] D. W. Liu, F. Iza, M. G. Kong, *Applied Physics Letters*, 2008, **93** 261503
- [5] Loeb L.B. (1960), *Basic processes of Gaseous Electronics*, University of California Press
- [6] Raether H (1964), *Electron avalanches and breakdown in gases*, Butterworth
- [7] Meek J.M. and Craggs J.D. (1978), *electrical breakdown in gases*, Wiley
- [8] J. Reece Roth (1995), *Industrial Plasma Engineering Vol. 1: Principles*, Taylor and Francis
- [9] A. Yehia, *Journal of applied physics*, (2007), 101(2), 023306
- [10] E. Morade, *Journal of Applied Physics*, 46 (5) (1975)
- [11] A. Chirokov, *Pure applied Chemistry* 77(2), (2005) 487, 19
- [12] A. Fridman, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 38, R1-R24, 19 (2005),
- [13] K. Hassouni, F. massines, J. M. Pouvesle, *Plasmas hors équilibres à des pressions atmosphériques, Plasmas Froids : Génération, caractérisation et technologies PUSE-MRCT-CNRS*, pp.49-108, 2004, Intégrations [des savoirs et savoir-faire], 2862723398 (2002)
- [14] U. Kogelschatz, *Plasma chemistry and plasma processing*, Vol. 23, No.1 (2003)
- [15] A. A. Kulikovskiy, *J. Phys D : Appl. Phys.*, 27, (1994),2564-2569
- [16] Natalia Yu Babaevaand, Mark J. Kushner, *Plasma Source Sci. Technol.* 23, (2014) 065047
- [17] U. Kogelschatz, *IEEE trans. On Plasma Science*, 20(4), (2002) 1400
- [18] N. Gherardi, *Physico-chimie et régime des décharges contrôlées par barrière diélectrique en mélange d'azote – gaz oxidant – silane. Application à l'activation de surfaces polymères et aux dépôts*, Thèse de doctorat de l'Université P. Sabatier, 1998, No d'ordre 3605
- [19] F. Massines, P. Ségur, N. Gherardi, C. Khamphan, A. Ricard, *Surface and Coatings Technology* 174-175, (2003) 8-14
- [20] A. Von Engel, R. Seeliger, M. Steenbeck, *Z. Phys.*, 85, (1993) 144
- [21] W. A. Gambling, H. Edels, *Brit., J. Appl. Phys.*, 7, (1956), 376

- [22] R. Bartnikas, K. Appl. Phys. 40, (1969) 1974-1976
- [23] G. D. Donohoe, PhD Thesis, CalTec, Pasadena, CA (1976)
- [24] F. massines, C. Mayoux, R. Messaoudi, A. Rabehi, P. Ségur, Proc. of the 10th Int. Conf. Gas. Disch. And App., 1992, Swansea, 730-733
- [25] F. massines, A Rabehi, Ph. Decomps, R. Ben Gadri, P. Ségur, C. mayoux. J. Appl. Phys. 38, 2950 (1998)
- [26] I. Enache, N. Naudé, J. P. Cambronne, N. Gherardi, F. Massines, Eur. Phys. J. Appl. Phys. 33, 1, 15-221 (2006)
- [27] N. Gherardi, F. Massines, IEEE Trans. on Plasma Sci. 29, (2001), 3, 536-544
- [28] Nicolas Naudé. *Etude électrique de la physique d'une décharge de Townsend à la pression atmosphérique et de son interaction avec un générateur : Modèle et Expérience*. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2005. Français. <tel-00601053> (p.48-58 du pdf)
- [29] R. Bazinette, *Effet de la forme d'excitation électrique sur une décharge contrôlée pas barrière diélectrique (DBD) à la pression atmosphérique et application au dépôt de couche mince*, Étude doctorale des sciences exactes et de leurs applications, Université de Pau et des pays de l'Adour 2016
- [30] F. Massines, N. Gherardi, N. Naudé, P. Ségur, European Physical Journal: Applied Physics, EDP Sciences, 2009, 47 (2), pp.1-10.
- [31] C. Khamplan, P. Segur, F. Massines, M.C. Bordage, N. Gherardi, Y. Cesses, Proceeding ISPC 16, Taormina, Italy (2003)
- [32] S. Kanazawa, M. Kogoma, T. Moriwaki, S. Okazaki, J. Phys. d: Appl. Phys. 21, 838 (1988)
- [33] N. Gherardi, E. Croquesel, F. Massines, Proceeding ISPC 16, Taormina, Italy (2003)
- [34] R. Bazinette, R. Subileau, J. Paillot, F. Massines, Plasma source science technol. **24** (2015) 055021
- [35] S. Y. Moon, J. K. Rhee, D. B. Kim, Choe, Phys. Plasmas 13, (2006) 0335-2
- [36] X. Yuan, L. L. Raja, IEEE Trans. Plasma Sci. 31, (2003) 495
- [37] J. Park, I. Henins, H.W. Herrmann and G. S. Selwyn, J. Appl. Phys., 89,1, (2001)
- [38] J. Zhang, K. Ding, K. Wei, J. Zhang, J. Shi, Phys. of Plasmas 16, 090702 (2009)
- [39] J. L. Walsh, Y. T. Zhang, F. Iza, M. G. Kong, Appl. Phys. letters 93, 221505 (2008)
- [40] T. Farouk *et al.* Plasma Sources Sci. Technol. 17 (2008) 035015
- [41] J. J. Shi, M. G. Kong, Appl. Phys. letter 90 (2007) 111502
- [42] J. J. Shi, M. G. Kong, Appl. Phys. letter 90 (2007) 101502

- [43] R. Bazinette, R. Subileau, J. Paillot, F. Massines, *Plasma source science technol.* **23** (2014) 035008
- [44] Z. Chang, C. Yao, S. Chen and G. Zhang, *Phys. Plasma*, **23**, 093503 (2016)
- [45] Massines F, Gherardi N, Fornelli A and Martin S 2005 Atmospheric pressure plasma deposition of thin films by Townsend dielectric barrier discharge *Surf. Coat. Technol.* **200** 1855–61
- [46] R. Mewe, *Br. J. Appl. Phys.* **18**, 107-118 (1967)
- [47] M.D. Calzada, M. Saez, M. C. Garcia, *J. Appl. Phys.*, Vol. 88, No. 1, 1 july (2000)
- [48] V. M Donnelly, *J Phys D Applied Phys.* **37** (2004)
- [49] J. Vlcek, A collisional-radiative model applicable to argon discharges over a wide range of conditions, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **22**, 5 (1989)
- [50] Annemie Bogaerts, Renaat Gijbels, *Journal of applied physics*, **84**, 1 (1998)
- [51] Biagi-v8.9 database, www.lxcat.net, retrieved on June 14, 2016. IST-Lisbon database, www.lxcat.net, retrieved on June 14, 2016. Fortran program, MAGBOLTZ, S.F. Biagi, versions 8.9 and after
- [52] NGFSRDW database, www.lxcat.net, retrieved on June 13, 2016. Al Stauffer, Dept. of Physics and Astronomy, York University, Toronto, Canada. stauffer@yorku.ca
- [53] T. D. Nguyen, N. Sadeghi, *Phys. Rev. A*, **18**, 1388-1395 (1978)
- [54] X.-M. Zhu, Y.-K. Pu, *Journal of Phys. D : appl. phys.*, **43**, 015204 (2010)
- [55] Kramida, A., Ralchenko, Yu., Reader, J., and NIST ASD Team (2015). NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.3), [Online]. Available: <http://physics.nist.gov/asd> [2017, February 27]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
- [56] R. S. F. Chang, D. W. Setser, *Journal Chem. Phys.*, **69**, 3885- 3897 (1978)
- [57] W. Van Gaens, A. Bogaerts, *Journal of Phys. D : appl. phys.*, **47**, 079502 (2014)
- [58] Sadeghi and Setser *The Journal of Chemical Physics*, **115**, 3144 (2001)
- [59] M. A. Liebermann, A. J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Material Processing*, 2nd editions, Wiley-interscience (2005)
- [60] G.-D. Wei, C.-S. Ren, M.-Y. Qian, Q.-Y. Nie, *IEEE transactions on plasma science*, **39**, no 9 (2011)
- [61] M. Moisan, D. Kéroack, L. Stafford, *Physique Atomique et Spectroscopie Optique*, EDP Science (2016)
- [62] M Schulze, A Yanguas-Gil, A von Keudell and P Awakowicz *Center - J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** (2008) 065206

- [63] T. Belmonte, C. Noel, T. Gries, J. Martin, G. Henrion, *Plasma source science technol.* **24**, (2015)
- [64] H.-J. Kunze, *Introduction to plasma spectroscopy*, Springer (2009)
- [65] Marcus Boettcher, Ohio University, Atrophysics 401
http://www.phy.ohiou.edu/~mboett/astro401_fall12/broadening.pdf
- [66] Eduardo Castaños-Martínez, Michel Moisan - *Spectrochimica Acta Part B* **65** (2010) 199–209
- [67] R. Kumar Gangwar, O. Levasseur, N. Naudé, N. Gherardi, F. Massines, J. Margot, and L. Stafford, *Plasma Sources Science Technol.* **25**, 015011 (2016)
- [68] O. Levasseur, R. Kumar Gangwar, J. Profili, N. Naudé, N. Gherardi, L. Stafford, *Plasma Process Polym.* 1-7 (2016)
- [69] H. Uchida, K. Tanabe, Y. Nojiri, H. Haraguchi, K. Fuwa, *Spectrochimica Acta part B: Atomic Spectroscopy*, **35** (1980)
- [70] P. Ranson and J. Chapelle, *J. Phys. (Paris) colloq.* **32**, C56-39 (1971).
- [71] E. A. H. Timmermans, M. J. van de Sande, J. J. A. M. van der Mullen, *Plasma source science and technol.*, **12** (2003)
- [72] https://en.wikipedia.org/wiki/Arrhenius_equation
- [73] A. F. H. van Gessel, E. A. D. Carbone, P. J. Bruggeman, J. J. A. M. van der Mullen, *Plasma source science and technol.*, **21** (2012)
- [74] J. Benedikt, V. Raballand, A. Yanguas-Gil, K. Focke, A. von Keudell, *Plasma Physiscs and Controlled Fusion*, **49** (2007)

ANNEXE 1

Publié dans J. Phys. D: Appl. Phys. **50** (2017) 475205

<https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa916d>

Characterization of argon dielectric barrier discharges applied to ethyl lactate plasma polymerization

Morgane Laurent^{1,2,3}, Edouard Desjardins⁴, Maximilian Meichelboeck^{1,2},
Nicolas Naudé³, Luc Stafford⁴, Nicolas Gherardi³, and Gaétan Laroche^{1,2}

¹ Laboratoire d'Ingénierie de Surface, Centre de Recherche sur les Matériaux Avancés, Département de génie des mines, de la métallurgie et des matériaux, Université Laval, 1045, avenue de la Médecine, Québec G1V 0A6, Québec, Canada

² Centre de recherche du CHU de Québec, Hôpital St François d'Assise, 10, rue de L'Espinay, Québec G1L 3L5, Québec, Canada

³ LAPLACE, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, France

⁴ Département de Physique, Université de Montréal, Montréal, Québec H3C 3J7, Canada

e-mail: nicolas.gherardi@laplace.univ-tlse.fr, gaetan.laroche@gmn.ulaval.ca

Abstract. The influence of the input voltage frequency (35 and 150 kHz), interelectrode gap (1 and 2 mm) and precursor concentration (250, 350, and 450 ppm) on the electron temperature (T_e), number density of metastable Ar atoms ($n(\text{Ar}^m)$), and discharge current density (proportional to the electron density n_e) is studied in an argon-ethyl lactate dielectric barrier discharge (DBD). An argon-ammonia Penning mixture is also considered as reference. These results are correlated to the chemistry (XPS, IR) and topography (AFM) of the ethyl-lactate-based plasma polymer coatings. Low T_e values from 0.3 to 0.5 eV were obtained for all discharges. This observation, in addition to resemblances with the Ar-NH₃ mixture, suggested that the ionization kinetics of ethyl lactate-based discharges is driven by Penning reactions. Among the investigated parameters, the dissipated power obtained through changes of the excitation frequency had the largest impact on both the coatings properties and the discharge behavior.

Introduction

Electron number density and temperature (T_e), number density of excited and reactive species are often used to characterize plasmas because they are accurate ways to quantify the energy available in a non-local thermal equilibrium plasma and hence deduce possible chemical

reaction pathways.[1] In particular, the measurement of these parameters can be a powerful approach to reproduce plasma conditions for materials processing (for example, the deposition and functionalization of thin films) even with different experimental setups. This could be very useful, in particular during reactor upscaling for industrial applications. However, if the electron temperature can rather easily be obtained in low-pressure plasmas using a Langmuir probe, the extraction of T_e values in higher-pressure plasmas is much more complex since the non-collisional plasma sheath theories required for detailed analysis of current-voltage characteristics do not hold at such pressures.[2–6] To circumvent this limitation, high-pressure plasmas are generally characterized by optical diagnostics, including optical emission spectroscopy, optical absorption spectroscopy, and laser-induced fluorescence.

Optical emission spectroscopy (OES) is widely used because it enables to obtain the emission spectra of atoms and molecules with a relatively inexpensive and non-invasive set up. Measurement of OES line emission intensities, when combined with a collisional-radiative model describing the populations of excited states, enables to extract the variation of T_e throughout the evolution of the discharge.[7–11] This approach consists in building a population model for various excited levels accounting for all population and depopulation processes. By resolving the corresponding set of particle balance equations for at least two different energy levels, it is possible to extract the number density ratio of both levels. In some cases, this ratio becomes solely dependent on the electron temperature, such that T_e can be obtained from a simple line ratio measurement. In other cases, line ratios are also linked to the population of other excited species such that more than one line ratio is required to obtain T_e and the population of the corresponding excited species. This is the case when stepwise excitation processes involving metastable species play an important role in the population kinetics. To accurately determine all of these parameters from OES spectra, the best solution is to rely on a very large number of lines emanating from various excited states. This method has been widely used over the last thirty years for both low- and atmospheric-pressure plasmas. In many cases, excellent agreement was observed between the values of T_e obtained from OES with respect to those obtained from other techniques such as Langmuir probes or discharge electrical models.[10]

In most studies reported in literature, OES analysis used to extract T_e values in non-equilibrium plasmas at atmospheric pressure are realized in rare gases such as He or Ar and over a very narrow range of operating conditions. In addition, no studies were realized in presence of reactive precursors used for plasma-enhanced chemical vapor deposition of functional coatings. Therefore, it is currently impossible to establish convincing correlations between these fundamental properties describing the electron kinetics and either the discharge regime or the physico-chemical properties of plasma-deposited coatings.

The influence of the excitation frequency on the discharge regime of argon-ammonia mixtures has already been examined by different studies: higher frequency yields Townsend-like discharges while lower frequency leads to glow dielectric barrier discharges.[12] The frequency of the applied voltage, known to promote the easy dissipation of power, revealed effects on the growth rate and on the chemical composition of plasma-deposited organic or organosilicon thin films.[13–15] The gap between the electrodes was also demonstrated to have an influence on the discharge regime, especially due to gas flow and capacitance modifications.[16] For instance, in helium discharges, a Townsend discharge mode usually

occurs at smaller gap while larger gaps tend to facilitate the glow discharge regime.[17] Moreover, Motret et al. demonstrated that the gas mixture influenced the OH(A) rotational temperature in Ar-H₂O dielectric barrier discharges, especially at very high concentrations (>10000 ppm of water).[18] From a coating point of view, Massines et al. found no change in the chemical composition of plasma-deposited thin films when varying the oxidant-to-organosilicon ratio above a certain critical value in a nitrogen discharge, but established a linear correlation with the growth rate, as also observed by Enache et al.[14,19]

In this study, the influence of the plasma frequency (f), interelectrode gas gap (g), and precursor concentration was examined in argon-ethyl lactate dielectric barrier discharges. When introduced into an electrical discharge, this ethyl lactate precursor has already shown a strong potential to synthesize poly(lactic acid)-like coatings relevant for biomedical applications.[13,20,21] More precisely, the first part of this work aimed at evaluating the influence of the aforementioned parameters on the electron temperature (T_e), number density of argon metastable atoms ($n(\text{Ar}^m)$), and the current density (J). The argon collisional-radiative model used in this work to analyze 4p-to-4s Ar transitions was adapted from the model developed for helium n=3 levels by Gangwar et al.[11] It assumed a Maxwellian electron energy distribution function and considered: 1- electron-impact processes from both ground and excited argon states; 2- excitation transfers between 4p states upon collisions with ground state argon atoms; 3- spontaneous emission from argon 4p states; 4- collision quenching of argon 4p states by argon ground state atoms and impurities; 5- radiation trapping of argon 4p-to-4s transitions.[22] For comparison purposes, an argon-ammonia (Ar-NH₃) discharge, which is known to form a Penning mixture, was also studied in the same electrical conditions as the argon-(ethyl lactate) (Ar-EL) discharge.[23] The second part of the investigation intended to correlate the discharge properties, obtained from the combination of OES, collisional-radiative model, and detailed analysis of the current-voltage characteristics, with the physico-chemical properties of the plasma-deposited coatings. The layers were topographically characterized by atomic force microscopy, while their chemistry was assessed using Fourier Transform Infrared and X-ray Photoelectron spectroscopies.

Methods

Atmospheric pressure plasma conditions

Plasma reactor and electrical diagnostics

A plane-to-plane dielectric barrier discharge reactor was used with two 0.64 mm-thick alumina plates as dielectrics, a 1.1 mm thick glass plate as substrate, and a gas gap varied between 1.1 and 2.1 mm. To facilitate the reading, those gas gaps will later on be referred to as 1 and 2 mm respectively. Before each experiment, the reactor was put under vacuum and then filled with argon (Ar, 99.999 %, Alphagaz 1, Air Liquide) to reach atmospheric pressure. Argon was then injected between the dielectrics at a flow rate of 2 L.min⁻¹.

The voltage applied to the $3.9 \times 3 \text{ cm}^2$ electrodes was measured using a high-voltage probe (Tektronix P6015A) and a 220 nF capacitor in series with the cell discharge was used to monitor the electric charge. These signals were visualized on a digital oscilloscope (Teledyne Lecroy, WaveRunner 8404M-MS, bandwidth: 4 GHz, 40 GS/s). The dissipated discharge power P_w per surface unit (W.cm^{-2}) was calculated using Q-V Lissajous plots.[24] The current

density (J) were calculated from the mean current value during the discharge current peak divided by the surface of the discharge ($3.9 \times 3 \text{ cm}^2$).

Power supplies

For low-frequency measurements, a 35 kHz sinusoidal voltage was generated (Agilent, 33210A) and amplified with a linear amplifier (Crest Audio model 4801) whose output is applied to the primary of a transformer (Boige et Vignal, ratio 1:30).

The DBD could also be powered by a high frequency (150 kHz) power supply (RFPP-LF 10) associated with a homemade matching network. The voltage is amplified using a transformer (ratio 1:20). The power supply is controlled in power and not in voltage. The electrodes are connected to the secondary of the transformer.

Correlation between coating properties and plasma experimental parameters was performed by calculating the energy E transmitted to the molecules (corresponding to the energy per volume unit) using equation 1, with P_w , g and t_r being the dissipated power, the interelectrode gap, and the mean residence time of a molecule in the plasma, respectively.[13] This equation translates two things: 1) the increase of energy submitted to a molecule with the increase of the electric power, and 2) the fact that a molecule deposited at the entrance of the plasma zone did not spend the same time in the plasma zone compared to one that deposited at the exit.

$$E(J \cdot \text{cm}^{-3}) = \frac{P_w(\text{W} \cdot \text{cm}^{-2})}{g(\text{cm})} \cdot t_r(\text{s}) \quad (1)$$

Gas mixtures

An (-)-ethyl L-lactate precursor (98 %, Sigma Aldrich) was injected through a nebulizer (Mira Mist CE, Burgener Reserch Inc.) using a syringe pump (Legato 110, Fisher Scientific) to reach 250, 350 or 450 ppm in the argon flow, and deposited on the substrates. For the optical emission spectroscopy measurements described below, the argon-ethyl lactate discharge was compared to an argon-ammonia discharge, which is known to be a Penning mixture, when using the low frequency power supply. 40 sccm of Ar + (0.998 ± 0.05) % NH₃ (Air Liquide) were thus added to the nominally pure argon flow to obtain a final concentration of 200 ppm of ammonia in the gaseous environment.

Conditions tested

The various conditions tested are summarized in Table 1. The condition using ethyl lactate, 250 ppm, 1 mm gap, and a frequency of 35 kHz was used as reference. All other conditions were derived from there by varying one parameter at a time.

Table 1. Plasma deposition conditions tested

Molecule X mixed with argon	[X] ppm	g mm	f / P_w kHz/W.cm⁻²
Ammonia	200	1	35 / 0.15
Ethyl lactate	250	1	35 / 0.15
Ethyl lactate	250	1	150 / 0.8
Ethyl lactate	250	2	35 / 0.15
Ethyl lactate	350	1	35 / 0.15
Ethyl lactate	450	1	35 / 0.15

X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

A PHI 5600-ci spectrometer (Physical Electronics) was used to perform the coating surface analysis. For surface survey measurements, the XPS source used was a standard aluminum anode (1486.6 eV) operated at 200 W with a charge neutralizer to record spectra between 0 and 1200 eV. Samples were divided in three identical areas of about 1*1 cm² along the gas flow, to follow the surface chemistry of the coatings throughout many plasma regions. Three measurements were performed on each of these 1 cm² areas to ensure reproducibility.

Attenuated Total Reflectance Fourier Transformed Infrared spectroscopy (ATR-FTIR)

Spectra were recorded with a FTIR spectrophotometer (Cary 660, Agilent Technologies) equipped with a deuterated L-alanine-doped triglycine sulfate (DLaTGS) detector and a potassium bromide (KBr) beam splitter. Each spectrum was the result of 128 interferograms that were co-added, apodized with a Blackmann-Harris 4 term function, and Fourier transformed to yield a 4 cm^{-1} spectral resolution. A SplitPea™ ATR microsampler (UNS-ATR-0E, Harrick Scientific Products) equipped with a Si crystal was used to record the spectra from 4000 to 400 cm^{-1} . For each layer, three equally distributed points were measured along the center of the coating in the flow direction at 0.5 , 1.5 and 2.5 cm from the entrance of the carrier gas in the plasma zone.

Atomic Force Microscopy (AFM)

A Dimension 3100 Atomic Force Microscope from Digital Instruments was used in tapping mode supplied with a NCHV probe from Bruker. Surface topography of $10 \times 10\ \mu\text{m}^2$ representative AFM images were analyzed using NanoScope Analysis v.1.40 software from Bruker. The average roughness (R_a) and root mean square roughness (R_q) were recorded for all surfaces.

Optical Emission Spectroscopy (OES)

The optical system comprised a spectrograph from Princeton Instruments (Acton) coupled with a PI-Max3 intensified charged coupled device camera also from Princeton Instruments. An optical fiber enabled to bring the optical system close to the plasma, perpendicularly to the 1 mm -thick quartz block guiding the gas flow at about 1 cm from the gas entrance in the plasma zone (and 2 cm from its exit). A BLZ 300 monochromator was used to gather spectra from 650 to 950 nm with a 10 nm overlap region. Each time-resolved spectrum was recorded successively with 100 ns gate, so that the whole period of time around the discharge peak was covered. Each spectrum represents the sum of 1000 spectra at 35 kHz and 200 spectra at 150 kHz taken at the same time referentially to the current-voltage characteristics. For each spectrum, the wavelength axis was centered according to the 763 nm peak and the overall spectral intensity was corrected to take into account the optical response of the optical fibre, spectrograph, and camera.

Collisional-radiative (CR) model

For all investigated conditions, the most probable pair of electron temperature (T_e) and number density of argon metastable atoms ($n(\text{Ar}^m)$) were obtained from the measured optical emission spectra using a recently-developed argon collisional radiative model.[22] This model solves the particle balance equation for the 10 argon $4p$ levels. It takes into account population processes by electron impact with a ground state argon atom to populate a $4p$ level, electron impact with an excited $4s$ state to populate a $4p$ level, as well as $4p$ -neutral collisions to populate another $4p$ level (excitation transfer processes). The model also considers the following depopulation processes of argon $4p$ states: spontaneous emission, collisional quenching by ground state argon atoms and impurities, and radiation trapping of

argon 4p-to-4s transitions. For these calculations, T_e and $n(\text{Ar}^m)$ are the only adjustable parameters. It is worth mentioning that argon 4s states were treated as a block, which means that their population was assumed equal for all experimental conditions.

The measured emission intensities were then fitted with this model using T_e and $n(\text{Ar}^m)$ as the only adjustable fitting parameters. This was realized by computing emission intensities over a wide range of T_e and $n(\text{Ar}^m)$ values and by calculating a percentage standard error between measured and calculated emission intensities. The values of T_e and $n(\text{Ar}^m)$ that minimized the percentage standard error were then attributed to the corresponding set of experimental conditions. In this work, 12 argon 4p-to-4s transitions were considered. These lines were chosen based on availability of cross sections for the population and depopulation processes of these excited states and the spectral resolution of our monochromator during the experiments. More precisely, if the lines were distinguishable from the background noise by at least 50% of the calculated background, they were then considered in the fitting operation. Values of T_e and $n(\text{Ar}^m)$ extracted from the optical emission spectra in operating conditions for which less than 12 lines were available, either due to low emission signals or highly convoluted lines, were not used in this study.

Results

Plasma composition

The argon discharges analyzed by optical emission spectroscopy demonstrated the same argon characteristic peaks in Ar+NH₃ and in Ar+EL mixtures. The corresponding emission lines are detailed on the Ar energy diagram presented in Figure 1. All lines originated from transitions from the 3p⁵4p excited levels (levels 2p₁ to 2p₁₀ in Paschen notation), characterized by energies in the range of 12.91 to 13.48 eV, to the metastable (1s₃ and 1s₅) and resonant (1s₂ and 1s₄) 3p⁵4s levels with energies between 11.55 and 11.83 eV.[25]

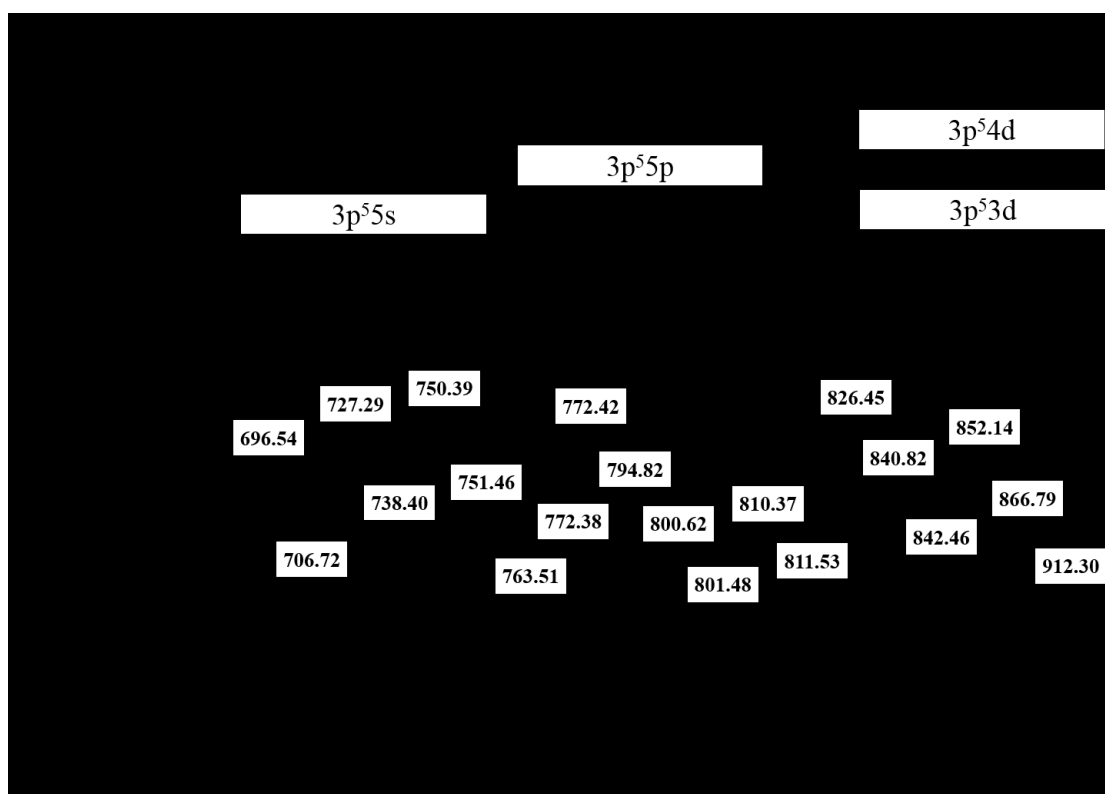
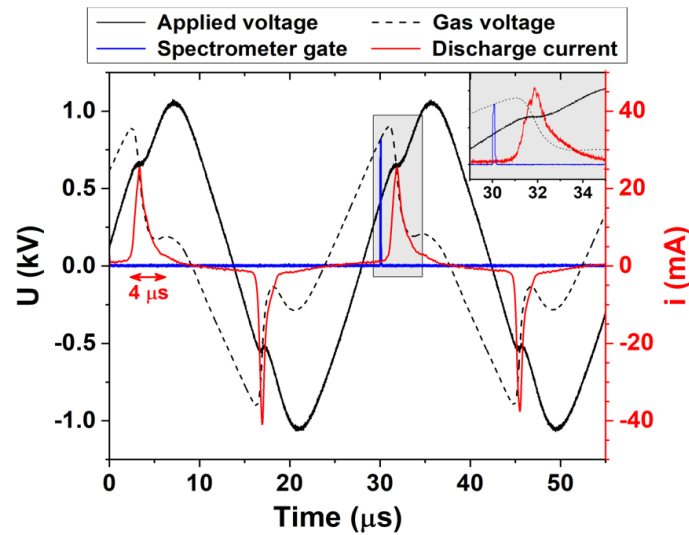
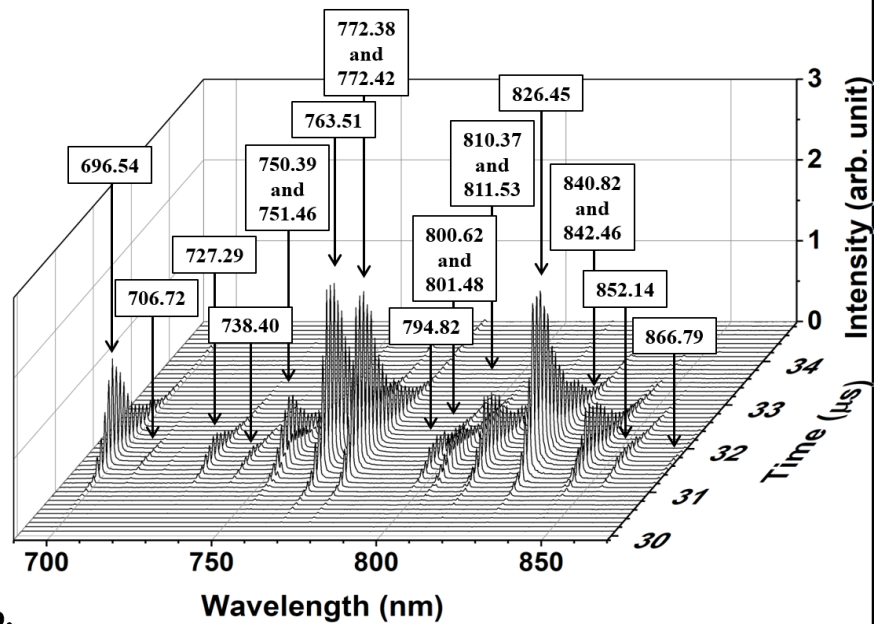


Figure 1. Argon energy diagram along with the 4p-to-4s transitions observed by optical emission spectroscopy. All wavelengths are in nm.

The voltage-current curve obtained at 35 kHz with a 250 ppm ethyl lactate-argon discharge is shown in Figure 2a along with the spectrometer synchronized gate in blue. The time position of the gate shown in this figure at $t = 30 \mu\text{s}$ corresponds to the delay used to capture the first OES spectrum during a gate of $0.1 \mu\text{s}$ in Figure 2b. In this figure, the set of time-resolved optical emission spectra was taken around the discharge current peak. The intensity of each peak increased with time up to a maximum before decreasing once the discharge current peak elapsed. As expected, this confirmed the presence of excited $3p^54p$ species in higher concentrations in the maximum current density range. However, this maximum intensity detected by emission could be reached at slightly different times depending on the transition line observed. Moreover, line ratios were clearly varying depending on the period studied. For instance, the 763 nm line, characteristic of the $2p_6$ -to- $1s_5$ transition, first appeared as the most intense transition line observed at the beginning of the discharge but was then overtook by the 772 nm line, which was made of two transitions coming out at 772.38 ($2p_7$ -to- $1s_5$) and 772.42 ($2p_2$ -to- $1s_3$) nm. These peak intensity variations were identically observed for both current peak directions (positive and negative) and seemed rather symmetrical around the discharge peak time for all conditions examined in this study. These qualitative observations were analyzed in more details using the CR model.



a.



b.

Figure 2. a. Voltage-current curve of an argon-250 ppm ethyl lactate discharge generated using a 35 kHz signal, with 1 mm gap; b. Time resolved spectra of the corresponding discharge analyzed by OES with the peak attributions.

Correlation of electron temperature, current density, and Ar metastable density in the plasma with the XPS O/C ratio in the coatings

For all conditions examined in this study, the most probable pair of T_e and $n(\text{Ar}^m)$ were obtained by fitting the measured optical emission intensities with the CR model.[22] Time-resolved values were then averaged for both discharge peaks (positive and negative half cycles), and the mean between those two time-averaged values was plotted. As shown below, the mean T_e and $n(\text{Ar}^m)$ values were in the range of 0.3-0.5 eV and $\sim 10^{11}$ - 10^{12} cm^{-3} ,

respectively. The influence of the frequency of the applied signal, the precursor concentration, and the gap between the electrodes on T_e (in eV), J (in $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), and $n(\text{Ar}^m)$ (in cm^{-3}) are presented in Figures 3, 4, and 5.

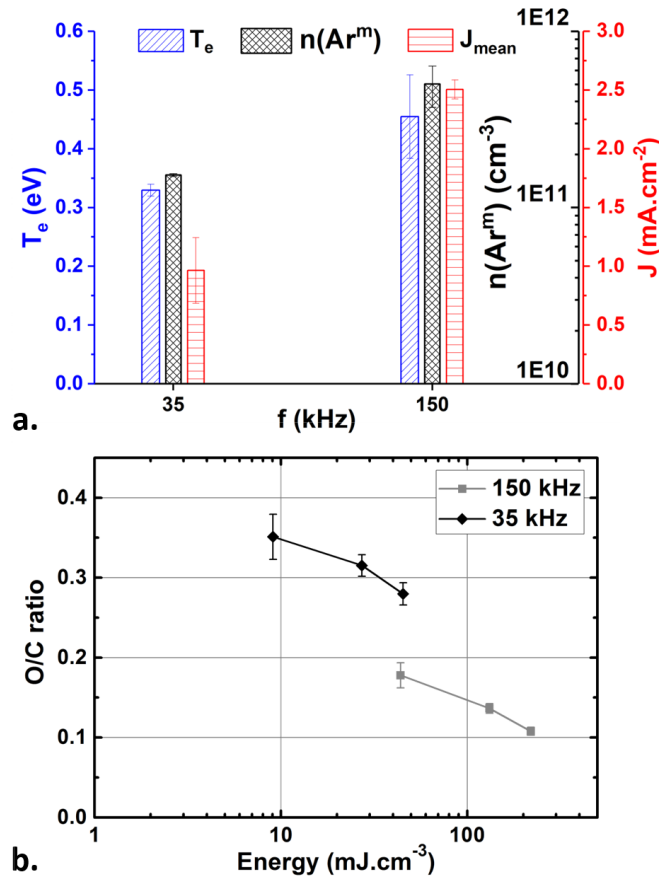


Figure 3. Influence of the frequency/power input in an Ar-EL plasma (1 mm gap, 250 ppm) and coating chemistry. a. Evolution of the electron temperature, the number density of Ar metastable atoms (both extracted from the comparison between measured and simulated emission intensities) and the mean current density (averaged during the discharge current peak); b. Evolution of the oxygen/carbon ratio at the corresponding coating surface (obtained from XPS) as a function of the energy submitted to the molecules.

Figure 3a presents the influence of the input voltage frequency on the electron temperature, the number density of metastable argon atoms, and the current density. It can be seen that by increasing the voltage frequency from 35 kHz ($P_w = 0.15 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$) to 150 kHz ($P_w = 0.8 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$) led to a rise of the mean electron temperature (from 0.33 to 0.45 eV) and the mean number density of metastable argon atoms (from 1.5 to $5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$). The mean discharge current density, which is directly proportional to the electron density, also increased with the frequency.

Figure 3b displays the XPS O/C ratio of the corresponding coatings as a function of the volume energy injected into the discharge obtained from Equation (1). The three energy points for each coating represent different positions along the gas flow lines, the lowest

energy being located at the entrance of the plasma zone and the highest at the exit of the plasma zone. It is obvious that the more energy was applied to the precursor molecules, the more carbonated the layer ended up. Moreover, as expected, working at higher frequency, which also implies applying a higher energy, led to the synthesis of more carbonated coating as going from 35 kHz to 150 kHz shifted the O/C ratio curve down by about 0.17.

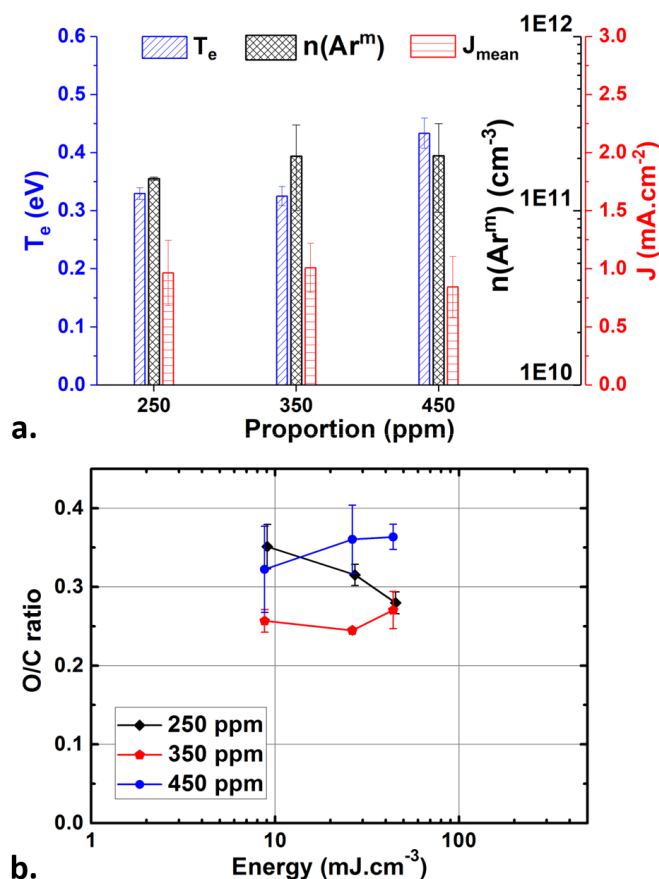


Figure 4. Influence of the precursor proportions on the plasma (1 mm gap, 35 kHz, 2 kV, $0.15 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$) and coating chemistry. a. Evolution of the electron temperature, the number density of Ar metastable atoms (both extracted from the comparison between measured and simulated emission intensities) and the mean current density (averaged during the discharge current peak); b. Evolution of the oxygen/carbon ratio at the corresponding coating surface (obtained from XPS) as a function of the energy submitted to the molecules.

Figure 4a exhibits no significant difference in electron temperature when increasing the precursor amount from 250 to 350 ppm. However, a further rise of the precursor concentration from 350 to 450 ppm led to a slight but significant increase of T_e by 0.1 eV. Given the large standard deviation between the positive and negative half cycles, the variation of $n(\text{Ar}^m)$ and n_e observed when increasing the amount of precursor was not considered as significant.

Figure 4b shows no obvious trend when increasing the precursor concentration. The 350-ppm coating appeared to be more carbonated than the 250 ppm one, except for the exit zone (at higher energies). The 450 ppm layer seemed to be rather heterogeneous even among the same 1 cm² area, particularly at the entrance of the carrying gas. The exit zone of this layer contained more oxygen than the other coatings at the same energy.

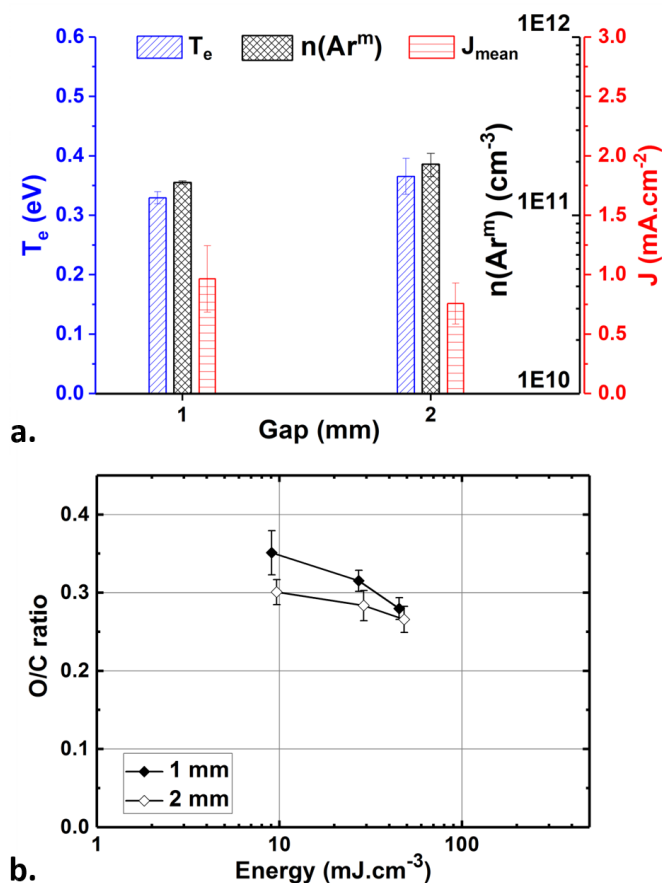


Figure 5. Influence of the interelectrode gas gap in the Ar-EL plasma (35 kHz, 2 kV) and coating chemistry. a. Evolution of the electron temperature, the number density of Ar metastable atoms (both extracted from the comparison between measured and simulated emission intensities) and the mean current density (averaged during the discharge current peak); b. Evolution of the oxygen/carbon ratio at the corresponding coating surface (obtained from XPS) as a function of the energy submitted to the molecules.

Figure 5a exhibits no major variation in T_e , $n(\text{Ar}^m)$, and J when increasing the gap between the electrodes from 1 to 2 mm. Similarly, the O/C ratio of the coatings, displayed by Figure 5b, were not significantly affected by the gap increase, apart from the lowest energy analysis point which had a slightly higher carbon content compared to their homologous using the same conditions at 1 mm as shown by Figure 5b. Of note, with a 2 kV voltage applied, the corresponding electrical power were 0.15 W.cm⁻² when using a 1 mm gas gap and 0.19 W.cm⁻² with a 2 mm gap.

Figure 6a presents a comparison of the argon-ethyl lactate discharge studied with an argon Penning mixture made of 200 ppm of ammonia in the same electrical and gap conditions. The results obtained from OES measurements combined with the model showed no difference for both T_e and $n(\text{Ar}^m)$ when using NH_3 instead of ethyl lactate. However, the current density was found to be much lower in the case of the argon and ammonia mixture compared to the ethyl lactate-argon discharge. This translates the presence of multiple discharge peaks in the current, leading to a much longer discharge on-time and hence to a lower mean current value.

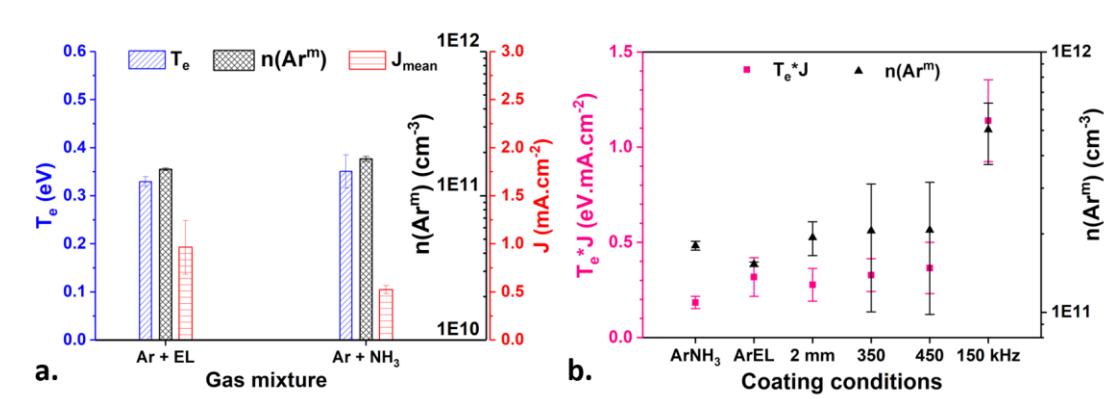


Figure 6. a. Comparison of the argon-ethyl lactate discharge (250 ppm, 1 mm, 35 kHz, 2 kV $0.15 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$) and an argon-ammonia discharge (200 ppm, 1 mm, 35 kHz, 2 kV, $0.15 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$); b. Evolution of the electron behavior (translated by electron temperature * current density) along with the argon metastable levels population with all conditions.

Figure 6b gathers all conditions studied to compare the influence of the electrons versus argon metastable species during plasma polymerization of ethyl lactate in argon-based dielectric barrier discharges. Two obvious groups appear among the ethyl lactate argon discharges: the first one at “low energy” in terms of both electrons and metastable behaviors with the discharges happening at 35 kHz. The second one at “higher energy” contains only the discharge studied at 150 kHz. The Ar- NH_3 discharge presents similar characteristics with the argon-ethyl lactate mixture in the same energetic conditions.

Coating properties

Roughness analysis

As presented in Figure 7, the AFM analysis of the ethyl lactate coatings obtained in argon-based dielectric barrier discharges demonstrated a difference in roughness depending on the working frequency. It is obvious that increasing the frequency up to 150 kHz (corresponding to $P_w = 0.8 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$), led to a huge powder formation. This translates into an increase of the average roughness (R_a), which went from 0.3 nm for all positions of the coating made at 35 kHz, and a gap of 1 mm to values ranging between 0.7 and 5.4 nm for the layer made at 150 kHz.

When increasing the gap at 2 mm, the formation of small particles of a few hundred-nanometers in diameter was noticed at the entrance of the plasma zone, which led to a small increase of the R_a up to 0.8 nm. The rest of the coating provided similar R_a values to its homologous made using a 1 mm gap.

It is worth mentioning that the coating deposited using 450 ppm of ethyl lactate appeared oily and so smooth that any contact with the coating could leave a mark. The same texture was observed towards the exit of the 350 ppm coating (zone corresponding to the red pentagon at the highest energy in Figure 4b).

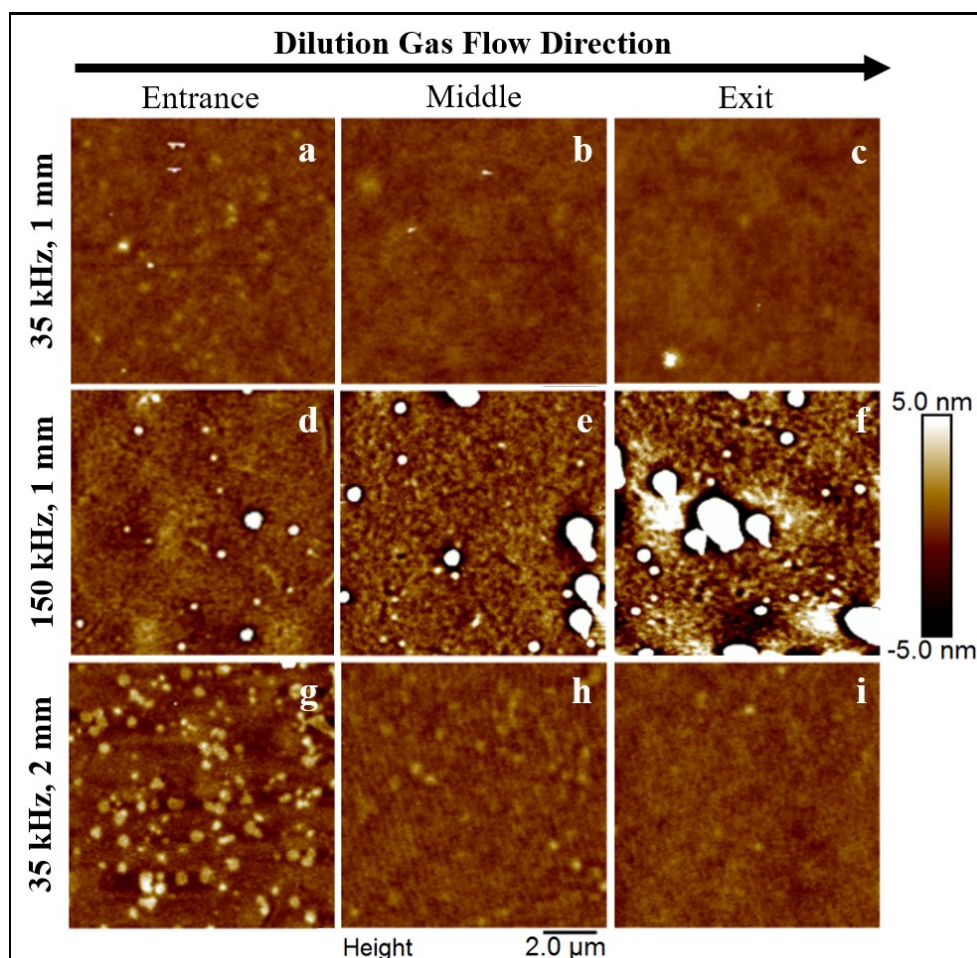


Figure 7. AFM analyses of the argon-ethyl lactate coating synthesized at 35 kHz and $0.15 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$, using 1 mm (a, b, and c) and 2 mm (g, h, and i) gaps and the coating synthesized at 150 kHz, $0.8 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$, with a 1 mm (d, e, and f) gap, depending on the position along the gas flow

Chemical composition

The IR spectra of the layers made at 250 ppm, presented in Figure 8, displayed peaks at 1730 cm^{-1} , which were assigned to the carbonyl (C=O) stretching mode of ester (COOC) groups. The corresponding C-O stretching vibration from these same groups was observed at 1270 cm^{-1} . Features from 2785 to 3025 cm^{-1} and from 1315 to 1510 cm^{-1} were assigned to various C-H stretching and bending modes in methyl and methylene groups, respectively. From a more detailed peak analysis, the presence of $-\text{CH}_3$ (with its asymmetric/symmetric stretching modes at $2955/2875 \text{ cm}^{-1}$ and both asymmetric/symmetric bending modes at $1460/1375 \text{ cm}^{-1}$), $>\text{CH}_2$ (from peaks at 2935 cm^{-1} -asymmetric stretch-, at 2855 cm^{-1} -symmetric stretch and 1460 cm^{-1} -bending mode), and $>\text{CH}-$ (from overlapped peaks at

2895 cm^{-1} -stretch- and 1350 cm^{-1} -bend-) was demonstrated.[26] In addition, the stretch of an H bonded hydroxy group was observed via the broad band from 3150 to 3670 cm^{-1} .

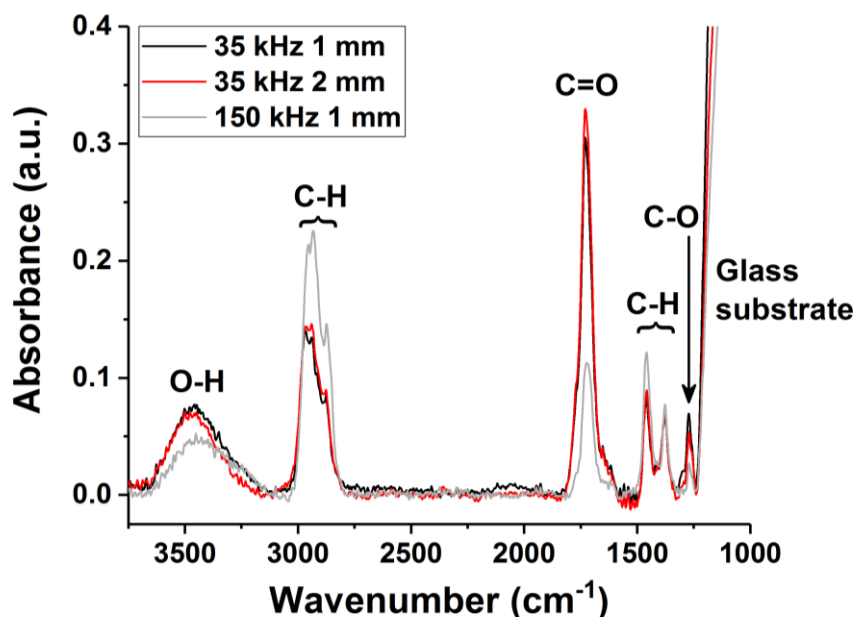


Figure 8. Comparison of the infrared spectra coatings made at 35 kHz with 1 and 2 mm gap and at 150 kHz with 1 mm gap.

In order to compare the three conditions studied in a quantitative way, the spectra were normalized to the thickness of the corresponding coating at the position of the analysis. No difference was observed between the 250 ppm coatings obtained with gaps of either 1 and 2 mm. However, a clear variation was observed when changing the frequency from 35 to 150 kHz. Indeed, a clear absorbance increase of the C-H stretching bands was observed while the C=O stretching mode absorbance was subjected to a significant decline concomitant with the intensity of the C-O and O-H stretching mode features. In fact, the ratio of the peaks C=O/C-H(stretch) were found to be below 1 for all coatings obtained at 35 kHz but above 1 for 150 kHz. The coating made at 450 ppm presented similar properties with its homologous made at 250 ppm, but with much lower signals.

Discussion

The excited species observed in argon-ethyl lactate and argon-ammonia discharges through optical emission spectroscopy between 650 and 950 nm were mostly attributed to argon excited species based on NIST referenced emission lines.[27]

Mean values of electron temperatures (around 0.3-0.5 eV) and number densities of argon metastable species (between 10^{11} and 10^{12} per cm^3) obtained from the comparison between measured and simulated line emission intensities are comparable to what was recently reported for helium discharges operated under similar conditions.[11] T_e values are also very close to those obtained in argon microwave discharges at atmospheric pressure (0.5-0.7 eV) but lower than those obtained in the jet of an Ar-NH₃ plasma (0.9 eV).[5,28] This latter difference with the jet configuration can most likely be attributed to the presence of N₂ and O₂

due to open-air configuration; this aspect was already discussed by Levasseur et al. in He-based discharges.[29] The same Ar-NH₃ jet study also reported Ar metastable number densities in the range of 10¹¹ and 10¹² cm⁻³, which is in agreement with the values obtained in this work and those expected for glow dielectric barrier discharges (10¹¹ cm⁻³).[14,28] Another study reported argon atom metastable densities of 4.10¹³ cm⁻³ in an Ar-NH₃ discharge powered with 1.2 W.cm⁻³ at 15 kHz, which is 100 times higher than the values obtained in this study using similar dissipated volume powers (1.5 W.cm⁻³ with the 35 kHz, 1 mm).[30] This increase likely comes from a difference in the discharge regime since the large current peak duration (25 μs) reported by this group indicates the behavior of a Townsend discharge, which is known to be characterized by much higher metastable number densities.[14]

Ionization by electron impact collisions with ground state argon atoms requires electron energies above 15.76 eV, which is much higher than the electron temperature values obtained for all the discharges examined in this study. However, it is worth mentioning that the T_e values presented in this paper represent an average value of the electron energy. Even at low electron temperatures, there is, in principle, a population of high-energy electrons in the electron energy distribution function that could contribute to the ionization of argon atoms directly from ground state. However, for the low mean electron temperatures obtained in this study, assuming a Maxwellian distribution, most electrons do not have a sufficient energy to induce direct ionization from ground state. The large Ar metastable number densities combined with the relatively high proportion of ethyl lactate inside the gas phase indicates that ionization phenomena would more likely proceed through a Penning mechanism. This would result in the formation of the ethyl lactate positive ion, which was reported to have an energy level at 10.3 eV.[31] Consequently, this ion would likely be the most abundant in the Ar-(ethyl lactate) plasmas. This hypothesis is further supported by the strong diminution of the breakdown voltage observed, since the applied voltage necessary to initiate a discharge with this system went from 3.2 kV_{pp} in a pure argon discharge with a 1 mm gap down to 1.7 kV_{pp} in presence of ethyl lactate.

When applied to the Ar-ammonia discharge (which is known to be a Penning mixture), the comparison between measured and simulated line emission intensities provided comparable results for Ar-(ethyl lactate) and Ar-ammonia discharges in terms of electron temperatures and number densities of metastable argon atoms. In the experimental conditions examined in this work, the main reaction products are expected to be NH• and NH₂• radicals as well as NH₃⁺ ions by Penning ionization.[30] The current density variation observed between Ar-(ethyl lactate) and Ar-ammonia discharges were mainly due to changes in the shape of the discharge current with the appearance of a second broad peak in the presence of ammonia. This suggests that the argon-ammonia discharge is a better Penning mixture than argon-ethyl lactate, which translated into a lower breakdown voltage (1.0 kV_{pp}) and hence a longer discharge. This was previously observed by other groups and attributed to an additional electron impact excitation route involving NH₃ when using low concentration of ammonia.[30]

The results presented in Fig. 3 showed that a higher frequency led to higher electron temperatures and densities, and argon metastable densities. A higher frequency, generally implying a higher power input in the plasma, has previously been correlated to a higher energy submitted to the precursor molecules.[13] OES results suggest that the greater energy

available at 150 kHz (optical measurement made at an energy equivalent to $94 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-3}$ for 150 kHz compared to $18 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-3}$ for 35 kHz) is transported through both electrons - thanks to their larger number density (larger J implying larger n_e) combined with their increased average energy (linked to T_e) - and metastable species ($n(\text{Ar}^m)$). Looking at the ratio of the $n(\text{Ar}^m)$ value at 150 kHz to its value at 35 kHz, one obtains 3.4. On the other hand, J and T_e only increase by a factor of 1.2 and 1.4 between 35 and 150 kHz. This indicates that the metastable contribution increased much more than the one of the electrons, which could be explained by a more pronounced memory effect happening at higher frequencies.[16] It also indicates that metastable species still have quite an influence in the discharge regime at 150 kHz and likely play a significant role in the plasma deposition process through stepwise ionization processes.[16] This can be correlated with the coating itself. As expected, using a higher frequency, which is also equivalent to applying a higher energy (for the same position of analysis), resulted in a higher roughness as well as a more carbonated coating with less ester functionalities, as shown by both XPS and IR analyses. This is in correlation with what was previously observed when increasing the energy submitted to the molecules.[13] Moreover, even at similar energies, when comparing the highest energy point obtained at 35 kHz (at the exit of the carrier gas) with the lowest one from 150 kHz (at the gas entrance), the O/C ratios of those two coatings still presented a rather large variation from one another. It denotes that the energy brought by the active species (electrons, metastable species, and ions) was strong enough to influence the coating deposition and to favorize the deposition of dense carbon groups, including the formation of islands or powders. In addition, the coating analysis suggests that, despite similar energies being provided in volume when looking at the exit of the plasma zone at 35 kHz and at the entrance in the plasma zone at 150 kHz, there should still be a significant difference in the energy transfer processes.

When comparing different concentrations of the precursor, no variation of the electron temperature was observed from 250 to 350 ppm while an increase was observed at 450 ppm. Moreover, no significant influence on the argon metastable density nor on the current density was observed when increasing the proportion of the precursor. When increasing the amount of ethyl lactate molecules, the energy available per molecule considerably decreases. This means that, to activate all precursor molecules, the energy must increase, therefore explaining the rise of the electron temperature.

This was further supported by the viscous appearance of the coating when increasing the concentration of ethyl lactate, which suggests that the energy available per molecule declined such that it was no more sufficient to activate all the precursor molecules. Hence, some of the ethyl lactate ended up under its original form and deposited as liquid on the layer. This hypothesis is corroborated by the higher amount of oxygen (thus a closest O/C ratio to the ethyl lactate molecule one which is at 0.6) in the 450 ppm coating. This higher retention of the ethyl lactate molecule at low energy per molecule was also observed by Nisol et al.[21]

Changing the interelectrode gap from 1 to 2 mm did not significantly change the electron temperature and density, and the Ar metastable density. Incidentally, apart from a slight variation in the coating situated at the entrance of the carrier gas, nor the O/C ratio, the roughness or the infrared spectrum of the coating were affected by this variation, which could likely mean that the energy transfers were similar when using a 1-mm gap and a 2-mm gap.

The differences observed at the coating entrance when increasing the gap likely came from turbulence in the gas flow when entering between the electrodes.

Finally, on a coating point of view, the most promising coating conditions to resemble to a PLA-like coating in terms of functionality alone would be using the larger amount of monomer (450 ppm) since not all of the monomer reacted in the plasma. In terms of stability alone, the higher frequency coating (150 kHz) would be the best fit since it is the most crosslinked. If one would want to combine functionality with mechanical stability, the reference coating from Table 1 (35 kHz, 250 ppm of ethyl lactate, 1 mm gap) is likely to be the best fit.

Conclusion

To correlate the physicochemical properties of ethyl lactate plasma-deposited polymers with the properties of argon/ethyl lactate dielectric barrier discharges, this study had two objectives. The first one aimed at evaluating the influence of various parameters on the electron temperature, argon metastable density, and electron density. To help the analysis of those results, the argon/ethyl lactate discharge was compared to an Ar-NH₃ discharge, which has been studied more extensively in literature. The second objective intended to correlate these data about the discharge with the coating deposited in such plasmas.

First of all, the low electron temperatures (from 0.3 to 0.5 eV) obtained for all discharges studied, together with a decrease of the breakdown voltage when adding ethyl lactate to a nominally pure argon discharge, suggested the dominance of the ionization of ethyl lactate by Penning reaction involving a transfer between the argon 1s states and the precursor molecule. This was corroborated by the resemblance in electron temperature and argon metastable number density between the Ar-(ethyl lactate) discharge and the Ar-ammonia discharge, which is known to be a Penning mixture.

Not all parameters studied (frequency, proportions, gap) demonstrated to have an effect on the energy brought to the discharge and on the coating deposition.

The most efficient parameter to tune the discharge behavior was found to be the frequency as it influenced all electron related behaviors (via T_e and n_e) and metastable species accumulation through a combination of electron collisions with Ar atom and memory effect. From a deposition point of view, this highly energetic plasma led to a dense and highly carbonated coating as well as to powder formation.

The proportion of the precursor had a lesser impact on the total energy transferred within the discharge, and most of it came from electron-related variations. When the energy submitted to one precursor molecule is considered, it is fair to say that the ethyl lactate proportion had a

large impact. In particular, it turned out to have a massive influence on the coating density as the use of too much precursor led to the deposition of viscous-to-liquid layers.

Enlarging the gap did not demonstrate any significant variations in the plasma energetic composition as well as in the coating overall properties. Only looking at the coating at the entrance of the carrier gas in the plasma zone led to minor differences (higher carbon content and increased roughness), which were attributed to variations in the gas flow dynamics.

Acknowledgements: The authors acknowledge the Conseil franco-québécois de coopération universitaire and the National Science and Engineering Research Council (NSERC) for their financial support. We would like to thank Simon Dap from Université Paul Sabatier along with Antoine Durocher-Jean and Reetesh Gangwar from Université de Montréal for their contribution in this project.

Keywords: dielectric barrier discharge (DBD), electron temperature, current density, argon metastable, ethyl lactate, optical emission spectroscopy

- [1] Moisan P M and Pelletier D J 2012 The Plasma State: Definition and Orders of Magnitude of Principal Quantities *Physics of Collisional Plasmas* (Springer Netherlands) pp 1–100
- [2] Hopkins M B and Graham W G 1986 Langmuir probe technique for plasma parameter measurement in a medium density discharge *Rev. Sci. Instrum.* **57** 2210–7
- [3] Lim H B and Houk R S 1990 Langmuir probe measurement of electron temperature in a supersonic jet extracted from an inductively coupled plasma *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **45** 453–61
- [4] Hopwood J, Guarnieri C R, Whitehair S J and Cuomo J J 1993 Langmuir probe measurements of a radio frequency induction plasma *J. Vac. Sci. Technol. A* **11** 152–6
- [5] Yanguas-Gil A, Cotrino J and González-Elipe A R 2006 Measuring the electron temperature by optical emission spectroscopy in two temperature plasmas at atmospheric pressure: A critical approach *J. Appl. Phys.* **99** 033104
- [6] Merlino R L 2007 Understanding Langmuir probe current-voltage characteristics *Am. J. Phys.* **75** 1078–85
- [7] Bogaerts A, Gijbels R and Vlcek J 1998 Collisional-radiative model for an argon glow discharge *J. Appl. Phys.* **84** 121–36
- [8] Kano K, Suzuki M and Akatsuka H 2000 Spectroscopic measurement of electron temperature and density in argon plasmas based on collisional-radiative model *Plasma Sources Sci. Technol.* **9** 314
- [9] Zhu X-M and Pu Y-K 2010 A simple collisional–radiative model for low-temperature argon discharges with pressure ranging from 1 Pa to atmospheric pressure: kinetics of Paschen 1s and 2p levels *J. Phys. Appl. Phys.* **43** 015204

- [10] Zhu X-M and Pu Y-K 2010 Optical emission spectroscopy in low-temperature plasmas containing argon and nitrogen: determination of the electron temperature and density by the line-ratio method *J. Phys. Appl. Phys.* **43** 403001
- [11] Gangwar R K, Levasseur O, Naudé N, Gherardi N, Massines F, Margot J and Stafford L 2016 Determination of the electron temperature in plane-to-plane He dielectric barrier discharges at atmospheric pressure *Plasma Sources Sci. Technol.* **25** 1–9
- [12] Bazinette R, Subileau R, Paillol J and Massines F 2014 Identification of the different diffuse dielectric barrier discharges obtained between 50kHz to 9MHz in Ar/NH₃ at atmospheric pressure *Plasma Sources Sci. Technol.* **23** 1–9
- [13] Laurent M, Koehler J, Sabbatier G, Hoesli C A, Gherardi N and Laroche G 2016 Atmospheric Pressure Plasma Polymer of Ethyl Lactate: In Vitro Degradation and Cell Viability Studies *Plasma Process. Polym.* **13** 711–21
- [14] Massines F, Gherardi N, Fornelli A and Martin S 2005 Atmospheric pressure plasma deposition of thin films by Townsend dielectric barrier discharge *Surf. Coat. Technol.* **200** 1855–61
- [15] Hegemann D, Hossain M M, Körner E and Balazs D J 2007 Macroscopic Description of Plasma Polymerization *Plasma Process. Polym.* **4** 229–38
- [16] Massines F, Sarra- Bournet C, Fanelli F, Naudé N and Gherardi N 2012 Atmospheric Pressure Low Temperature Direct Plasma Technology: Status and Challenges for Thin Film Deposition *Plasma Process. Polym.* **9** 1041–73
- [17] Golubovskii Y B, Maiorov V A, Behnke J and Behnke J F 2003 Modelling of the homogeneous barrier discharge in helium at atmospheric pressure *J. Phys. Appl. Phys.* **36** 39
- [18] Motret O, Hibert C, Pellerin S and Pouvesle J M 2000 Rotational temperature measurements in atmospheric pulsed dielectric barrier discharge - gas temperature and molecular fraction effects *J. Phys. Appl. Phys.* **33** 1493
- [19] Enache I, Caquineau H, Gherardi N, Paulmier T, Maechler L and Massines F 2007 Transport Phenomena in an Atmospheric-Pressure Townsend Discharge Fed by N₂/N₂O/HMDSO Mixtures *Plasma Process. Polym.* **4** 806–14
- [20] Ligot S, Renaux F, Denis L, Cossement D, Nuns N, Dubois P and Snyders R 2013 Experimental Study of the Plasma Polymerization of Ethyl Lactate *Plasma Process. Polym.* **10** 999–1009
- [21] Nisol B, Watson S, Lerouge S and Wertheimer M R 2016 Energetics of reactions in a dielectric barrier discharge with argon carrier gas: IV ethyl lactate *Plasma Process. Polym.* **13** 965–9
- [22] Desjardins E, Laurent M, Durocher-Jean A, Laroche G, Gherardi N, Naudé N and Stafford L 2017 Time-resolved study of the electron temperature and number density of argon metastable atoms in argon-based dielectric barrier discharges *23rd International Symposium on Plasma Chemistry* 23rd International Symposium on Plasma Chemistry (Montréal: ISPC 23)

- [23] Massines F, Gherardi N, Naudé N and Ségur P 2005 Glow and Townsend dielectric barrier discharge in various atmosphere *Plasma Phys. Control. Fusion* **47** 577–88
- [24] Pipa A V, Hoder T, Koskulics J, Schmidt M and Brandenburg R 2012 Experimental determination of dielectric barrier discharge capacitance *Rev. Sci. Instrum.* **83** 075111
- [25] Bartschat K 1999 Electron-impact excitation from the $n=2$ level of He^+ *Phys. Rev. A* **59** 2552–4
- [26] Coates J 2006 Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (John Wiley & Sons, Ltd)
- [27] Kramida A, Ralchenko Y, Reader J and NIST ASD Team 2016 NIST Atomic Spectra Database *Natl. Institute Stand. Technol.*
- [28] Chang Z-S, Yao C-W, Chen S-L and Zhang G-J 2016 Electrical and optical properties of Ar/NH₃ atmospheric pressure plasma jet *Phys. Plasmas* **23** 093503
- [29] Levasseur O, Kumar Gangwar R, Profili J, Naudé N, Gherardi N and Stafford L 2017 Influence of substrate outgassing on the plasma properties during wood treatment in He dielectric barrier discharges at atmospheric pressure *Plasma Process. Polym.* **14** 1–7
- [30] Fateev A, Leipold F, Kusano Y, Stenum B, Tsakadze E and Bindslev H 2005 Plasma Chemistry in an Atmospheric Pressure Ar/NH₃ Dielectric Barrier Discharge *Plasma Process. Polym.* **2** 193–200
- [31] Ligot S, Guillaume M, Gerbaux P, Thiry D, Renaux F, Cornil J, Dubois P and Snyders R 2014 Combining mass spectrometry diagnostic and density functional theory calculations for a better understanding of the plasma polymerization of ethyl lactate *J. Phys. Chem. B* **118** 4201–11

ANNEXE 2

IOP Journals guidelines (Journal of Physics D: Applied Physics)

Influence of a square pulse voltage on argon-ethyl lactate discharges and their plasma-deposited coatings

Morgane Laurent^{1,2,3}, Edouard Desjardins⁴, Maximilian Meichelboeck^{1,2}, Antoine Belinger³, Nicolas Naudé³, Luc Stafford⁴, Nicolas Gherardi³, and Gaétan Laroche^{1,2}

¹ Laboratoire d'Ingénierie de Surface, Centre de Recherche sur les Matériaux Avancés, Département de génie des mines, de la métallurgie et des matériaux, Université Laval, 1045, avenue de la Médecine, Québec G1V 0A6, Québec, Canada

² Centre de recherche du CHU de Québec, Hôpital St François d'Assise, 10, rue de L'Espinay, Québec G1L 3L5, Québec, Canada

³ LAPLACE, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, France

⁴ Département de Physique, Université de Montréal, Montréal, Québec H3T 1J4, Canada

e-mail: nicolas.gherardi@laplace.univ-tlse.fr, gaetan.laroche@gmn.ulaval.ca

Abstract. (200 words) By comparing time-resolved optical emission spectroscopy measurements and the predictions of a collisional-radiative model, the evolutions of electron temperature (T_e) and number density of argon metastable atoms ($n(\text{Ar}^m)$) were determined in argon-ethyl lactate dielectric barrier discharges. The influence of a square pulse power supply on T_e , $n(\text{Ar}^m)$, and the discharge current is evaluated and correlated to the chemistry and the topography of the plasma-deposited coatings. Pulsed discharges were found to have shorter (100 ns) but stronger (1 A) current peaks and higher electron temperatures (0.7 eV) than when using a 35 kHz sinusoidal power supply (2 μs , 30 mA, 0.3 eV). The $n(\text{Ar}^m)$ values seemed rather stable around 10^{11} cm^{-3} with a sinus power supply. On the contrary, with a pulse power supply with long time off (i.e. time without discharge) between each pulse, a progressive increase of $n(\text{Ar}^m)$ from 10^{11} cm^{-3} up to 10^{12} - 10^{13} cm^{-3} was observed. When the time off was reduced, these increases were measured in sync with the current peak. The chemical composition of the coatings was not significantly affected by using a pulse signal whereas the topography was strongly influenced and led to powder formations when reducing the time off.

Introduction

Over the last decade, many studies have examined the influence of pulse input signals on the plasma polymerization dynamics.[1]–[4] The general observation is that, thanks to their short but strong discharge current peaks accompanied by long time off, pulse discharges usually lead to a more chemically-conventional polymerization, which minimize plasma-induced crosslinking effects. Electrical models have further demonstrated that they can also significantly improve the power transfer efficiency from the power supply to the plasma [5],

[6],[7], [8] In addition, the duty cycle in pulse discharges represents a very interesting knob to control plasma-on and plasma-off times, which can obviously play a very important role in the plasma polymerization dynamics.

To compare different discharges in terms of energy and chemistry, most studies focus on determining key plasma parameters such as the electron number density (n_e) and temperature (T_e) and the number density of reactive species.[9]–[12] When working at atmospheric pressure, spectroscopy is usually the method of choice to extract those parameters because it is non-invasive and provides easy-to-use data in a very short period of time.[13] In particular, optical emission spectroscopy (OES) can give access to real time emission spectra of atoms and molecules in the plasma during their transitions from an excited state to a lower energy state. The emission intensities gathered by OES can then be combined with a collisional-radiative model that can compute the populations of the excited states leading to the observed emission intensities. The strategy consists in solving a set of particle balance equations considering all population and depopulation processes for at least two energy levels to determine their number density ratio and thus the corresponding line ratio. In most cases, the electron temperature is the only unknown variable in this ratio: T_e can therefore be extracted from a simple line ratio measurement.[14]–[17] However, when stepwise excitation processes involving long-lived species such as metastable states start to play an important role in the population kinetics, line ratios become also dependent on the population of these long-lived species. In these cases, more than one line ratio is necessary to determine T_e and the population of this long-lived species. The most accurate solution is then to exploit a maximum number of emission lines originating from various excited states.[11], [17], [18]

In the literature, only a few studies have reported values of the electron temperature and the number densities of long-lived species in pulse discharges at atmospheric pressure. Balcon et al. determined T_e in argon discharges powered by a pulse RF generator by using line ratio measurements.[9] Panousis et al. investigated the densities of active species using OES in the afterglow of a nitrogen dielectric barrier discharge (DBD) using two modes of pulse high voltage excitation.[19], [20] Tao et al. estimated T_e and n_e in a nanosecond-pulse air DBD from calculations.[21] Walsh et al. used time-resolved optical diagnostics to characterize a 3-nanosecond-pulse argon microplasma in terms of gas temperature, electron density and excitation temperature (with similar trend as T_e).[22] Among those works, none was completed under plasma enhanced chemical vapor deposition conditions, which means that it is not possible to convincingly correlate those fundamental findings to the physico-chemical properties of plasma-deposited coatings.

This work examines the influence of a square pulse power supply on an argon-ethyl lactate dielectric barrier discharge. When used as precursor, ethyl lactate has already shown its potential to deposit poly(lactic acid)-like coatings that could be used in biomedical applications.[23]–[25] This study first aims at evaluating the influence of the excitation mode (with various duty cycles) on the electron temperature (T_e), number density of argon metastable atoms ($n(\text{Ar}^m)$), and the discharge current (I_d). These discharge characteristics were obtained from the combination of OES, an argon collisional-radiative model, and a detailed analysis of the electrical response of the discharge. The collisional-radiative model used in this work is based on a detailed analysis of 4p-to-4s argon transitions.[12] It considers electron-impact processes, excitation transfers, spontaneous

emission, collision quenching, and radiation trapping effects.[12], [26] The second part of the work focuses on correlating these discharge characteristics with the physicochemical properties of the plasma-deposited layers. The topography of the coatings was characterized by atomic force microscopy, while their chemistry was assessed using Fourier Transform Infrared spectroscopy and X-ray Photoelectron spectroscopy.

Methods

Atmospheric pressure plasma conditions

The plasma reactor

The plane-to-plane dielectric barrier discharge reactor used was previously described elsewhere.[12] Argon (Ar, 99.999 %, Alphasgaz 1) was used to fill the enclosure at atmospheric pressure and then introduced between the $3.9 \times 3 \text{ cm}^2$ electrodes covered with dielectrics at a flow rate of $2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

The power supplies

For low-frequency measurements, a 35 kHz sinusoidal voltage was generated (Agilent, 33210A) and amplified with a linear amplifier (Crest Audio model 4801) whose output was applied to the primary winding of a transformer (Boige et Vignal, ratio 1:30). The applied voltage was measured using a high-voltage probe (Tektronix P6015A) and a 220 nF capacitor in series with the cell discharge was used to monitor the electric charge.

Alternatively, a square pulse voltage was generated (Agilent, LXI) at 10 kHz, with duty cycles ($DC = \frac{t_{ON}}{t_{ON}+t_{OFF}}$) of 1, 10, and 50 %. It was connected with a high voltage pulse generator (Directed Energy Inc., PVX-4110) that could send square voltage with a fixed rising time of 130 ns and amplified with a Technix power supply (0-10 kV, 0-120 mA, SR 10kV-1.2kW).

A digital oscilloscope (Teledyne Lecroy, WaveRunner 8404M-MS, bandwidth: 4 GHz, 40 GS/s) was used to visualize these signals. The discharge currents were obtained by subtracting the displacement currents (due to cable, dielectric, and gas capacitances), which were extracted by applying the same voltage without discharge (in air) to the total current measured with a discharge.[6] The dissipated discharge power P_w per surface unit ($\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$) was calculated using Q-V Lissajous plots.[27] Correlation between coating properties and plasma experimental parameters was performed by calculating the energy density E transmitted to the atoms and molecules in the plasma (corresponding to the energy per volume unit) using equation 1, This equation translates two things: 1) the increase of energy submitted to a molecule with the increase of the electric power, and 2) the fact that a molecule deposited at the entrance of the plasma zone did not spend the same time in the plasma zone compared to one that deposited at the exit.

with P_w , g and t_r being the dissipated power, the interelectrode gap and the mean residence time of atoms and molecules in the plasma, respectively.[24]

$$E(\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}) = \frac{P_w(\text{W}\cdot\text{cm}^{-2})}{g(\text{cm})} \cdot t_r(\text{s}) \quad (1)$$

The gas mixtures

An (-)-ethyl L-lactate precursor (98 %, Sigma Aldrich) was injected through a nebulizer (Mira Mist CE, Burgener Reserch Inc.) using a syringe pump (Legato 110, Fisher Scientific) to reach 250 ppm and was deposited on glass substrates.

Spectroscopy analyses (XPS and ATR-FTIR)

A PHI 5600-ci spectrometer (Physical Electronics) was used with an anode aluminum standard source (1486.6 eV) operated at 200 W and a charge neutralizer to record X-ray photoelectron survey spectra between 0 and 1200 eV.

Infrared spectra were recorded from 4000 to 400 cm^{-1} with a spectrometer (Cary 660, Agilent Technologies, DLaTGS, KBr) equipped with a SplitPeaTM ATR microsampler (UNS-ATR-0E, Harrick Scientific Products, Si crystal). More details can be found elsewhere.[12]

Samples were divided in three identical areas of about $1 \times 1 \text{ cm}^2$ along the gas flow, to follow the surface chemistry of the coatings throughout various plasma regions. Three measurements were performed on each of these 1 cm^2 sample areas to ensure reproducibility.

Atomic Force Microscopy (AFM)

A Dimension 3100 Atomic Force Microscope from Digital Instruments was used in tapping mode supplied with a NCHV probe from Bruker. Surface topography of $10 \times 10 \text{ }\mu\text{m}^2$ representative AFM images were analyzed using NanoScope Analysis v.1.40 software from Bruker. The average roughness (R_a) was calculated for all surfaces.

Optical Emission Spectroscopy (OES)

The optical system comprised a spectrometer from Princeton Instruments (Acton) coupled with a PI-Max3 camera also from Princeton Instruments. An optical fiber was used to collect the light coming from the plasma perpendicularly to the 1 mm-thick quartz block guiding the gas flow at about 1 cm from the gas entrance in the plasma zone (and 2 cm from its exit). A BLZ 300 monochromator was used to gather spectra from 650 to 950 nm. For each plasma condition studied, a set of time resolved OES spectra was measured. For the low frequency sinusoidal voltage generator, each time-resolved spectrum was recorded successively with 100 ns gate, so that the whole period of time around the discharge peak was covered. For all pulse power supply analyses, each spectrum was recorded successively for a 20 ns gate to observe the evolution during the faster discharge current peak. Each spectrum represents the sum of 1000 spectra with the 35 kHz sine waveform and 70 spectra with the square pulse waveform taken at the same time with respect to the current voltage curves. For each spectrum, the wavelength axis was centered according to the 763 nm peak and the overall spectral intensity was corrected to take into account for the optical response of the optical fiber and spectrometer.

Collisional-radiative (CR) model

The most probable pair of electron temperature (T_e) and number density of argon metastable atoms ($n(\text{Ar}^m)$) was determined through a comparison between measured emission intensities from Ar 4p-to-4s transitions and those calculated using an argon collisional-radiative model described elsewhere.[12]

Briefly, this model solves the particle balance equation for the 10 argon 4p levels. It takes into account the following population processes: 1) electron impact with a ground state argon atom to populate a 4p level; 2) electron impact with an excited 4s state to populate a 4p level; 3) excitation transfer with 4p-neutral collisions to populate another 4p level; 4) radiation trapping of argon 4p-to-4s transitions. The depopulation processes considered are: 1) spontaneous emission of argon 4p states; 2) collisional quenching of argon 4p states by ground state argon atoms and impurities; . Of note, argon 4s states were treated as a block (i.e. their populations were assumed equal for all conditions).

The measured emission intensities were then fitted with this model using the electron temperature (T_e) and the number density of Ar 4s states ($n(\text{Ar}^m)$) as the only adjustable fitting parameters. The theoretical emission intensities were calculated over a wide range of T_e and $n(\text{Ar}^m)$ values and the relative standard error between measured and theoretical emission intensities was calculated. The values of T_e and $n(\text{Ar}^m)$ that minimized the relative standard error were then attributed to the corresponding set of experimental conditions with an error of $\pm 5\%$ attributed to these T_e and $n(\text{Ar}^m)$ calculated values. Twelve argon 4p-to-4s transitions were considered based on availability of cross sections for the processes involved and the spectral resolution of the monochromator. Only the lines distinguishable from the background noise by at least 50% of the calculated background were considered in the fitting operation. T_e and $n(\text{Ar}^m)$ were not considered when less than 12 lines were available from the measured spectra (due to low emission signals). Finally, the pairs of T_e and $n(\text{Ar}^m)$ were averaged between three timepoints ($t_0 - \text{gate}$, t_0 , $t_0 + \text{gate}$) and were plotted as a mean with the corresponding standard deviation.

Results

Plasma composition

The emission lines visible between 650 and 950 nm originated from transitions from the $3p^54p$ excited levels, also called $2p_1$ to $2p_{10}$ in the Paschen notation (energies between 12.91 and 13.48 eV), to the $3p^54s$ metastable (Paschen $1s_3$ and $1s_5$) and resonant ($1s_2$ and $1s_4$) levels (energies between 11.55 to 11.83 eV) as detailed in [12].

Figure 9 displays the voltage (in black) and discharge current (in red) curves synchronized with the OES camera gate (in blue) for discharges supplied with a 10 kHz square pulse voltage using duty cycles (DC) of 50 % (a) and 1 % (b).

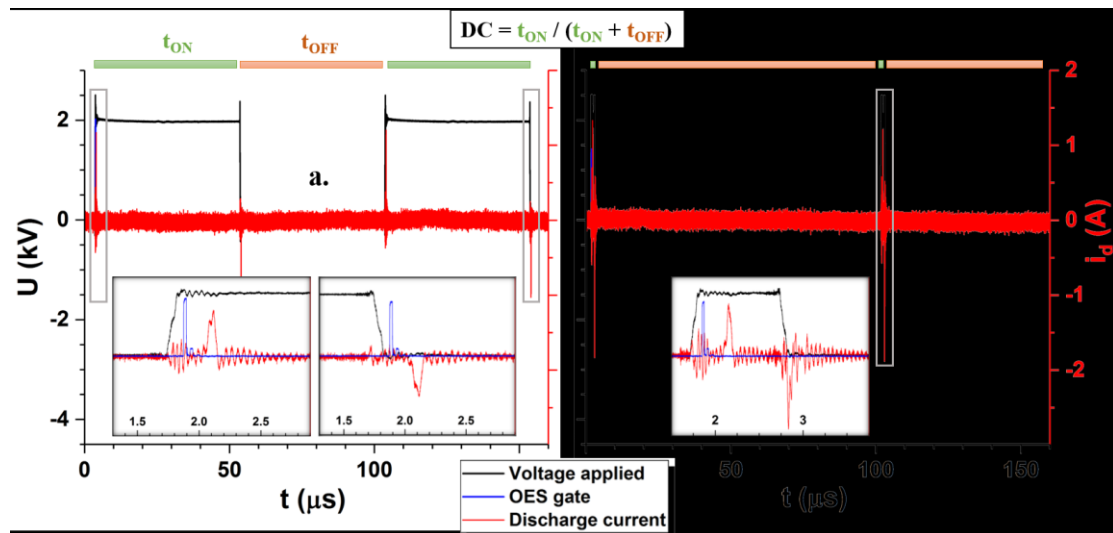


Figure 9. Voltage-current curves of argon-ethyl lactate discharges generated using 1 mm gap and a 10 kHz square pulse voltage and duty cycles of a) 50 % and b) 1 %. The current plotted (in red) is the calculated discharge current and the OES gate (in blue) corresponds to the exposure time of the camera linked to the spectrometer.

As shown by Figure 9, the current peak following the voltage increase from 0 to 2 kV was similar in time and intensity at 50 % and 1 % duty cycles, with a 1.2 A peak appearing about 300 ns after the voltage reached 2 kV and lasting for about 130 ns. A similar peak of -1.2 A was observed 300 ns following the drop of voltage from 2 to 0 kV when using a 50 % DC. However, when reducing the duty cycle down to 1 %, the current peak reached its minimum at -1.8 A 10 ns before the voltage reached 0 kV with a peak duration of only 70 ns. Interestingly, this phenomenon was also observed when using a 10 % DC since the second discharge peak appeared 280 ns after the voltage drop (compared to 300 ns during the positive half cycle). **Error! Reference source not found.** Table 1 shows the evolution of the duration of the discharges ($t_{ON\ d1\&2}$) and the duration between the discharges ($t_{OFF\ 1-2\&2-1}$) for all investigated conditions. The calculated $t_{OFF\ 1-2}$ value corresponds to the voltage ON time (t_{ON}) or half period in sinus subtracted by the discharge ON time of the first peak ($t_{ON\ d1}$). On the other hand, the $t_{OFF\ 2-1}$ value corresponds to the voltage OFF time (t_{OFF}) or half period in sinus subtracted by the discharge ON time of the second peak ($t_{ON\ d2}$). This demonstrates a strong variation between the calculated value and the actual discharge off times observed when decreasing the duty cycle. The more the time between the voltage variations was reduced (by reducing the voltage t_{ON} in this case), the shorter was the related observed off time ($t_{OFF\ 1-2}$) compared to its calculated value. Obviously, a reverse trend was observed for the complementary time off ($t_{OFF\ 2-1}$). This phenomenon was even stronger when increasing the interelectrode gap.

Table 2. Duration of the first ($t_{ON\ d1}$) and second ($t_{ON\ d2}$) discharge peaks. Comparison between the calculated and the observed values of the duration between the first and second discharges ($t_{OFF\ 1-2}$) and between the second discharge and the first one of the next cycle ($t_{OFF\ 2-1}$) for all conditions studied.

Waveform & frequency	DC (%)	Gap (mm)	Voltage ON/OFF duration (μ s)		Discharge ON/OFF duration (μ s)					
			t_{ON}	t_{OFF}	$t_{ON\ d1}$	Calc. $t_{OFF\ 1-2}$	Obs. $t_{OFF\ 1-2}$	$t_{ON\ d2}$	Calc. $t_{OFF\ 2-1}$	Obs. $t_{OFF\ 2-1}$
Sinus 35 kHz	-	1.1	∞	0	5.5	8.8		5.5	8.8	
		2.1	∞	0	5.9	8.4		5.9	8.4	
Square pulse 10 kHz	50	1.1	50	50	0.1	49.9		0.1	49.9	
		2.1	50	50	0.3	49.7		0.3	49.7	
	10	1.1	10	90	0.1	9.9	9.7	0.1	89.9	90.0
		2.1	10	90	0.3	9.7	9.4	0.3	89.7	90.0
	1	1.1	1	99	0.1	0.9	0.6	0.1	98.9	99.2
		2.1	1	99	0.3	0.7	0.1	0.1	98.9	99.6

A typical set of time-resolved OES spectra taken around the discharge current peak is shown in Figure 2a. The intensity of each peak increased up to a maximum (i.e. maximum population of 2p species) near the highest current density zone and decreased once the discharge current peak extinguished. As mentioned in [12], this peak intensity variation was identical for both current peak directions (positive and negative) and rather symmetrical around the discharge peak time when using a sine waveform. Comparing this trend with a square pulse power supply at 10 kHz, a similar behaviour was observed when using duty cycles of 50 % and 10 %. However, as shown in Figure 2b, when reaching a duty cycle of 1 %, the increase and decrease slopes of the emission intensities did not exhibit the same behavior between the first positive current peak (first one after the long off period) and the second one. Similarly to the behaviour with a 50 % duty cycle, the rise and decline of the intensities with a 1% duty cycle had a comparable variation rate during the positive current peak. However, when looking at the negative current peak, (coming only 900 nanoseconds after the positive one) a much faster increase of the line intensities was observed while the decrease variation rate was similar to what is observed at 50% or 10% duty cycle. In addition, the lines linked to a deexcitation from the 2p₂ level (at 696.54, 727.29, 772.42, and 826.45 nm as detailed in [12]) reached approximately the same maximum intensity as during the first discharge (positive cycle) whereas the other lines had generally a lower maximum intensity than their homologues.

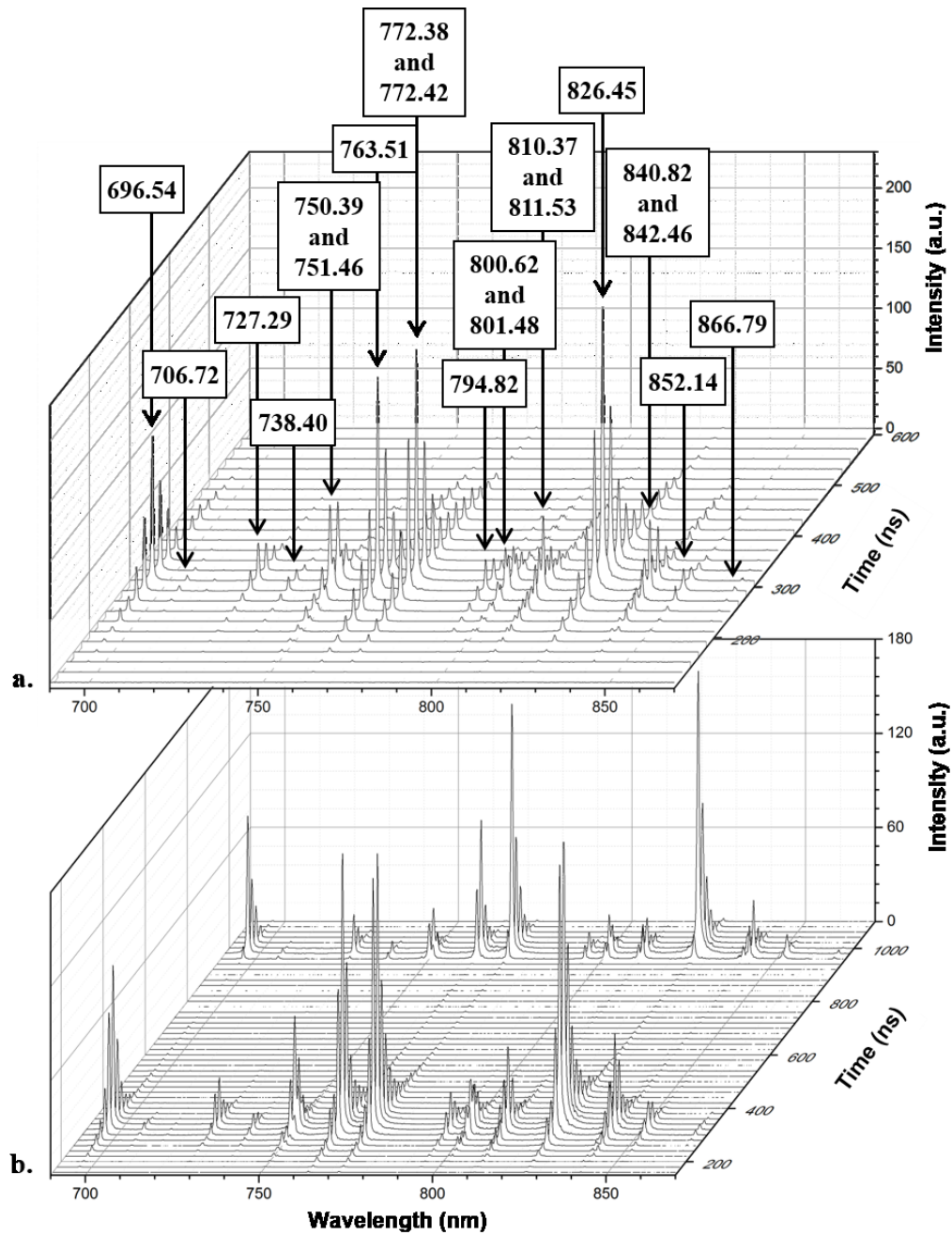


Figure 10. Time-resolved optical emission spectra of argon-based discharges. Spectra recorded during the deposition of a) EL-PP-Pulse-10 kHz-50 % DC with the peak attributions and b) EL-PP-Pulse-10 kHz-1 % DC. The gap is fixed to 1 mm.

Variation of the electron temperature and the argon metastable density with the current

Figure 11 displays the evolution of T_e (top graphs, blue triangles) and $n(\text{Ar}^m)$ (top graphs, black rounds) for a discharge supplied by a 2 kV_{pp} sinus voltage at 35 kHz (the gap is fixed to 1 mm). As described above, these values were obtained from the comparison between

measured argon emission intensities and those obtained using a collisional-radiative model. For comparison, the total light emission intensity (integration over all wavelengths between 650 and 950 nm) are also shown (top graphs, green area). In the bottom graphs, the corresponding current-voltage curves are plotted over the same time scale. Looking at the discharge current, its maximum absolute value was around 25-50 mA while the discharge lasted for about 2-3 μs . Similar trends with synchronized maximum values were observed for the total light emission. For both positive (a) and the negative (b) half cycles, no obvious trend was noticed for the evolution of T_e , with cycle-averaged values around 0.3 eV. Over the discharge peak zone probed by OES, $n(\text{Ar}^m)$ stayed rather stable with cycle-averaged values around 10^{11} cm^{-3} .

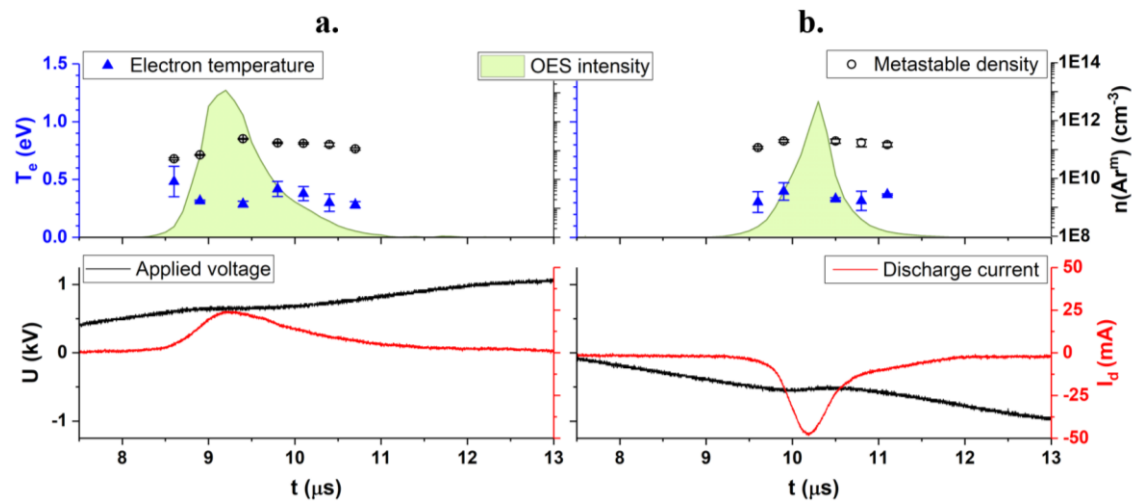


Figure 11. Correlation of the electron temperature (blue triangles) and argon metastable number density (black circles) with the discharge current peak (red curve) using a 2 kV_{pp} sinus voltage (black curve) at 35 kHz using a 1 mm gap. The total intensity gathered by the spectrometer is plotted in the background in green. a) Positive half cycle and b) negative half cycle of the same discharge.

Figure 12 presents the evolution of the same plasma parameters for a discharge supplied with a 10 kHz 50 % DC square pulse voltage (the gap is fixed to 1 mm). Again, maximum emission was observed at the same time as the discharge current peak. In addition, significant emission was observed up to about 150 ns after the current went back to 0 A. Electron temperatures were around 0.7 eV, which is more than double than those obtained with a sinus power supply. Looking at the evolution of T_e in time, its value stayed around 0.7 eV at the maximum of the discharge peak then went below 0.6 eV when the current decreased. It then went back up to reach 0.8 eV about 100-150 ns after the maximum of current peak. Regarding the argon metastable species, their average density was around $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$, which is higher than what was observed with a low frequency sinus power supply. With time, the metastable density started around 10^{11} cm^{-3} during the rise of the discharge peak then increased up to 10^{12} cm^{-3} when the current and the electron temperature decreased. Synchronized with the slight increase of T_e , the metastable density went back down to $3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ after the current peak.

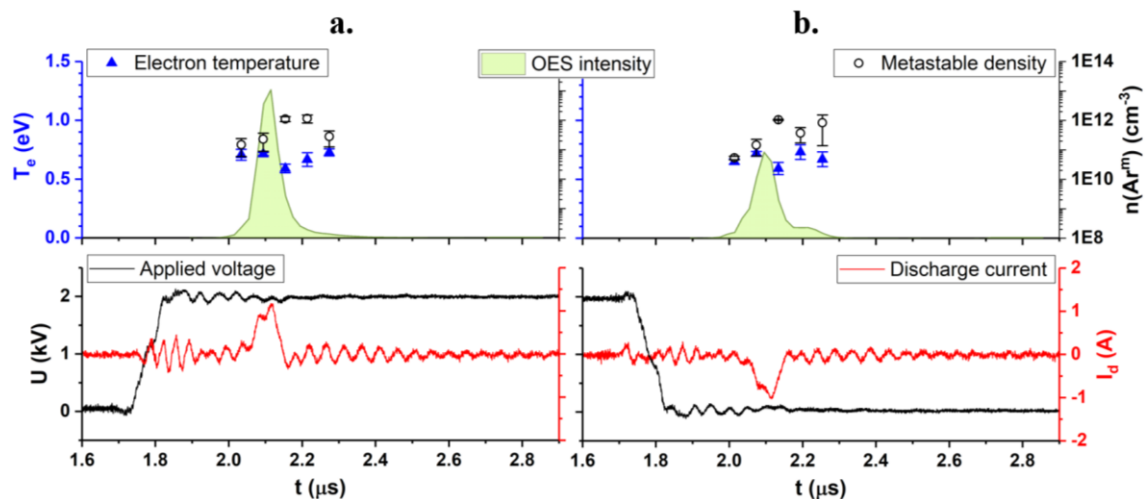


Figure 12. Correlation of the electron temperature (blue triangles) and argon metastable number density (black circles) with the discharge current peak (red curve) for a square pulse discharge powered by a 2 kV voltage (black curve) at 10 kHz with a 50 % duty cycle using a 1 mm gap. The total intensity gathered by the spectrophotometer is plotted in the background in green. a) Positive half cycle and b) negative half cycle of the same discharge.

Figure 13 presents the results for a 10 kHz pulsed discharge using a 1 % duty cycle and a 1 mm gap. As mentioned in 0, it is obvious that, when using such a low duty cycle, the second current peak was formed in advance compared to the positive one. This phenomenon could also be observed in the optical emission (Figure 13a), in accordance with the discharge current peaks (Figure 13b). The mean electron temperature was the same as the 50 % duty cycle: 0.7 eV. As for the mean metastable number density, higher values up to about $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ were achieved. Looking at the first current peak, the metastable population stayed stable around $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ until the current reached its maximum value. Right after, the $n(\text{Ar}^m)$ rose to $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ over a 100 ns time scale and then decreased down to 10^{11} cm^{-3} until discharge extinction. Meanwhile, the electron temperature stayed stable around 0.6 eV until about 80 ns after the maximum current density was reached. Then, synchronized with the increase of $n(\text{Ar}^m)$, T_e increased up to 0.8 eV about 10 ns after the current went null.

During the second discharge peak, the metastable density increased much faster than during the first one. The population of metastable species increased along with the current and the total light emission intensity peak and maintained a value of 10^{12} cm^{-3} until 20 ns after the end of the current peak. On the contrary, T_e decreased from 0.6 eV during the maximum current density to 0.5 eV with the current decrease.

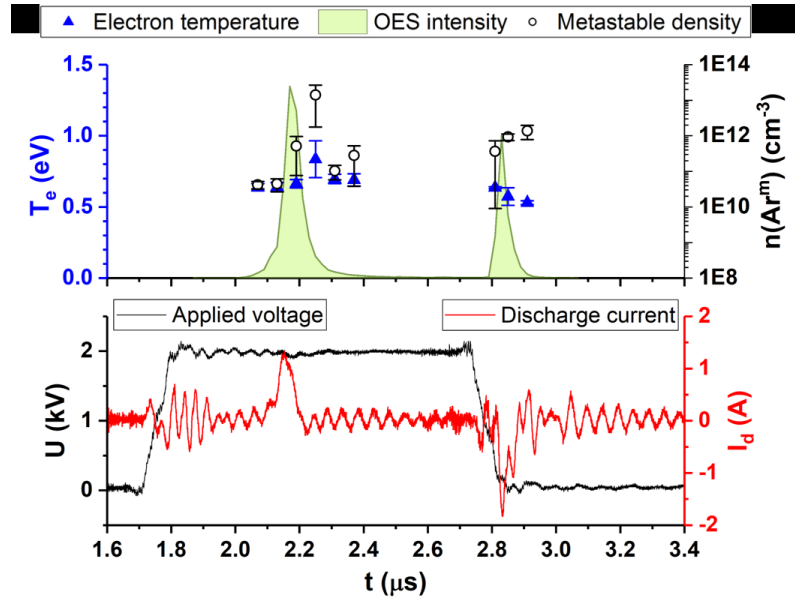


Figure 13. Correlation of the electron temperature (blue triangles) and argon metastable number density (black circles) with the discharge current peak (red curve) for a square pulse discharge powered by a 2 kV voltage (black curve) at 10 kHz with a 1 % duty cycle using a 1 mm gap. The total intensity gathered by the spectrophotometer is plotted in the background in green.

When increasing the gap from 1 to 2 mm while using a 10 kHz signal with 1 % duty cycle, the first current peak was observed 500 ns after the voltage reached 2 kV and reached a maximum of 0.5 A as shown in Figure 14. This was 200 ns later and less than half of the maximum current value with respect to the homologous discharge obtained using a 1 mm gap. In addition, the discharge achieved with a 2 mm gap lasted about 230 ns, which is 100 ns more than when using a 1 mm gap. The light emission observed by OES also lasted longer (about 500 ns for the first peak) and was observed simultaneously with the current peak. The second discharge peak was observed barely 200 ns after the first one, which corresponds to 100 ns after the beginning of the voltage drop and 30 ns before it reached 0 V. It lasted 120 ns according to the emission peak. The mean values of electron temperature and metastable species density were 0.6 eV and 10^{12} cm^{-3} , respectively.

During the first current peak, the metastable density was close to 10^{10} cm^{-3} until the maximum of current was reached. Right after, the $n(\text{Ar}^m)$ rose around 10^{12} cm^{-3} for 140 ns, and then went slowly down to $4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ once the current was back to 0 A. When the second discharge peak arose, the metastable number density increased again up to 10^{12} cm^{-3} for at least 120 ns. Meanwhile, T_e stayed stable around 0.6 eV before going up to 0.7 eV synchronized with the decrease of the first metastable population peak, once the current went down to zero. During the second discharge peak, no variation of T_e was observed, it stayed around 0.6 eV.

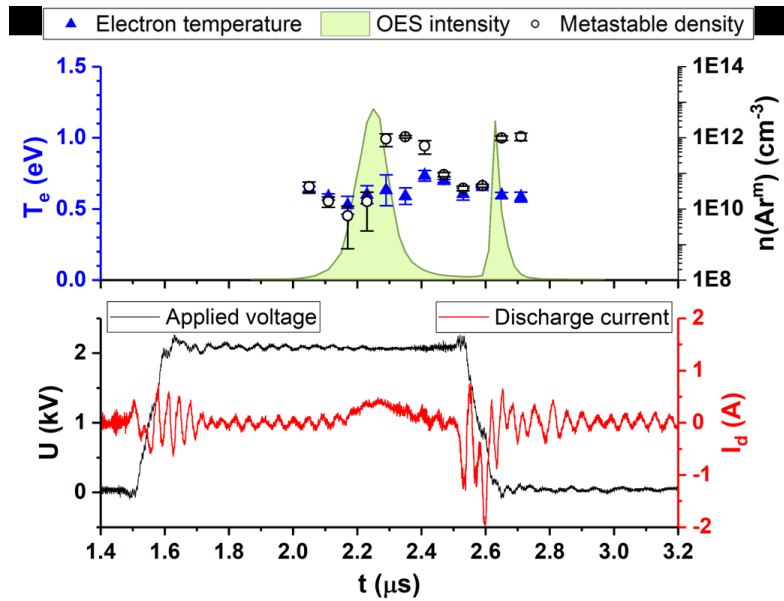


Figure 14. Correlation of the electron temperature (blue triangles) and argon metastable number density (black rounds) with the discharge current peak (red curve) for a square pulse discharge powered by a 2 kV voltage (black curve) at 10 kHz with a 1 % duty cycle using a 2 mm gap. The total intensity gathered by the spectrophotometer is plotted in the background in green.

Coatings properties

Roughness analysis

AFM analyses of the ethyl lactate plasma polymer (EL-PP) coatings obtained in argon-based discharges are presented in Figure 7. When using a 1 mm gap, the only significant difference in roughness was observed at the exit side of the discharge along the gas flow lines. The arithmetic average roughness (R_a) was 0.3 ± 0.1 nm for all positions of the 35 kHz sinus coating. When using the 10 kHz square pulse power supply, the values were also close to 0.3 nm with, however, an important roughness increase at the exit of the discharge to reach a value of 0.8 nm and 1.2 nm for the 50 % DC and 1 % DC, respectively.

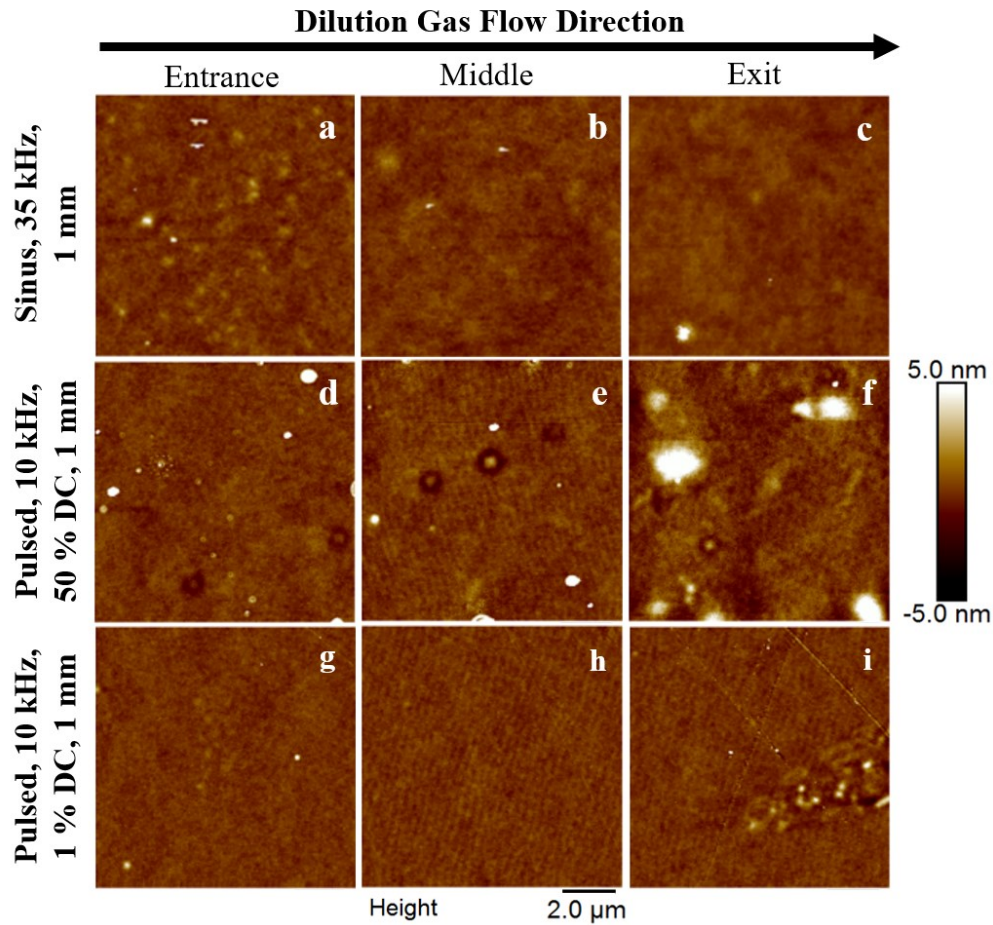


Figure 15. AFM images of plasma polymer coatings obtained at a 1 mm gap, with a 35 kHz sinus excitation mode and a square pulse signal at 10 kHz and duty cycles of 50 % and 1 % depending on the position along the gas flow lines.

If no obvious influence of the duty cycle was noticed on the roughness when using a 1 mm gap (apart at the exit of the plasma zone), more obvious variations were observed when using a 2 mm gap. As can be seen on Figure 16, a rougher surface was obtained when decreasing the duty cycle, with average R_a going from 0.3 ± 0.2 nm for the 50 % DC coating up to 1.2 ± 0.6 nm for the 1 % DC coating. Looking at the AFM images, it is obvious that decreasing the duty cycle led to an increase of powder formation.

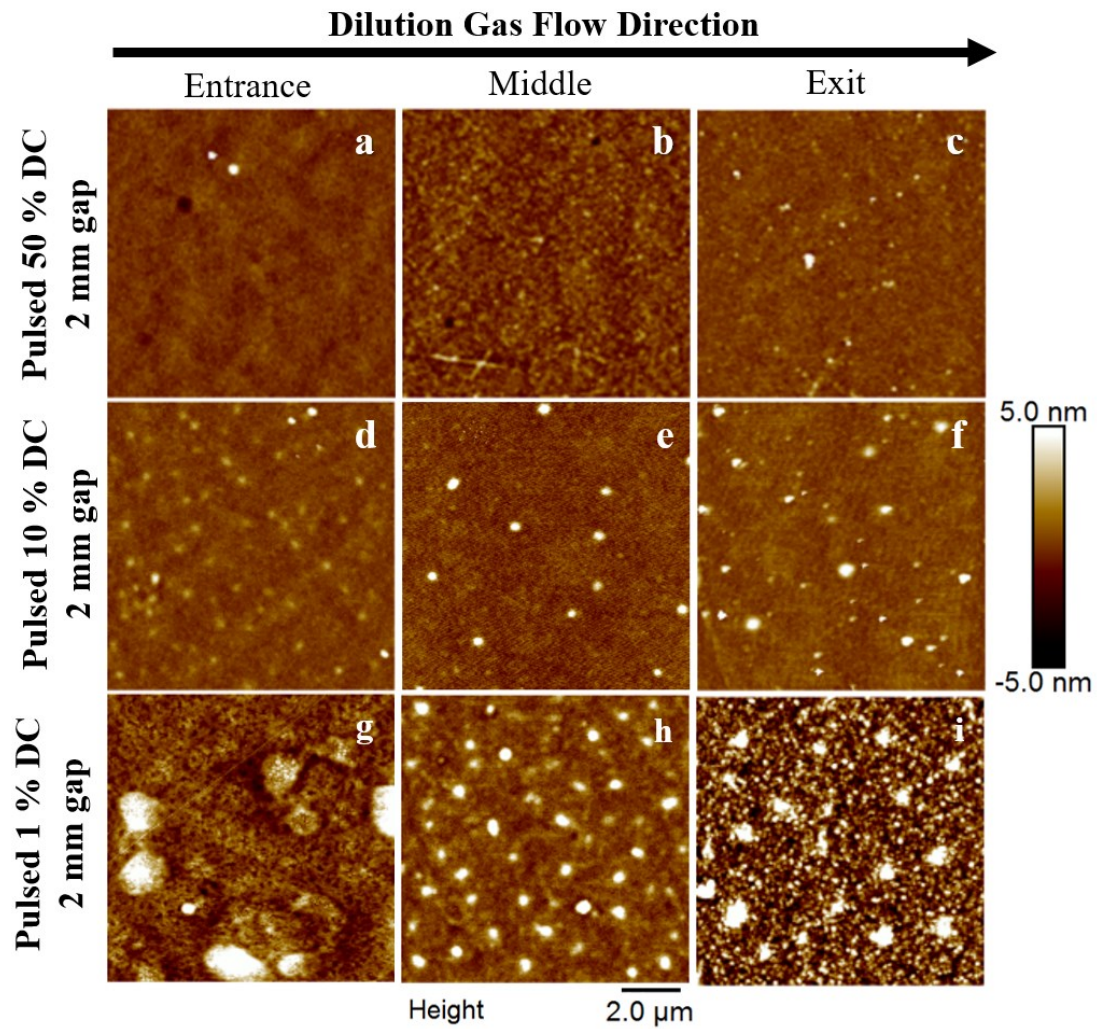


Figure 16. AFM images of coatings obtained at a 2 mm gap, with a square pulse signal at 10 kHz and duty cycles of 1 %, 10 %, and 50 % for many positions along the gas flow lines.

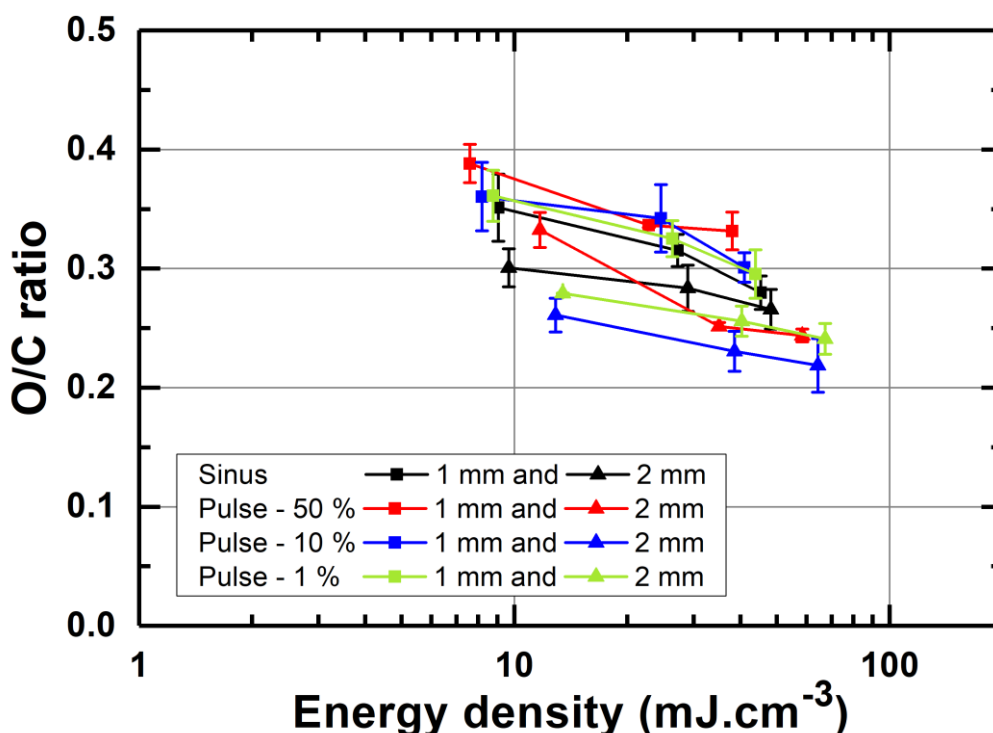


Figure 17. Oxygen-to-carbon ratio obtained from XPS for coatings obtained with either a 35 kHz sinewave or a 10 kHz square pulse power supply as a function of the energy density dissipated in the plasma.

XPS analyses of the different coatings are presented in Figure 17. No obvious difference in composition between the coating obtained using a 35 kHz sinus power supply and the ones achieved using a 10 kHz square pulse power supply, whatever the duty cycle used. For the square pulse power supply, a slight decrease of the oxygen content (relatively to the carbon content) was observed when the gap increased from 1 to 2 mm. However, it is worth mentioning that the energy densities were also slightly higher than the one achieved at 1 mm, since the breakdown voltage at 2 mm was above the voltage initially used at 1 mm. This difference in energy would likely influence the coating deposition towards a more carbonated coating as already described in [24].

The infrared analysis (data not shown) supported these results since no obvious difference was observed between the spectra of the coatings.

Discussion

The first obvious difference observed when using a pulse power supply was the duration of the discharge current peak which, as expected, was much shorter (around 100 ns) compared to a more standard low frequency sinus voltage (a few microseconds). This observation is in agreement with previous studies from several groups, which all reported current peaks of about 100 ns.[4], [6], [5] More recently, Pan et al. used a 1-D fluid model to study the evolution of the electron and ion number densities along with the net charged particle density collected at the surface of the dielectric in argon and nitrogen atmospheric pressure discharges.[28] For 600 ns pulses of 6 kV at a 1 kHz excitation frequency on a 6 mm gap of argon, the authors reported sharp increase of both electron and ion populations with the rise of the gas gap voltage; this feature was linked to electron impact ionization. They explained the fast discharge peak by the fast increase of the density of charged particles on the dielectric during the discharge current peak, which led to an increase of the dielectric voltage, and consequently to a decrease of the gas voltage until the discharge can no more be sustained.

Identically to the present work, Boscher et al. also observed decreasing oscillations in their current. As a matter of fact, they attributed the measured current response following the voltage rising and falling edges to a discharge peak surrounded by satellite peaks due to the discharge breakdown.[4] However, in the present study, the same oscillations were observed with the discharge off. It can therefore be hypothesized that this response is in fact due to parasitic capacitive coupling from the circuit (enhanced by the fast voltage variation), which is hiding the actual discharge current peak. In this context, our results revealed part of those oscillations can be removed after subtraction of the displacement current component from the total measured current to obtain the corresponding discharge current. In addition, impedance matching could help reduce these oscillations. [5], [6]

The second obvious difference is that, compared to a sinus study in similar conditions, a much stronger current was observed, with maximum current values of 1 to 2 A. This was also reported by Liu and Neiger with a current of 0.2 A (when using 2 kV, air, 50 mbar, 4 mm gap)[5] and by Laroussi et al. with a current of 20 to 30 A (when using 10 kV, helium + 1 % air, atmospheric pressure, 2.5 mm gap)[6].

The last observation to be made about the current is that, by reducing enough the duty cycle, the time off between two discharges becomes so low that it influences the behavior of the second discharge. For the 1 % DC 10 kHz pulse power supply, the shortest theoretical time off (1 % of the half period-duration of the first discharge, cf. Table 2) was 900 ns as compared to 49.9 μ s when using the same frequency at 50 % DC. This corresponds to the calculated time after which the second discharge peak should appear. Instead, this peak appeared only 600 ns after the first one, and with an intensity 1.5 times greater. With voltage pulses of about 500 ns in both Liu's [5] and Laroussi's [6] studies, the second current peaks were also observed earlier than the ones happening after the voltage increase. This could be explained by a lower breakdown voltage for the second discharge due to the presence of residual charged species from the previous discharge in the gas gap and/or at the surface of the dielectric.[6] Lu et al. also reported a significant influence of the pulse width on the discharge current, in particular with pulse widths or pulse breaks below 600 ns when using a 1 kHz pulse repetition and a 6 mm gap.[29]

This second peak “anomaly” for 1 % DC is not only observable in current measurement but also in the light emission. Indeed, the concentration of emitting Ar species increased much faster compared to the one occurring during the first peak. Of note, the Ar 2p₂ level seems to be the only one to reach approximately the same population as during the first discharge.

By comparing the measured and calculated line emission intensities using a C-R model, these spectra were converted into variations of the electron temperature and argon metastable number density. The maximum population of argon metastable atoms during the discharge ranged between 10¹¹ cm⁻³ for the low frequency sinus voltage power supply and 10¹³ cm⁻³ for the pulse power supply. These values are in agreement with the 10¹¹ to 10¹³ cm⁻³ values reported by Massines et al. in argon-ammonia discharges over a wide range of frequencies, and thus of discharge regimes.[30] In addition, the maximum observed current density were around 2 mA.cm⁻² for the low frequency sinus discharge and went up to 100 mA.cm⁻² for the discharges obtained with the pulsed power supply. According to the maximum current densities reviewed by Massines et al. for the different regimes observed in atmospheric discharges, this indicates a transition from a glow discharge to a glow-like discharge regime described by Starostin et al.[30], [31] This would also be in concordance with the shorter discharge duration and higher currents observed.

The mean electron temperature was around 0.3 eV for a 35 kHz sinus power supply but went up to 0.7 for a 10 kHz pulse signal. The higher T_e values observed in pulse discharge could be attributed to many factors, including higher reduced electric fields or a change in the ionisation kinetics. These T_e values are slightly lower than those usually reported for low frequency and pulse DBD (between 0.8 and 8 eV), although a radiofrequency DBD can go down as low as 0.5 eV.[30], [31] In argon-based discharges at atmospheric pressure, T_e values are usually around 1 eV. For instance, the electron temperature was estimated to 1.3 eV in pulse radiofrequency argon discharges operated in a glow mode.[9] Similarly, Zhu et al. reported electron temperatures between 0.8 and 1.6 eV in argon microdischarges sustained by microwave electromagnetic fields.[32] Sarani et al. used a line ratio technique to estimate an electron temperature of 0.97 eV in an argon plasma jet.[33] Interestingly, they noticed that adding water vapor to the feed gas led to a sharp decrease of T_e (down to 0.2 eV).

The slightly lower T_e values observed with the negative discharge peak (0.6 eV) compared to the positive peak (0.7 eV) when using a 1 % DC were also observed by Tao et al. who estimated the electron temperature of a nanosecond-pulsed DBD in air at 5.1 eV during the first peak and at 3.8 eV during the second one when applying 35 kV voltage pulses. [21]

Since T_e and n(Ar^m) remained fairly constant for the sinus power supply, one concludes that it is mostly the electron density (linked to the discharge current) that varies during the discharge ignition and extinction. On the other hand, for the pulse voltage with 50% DC, all parameters (n_e, T_e, and n(Ar^m)) seem to vary during the discharge evolution. While higher electron temperatures can be observed early in the discharge cycle, these values decreased when the electron density and thus the number density of argon metastable increased. Overall, in these

conditions, T_e and $n(\text{Ar}^m)$ thus vary by compensating one another. A similar behavior was reported previously for helium DBDs [11], [34] and argon-ammonia discharges [35][12].

For the pulse voltage with 1 % DC, two behaviors were observed depending on the discharge peak analyzed. While the positive peak showed a synchronized increase of both T_e and $n(\text{Ar}^m)$ immediately after the discharge current, the second peak revealed the reverse trend for T_e with again a rise for $n(\text{Ar}^m)$. The behavior for the second peak being closer to the one described above for 50 % DC (and thus smaller off times between each discharge peaks), one concludes that the difference could be linked to the memory effect between the first positive and the second negative discharge peak and its absence between the second negative and the first positive discharge peak.[36] For example, metastable helium atoms are typically characterized by lifetimes of a few milliseconds under atmospheric-pressure conditions [37] such that their creation in a DBD can facilitate the development of subsequent discharges by lowering the breakdown voltage. For metastable argon atoms at atmospheric pressure, assuming that these species are mostly lost through the formation of excited dimers (singlet and triplet) $\text{Ar}^m + \text{Ar} + \text{Ar} = \text{Ar}_2^* + \text{Ar}$, their pressure-dependent lifetime decreases to $0.19 \mu\text{s}$ when we consider the law given by Colli: $\tau_A = 1/(9 \cdot p^2)$ (where p is the pressure in mmHg),[38] or $0.24 \mu\text{s}$ according to Fig. 8 from [39]. This means that these species would barely be present for the second discharge peak, which happened 0.5 to $0.6 \mu\text{s}$ after the first one at 1% DC (cf. Table 1). However, the metastable triplet dimers triplet $\text{Ar}_2(3^*)$ also represents a significant energy reservoir in argon-based discharges at high pressure. In particular, these species were reported to have a pressure-independent lifetime of about $3 \mu\text{s}$. [38], [40], [41] This means that $\text{Ar}_2(3^*)$ species are likely to play an important role in the formation dynamics of argon-based DBDs. In particular, as discussed in [42], these species could be involved in the formation dynamics of charged species either by Penning ionization or by electron-impact ionization with very low-energy electrons. In both cases, this would imply much lower T_e values than in plasmas relying on electron-impact ionization on ground and metastable argon atoms. This is in very good agreement with our experiments for both sinus and pulse voltage waveforms. The contribution of residual $\text{Ar}_2(3^*)$ species at 1 % DC is further supported by the fact that no difference between the first positive and second negative discharge peaks was observed at 10 % DC, which corresponds to a $9.9 \mu\text{s}$ time off between two similar discharges. This confirms that the metastable $\text{Ar}_2(3^*)$ species helping in the development of the second negative discharge at 1 % DC were mostly gone before the development of the subsequent first positive discharge for which the time off was much larger than $10 \mu\text{s}$.

On a coating point of view, the use of a pulse power supply did not have a strong influence on the layer topography or chemistry. Even at lower duty cycle, no major influence on the coating chemistry was observed. However, the changes observed on the discharge when decreasing the duty cycle were translated in the topography of the coatings deposited, especially at larger gaps. In particular, the powder at low duty cycles could be explained by the increase of energy locally available right after the second and larger current peak. In addition, this powder formation demonstrated the absence of polymerization (in a chemical sense) of the ethyl lactate molecule, but rather the agglomeration of reactive species. Other

studies made with polymerizable precursors such as acrylates showed that longer time off could induce radical polymerization and hence smoother coatings.[2]–[4] This was not observed in this study since the chemical structure of ethyl lactate cannot enable conventional polymerization. Instead, it is likely that the main deposition was happening during the “on” time of the discharge, which would be mainly influenced by the energy density available inside the discharge as presented in a previous paper.[24] Discharges with regular activation times should then be considered for smooth ethyl lactate coatings.

The strong influence of the gap increase observed on the topography and on the current density can be explained by a higher breakdown voltage leading to a delayed first discharge peak (appearance 200 ns later at 2 mm compared to 1 mm). By delaying the first current peak, the time between both discharges decreased, which means that even more metastable species were still present in the gas, hence enabling a stronger second discharge. This is supported by the fact that in the case of a 10 kHz, 1 % DC with a 2 mm gap, the emission from the discharge never became null in between both discharges.

Conclusion

The aim of this study was to compare the influence of a square pulse voltage on the electron temperature, argon metastable number density, and current shape of an argon-ethyl lactate discharge with the one of a more traditional sinewave voltage. This was correlated with physicochemical properties of the ethyl lactate plasma-deposited coatings.

The use of a square pulse voltage power supply enabled to strongly shorten the discharge duration while increasing the maximum intensity of the current peak. Higher electron temperatures than the low frequency sinus power supply studied along with noticeable variations in the number densities of argon metastable species were also reported. In addition, the duty cycle was found to have a major influence on the discharge behavior. More specifically, when lowering the time between the first and negative discharge peak (or equivalently when increasing the off time between the negative discharge peak and the subsequent positive discharge peak), differences were observed in the time evolution of T_e and $n(\text{Ar}^m)$ between the first and second discharge peaks. This was linked to a loss of the so-called memory effect involving long lifetime Ar_2 triplet dimers at longer off times between two subsequent discharges.

However, this variation in the discharge properties as a function of the duty cycle did not influence significantly the chemistry of the deposited coatings but did have an influence on their topography. The amount of powder found on the ethyl lactate-based coatings kept increasing when decreasing the time between the first positive and the second negative discharges. This was attributed to the absence of polymerization of ethyl lactate since it is not a conventional polymerizable molecule. Instead, all activated ethyl lactate-based species likely formed clusters in the gas phase and at the surface and ended up as powder on the layer. Further studies using polymerizable precursors could be of interest to compare the influence of a radical polymerization on the discharge physics.

Acknowledgements: The authors acknowledge the Conseil franco-québécois de coopération universitaire and the National Science and Engineering Research Council (NSERC) for their financial support. The authors would also like to thank Simon Dap from Université Paul Sabatier and Antoine Durocher-Jean from Université de Montréal for helpful discussions.

Keywords: dielectric barrier discharge (DBD), electron temperature, argon metastable, time-resolved optical emission spectroscopy, pulsed discharge, ethyl lactate

- [1] Y. J. Wu, R. B. Timmons, J. S. Jen, et F. E. Molock, « Non-fouling surfaces produced by gas phase pulsed plasma polymerization of an ultra low molecular weight ethylene oxide containing monomer », *Colloids Surf. B Biointerfaces*, vol. 18, n° 3–4, p. 235-248, 2000.
- [2] A. Manakhov, M. Moreno-Couranjou, N. D. Boscher, V. Rogé, P. Choquet, et J.-J. Pireaux, « Atmospheric Pressure Pulsed Plasma Copolymerisation of Maleic Anhydride and Vinyltrimethoxysilane: Influence of Electrical Parameters on Chemistry, Morphology and Deposition Rate of the Coatings », *Plasma Process. Polym.*, vol. 2012, n° 9, p. 435-445, 2012.
- [3] F. Hilt, D. Duday, N. Gherardi, G. Frache, J. Didierjean, et P. Choquet, « Plasma polymerisation of an allyl organophosphate monomer by atmospheric pressure pulsed-PECVD: insights into the growth mechanisms », *RSC Adv.*, vol. 5, n° 6, p. 4277-4285, déc. 2014.
- [4] N. D. Boscher, F. Hilt, D. Duday, G. Frache, T. Fouquet, et P. Choquet, « Atmospheric Pressure Plasma Initiated Chemical Vapor Deposition Using Ultra-Short Square Pulse Dielectric Barrier Discharge », *Plasma Process. Polym.*, vol. 12, n° 1, p. 66-74, janv. 2015.
- [5] S. Liu et M. Neiger, « Electrical modelling of homogeneous dielectric barrier discharges under an arbitrary excitation voltage », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 36, n° 24, p. 3144, 2003.
- [6] M. Laroussi, X. Lu, V. Kolobov, et R. Arslanbekov, « Power consideration in the pulsed dielectric barrier discharge at atmospheric pressure », *J. Appl. Phys.*, vol. 96, n° 5, p. 3028-3030, sept. 2004.
- [7] S. Liu et M. Neiger, « Excitation of dielectric barrier discharges by unipolar submicrosecond square pulses », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 34, n° 11, p. 1632, 2001.
- [8] J. L. Walsh, J. J. Shi, et M. G. Kong, « Contrasting characteristics of pulsed and sinusoidal cold atmospheric plasma jets », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, n° 17, p. 171501, avr. 2006.
- [9] N. Balcon, A. Aanesland, et R. Boswell, « Pulsed RF discharges, glow and filamentary mode at atmospheric pressure in argon », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 16, n° 2, p. 217, 2007.
- [10] P. M. Moisan et D. J. Pelletier, « The Plasma State: Definition and Orders of Magnitude of Principal Quantities », in *Physics of Collisional Plasmas*, Springer Netherlands, 2012, p. 1-100.

- [11] R. K. Gangwar *et al.*, « Determination of the electron temperature in plane-to-plane He dielectric barrier discharges at atmospheric pressure », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 25, n° 015011, p. 1-9, 2016.
- [12] M. Laurent *et al.*, « Characterization of argon dielectric barrier discharges applied to ethyl lactate plasma polymerization », *J. Phys. Appl. Phys.*, 2017.
- [13] A. Yanguas-Gil, J. Cotrino, et A. R. González-Elipe, « Measuring the electron temperature by optical emission spectroscopy in two temperature plasmas at atmospheric pressure: A critical approach », *J. Appl. Phys.*, vol. 99, n° 3, p. 033104, févr. 2006.
- [14] X.-M. Zhu et Y.-K. Pu, « A simple collisional–radiative model for low-temperature argon discharges with pressure ranging from 1 Pa to atmospheric pressure: kinetics of Paschen 1s and 2p levels », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 43, n° 1, p. 015204, 2010.
- [15] A. Bogaerts, R. Gijbels, et J. Vlcek, « Collisional-radiative model for an argon glow discharge », *J. Appl. Phys.*, vol. 84, n° 1, p. 121-136, juill. 1998.
- [16] K. Kano, M. Suzuki, et H. Akatsuka, « Spectroscopic measurement of electron temperature and density in argon plasmas based on collisional-radiative model », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 9, n° 3, p. 314, 2000.
- [17] X.-M. Zhu et Y.-K. Pu, « Optical emission spectroscopy in low-temperature plasmas containing argon and nitrogen: determination of the electron temperature and density by the line-ratio method », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 43, n° 40, p. 403001, oct. 2010.
- [18] X. M. Zhu, Y. K. Pu, N. Balcon, et R. Boswell, « Measurement of the electron density in atmospheric-pressure low-temperature argon discharges by line-ratio method of optical emission spectroscopy », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 42, n° 14, p. 142003, 2009.
- [19] E. Panousis *et al.*, « Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharges Under Unipolar and Bipolar HV Excitation in View of Chemical Reactivity in Afterglow Conditions », *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 37, n° 6, p. 1004-1015, juin 2009.
- [20] E. Panousis, A. Ricard, J.-F. Loiseau, F. Clément, et B. Held, « Estimation of densities of active species in an atmospheric pressure N₂ DBD flowing afterglow using optical emission spectroscopy and analytical calculations », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 42, n° 20, p. 205201, 2009.
- [21] S. Tao, L. Kaihua, Z. Cheng, Y. Ping, Z. Shichang, et P. Ruzheng, « Experimental study on repetitive unipolar nanosecond-pulse dielectric barrier discharge in air at atmospheric pressure », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 41, n° 21, p. 215203, 2008.
- [22] J. L. Walsh, F. Iza, et M. G. Kong, « Characterisation of a 3 nanosecond pulsed atmospheric pressure argon microplasma », *Eur. Phys. J. D*, vol. 60, n° 3, p. 523-530, déc. 2010.
- [23] S. Ligoit *et al.*, « Experimental Study of the Plasma Polymerization of Ethyl Lactate », *Plasma Process. Polym.*, vol. 10, n° 11, p. 999-1009, 2013.
- [24] M. Laurent, J. Koehler, G. Sabbatier, C. A. Hoesli, N. Gherardi, et G. Laroche, « Atmospheric Pressure Plasma Polymer of Ethyl Lactate: In Vitro Degradation

- and Cell Viability Studies », *Plasma Process. Polym.*, vol. 13, n° 7, p. 711-721, juill. 2016.
- [25] B. Nisol, S. Watson, S. Lerouge, et M. R. Wertheimer, « Energetics of reactions in a dielectric barrier discharge with argon carrier gas: IV ethyl lactate », *Plasma Process. Polym.*, vol. 13, n° 10, p. 965-969, oct. 2016.
- [26] E. Desjardins *et al.*, « Time-resolved study of the electron temperature and number density of argon metastable atoms in argon-based dielectric barrier discharges », in *23rd International Symposium on Plasma Chemistry*, Montréal, 2017.
- [27] A. V. Pipa, T. Hoder, J. Koskulics, M. Schmidt, et R. Brandenburg, « Experimental determination of dielectric barrier discharge capacitance », *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 83, n° 7, p. 075111, juill. 2012.
- [28] J. Pan, Z. Tan, X. Wang, L. Nie, C. Sha, et X. Chen, « Comparative Study of Pulsed Dielectric Barrier Discharges in Argon and Nitrogen at Atmospheric Pressure », *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 43, n° 2, p. 557-566, févr. 2015.
- [29] X. Lu *et al.*, « Effect of Nano- to Millisecond Pulse on Dielectric Barrier Discharges », *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 37, n° 5, p. 647-652, mai 2009.
- [30] F. Massines, C. Sarra-Bournet, F. Fanelli, N. Naudé, et N. Gherardi, « Atmospheric Pressure Low Temperature Direct Plasma Technology: Status and Challenges for Thin Film Deposition », *Plasma Process. Polym.*, vol. 9, n° 11-12, p. 1041-1073, 2012.
- [31] C. Tendero, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmaison, et P. Leprince, « Atmospheric pressure plasmas: A review », *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 61, n° 1, p. 2-30, 2006.
- [32] X.-M. Zhu, W.-C. Chen, et Y.-K. Pu, « Gas temperature, electron density and electron temperature measurement in a microwave excited microplasma », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 41, n° 10, p. 105212, 2008.
- [33] A. Sarani, A. Y. Nikiforov, et C. Leys, « Atmospheric pressure plasma jet in Ar and Ar/H₂O mixtures: Optical emission spectroscopy and temperature measurements », *Phys. Plasmas*, vol. 17, n° 6, p. 063504, juin 2010.
- [34] O. Levasseur, R. Kumar Gangwar, J. Profili, N. Naudé, N. Gherardi, et L. Stafford, « Influence of substrate outgassing on the plasma properties during wood treatment in He dielectric barrier discharges at atmospheric pressure », *Plasma Process. Polym.*, vol. 14, n° 8, p. 1-7, 2017.
- [35] E. Desjardins *et al.*, « Time-resolved study of the electron temperature and number density of argon metastable atoms in argon-based dielectric barrier discharges », *Submitt. Plasma Sources Sci. Technol.*
- [36] R. Bazinette, R. Subileau, J. Paillol, et F. Massines, « Identification of the different diffuse dielectric barrier discharges obtained between 50kHz to 9MHz in Ar/NH₃ at atmospheric pressure », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 23, n° 035008, p. 1-9, 2014.
- [37] A. V. Phelps et J. P. Molnar, « Lifetimes of Metastable States of Noble Gases », *Phys. Rev.*, vol. 89, n° 6, p. 1202-1208, mars 1953.
- [38] L. Colli, « Ultraviolet Photons in the Decay of Metastable Argon Atoms », *Phys. Rev.*, vol. 95, n° 4, p. 892-894, août 1954.

- [39] H. Ninomiya et K. Nakamura, « Ar₂* excimer emission from a pulsed electric discharge in pure Ar gas », *Opt. Commun.*, vol. 134, n° 1, p. 521-528, janv. 1997.
- [40] J. W. Keto, R. E. Gleason, et G. K. Walters, « Production Mechanisms and Radiative Lifetimes of Argon and Xenon Molecules Emitting in the Ultraviolet », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 33, n° 23, p. 1365-1368, déc. 1974.
- [41] S. Neeser, T. Kunz, et H. Langhoff, « A kinetic model for the formation of Ar₂ excimers », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 30, n° 10, p. 1489, 1997.
- [42] S. K. Lam, C.-E. Zheng, D. Lo, A. Dem'yanov, et A. P. Napartovich, « Kinetics of Ar * 2 in high-pressure pure argon », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 33, n° 3, p. 242, 2000.