



Université de Montréal

**Étude spectroscopique et électrique de décharges  
contrôlées par barrières diélectriques en régime multi-pics**

par Vincent Pellerin Boudriau

Département de Physique  
Faculté des Arts et Sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures et postdoctorales  
en vue de l'obtention du grade de M.Sc. en Physique

Août 2018

© Vincent Pellerin-Boudriau, 2018

## Résumé

L'objectif de ce mémoire de maîtrise est de caractériser une Décharge à Barrière Diélectrique (DBD) à la pression atmosphérique en gaz d'hélium dans un régime homogène, mais présentant un caractère multi-pics, c'est-à-dire qui manifeste plus d'un pic de courant par demi-cycle de la tension appliquée. L'intention ici est de mettre en lumière non seulement différents paramètres fondamentaux de ces décharge (température, densité d'atomes métastables, etc.), mais aussi leur évolution spatio-temporelle. Dans ce contexte, nous avons réalisé des mesures électriques et spectroscopiques de DBD comprenant un ou plusieurs pics de courant de décharge en incorporant une ou plusieurs impuretés dans le gaz vecteur (argon, oxygène diatomique et/ou hexaméthylsiloxane). En ayant recours à des mesures des populations des niveaux  $n=2$  et  $n=3$  par spectroscopie optique d'émission et d'absorption couplées aux prédictions d'un modèle collisionnel-radiatif, nous avons pu montrer que l'incorporation d'impuretés dans l'hélium joue un rôle crucial dans l'émergence des multi-pics. De plus, elle a tendance à faire apparaître des pics de températures électroniques entre les décharges au fil d'un demi-cycle, tout en désexcitant de manière collisionnelle les métastables d'hélium. La signature spectroscopique des métastables devient néanmoins rapidement négligeable au fur et à mesure que l'impureté est rajoutée.

L'étude s'est étendue par la suite à des conditions de décharges pertinentes pour le dépôt de couches minces, c'est-à-dire en présence d'oxygène et de précurseur organosilicié. Dans ces conditions de plasmas réactifs, il s'est avéré impossible de faire de l'imagerie spatio-temporelle et de mesurer les métastables. Nous avons donc étudié la décharge en moyennant sur un demi-cycle de la tension appliquée et sur tout l'espace inter-électrodes. La tendance de la température électronique moyenne est à la hausse lors de l'augmentation de la concentration d'impuretés dans le plasma d'hélium. La même tendance a été observée dans les mesures électriques pour la puissance absorbée ou dissipée en moyenne par électron, en excellent accord avec les prédictions de l'équation de transport de l'énergie des électrons.

**Mots-clés :** DBD, pression atmosphérique, multi-pics, spectroscopie optique d'émission et d'absorption, modèle collisionnel-radiatif, densité et température électronique, densité de métastables

# Abstract

The purpose of this master thesis is to characterize a Dielectric Barrier Discharge (DBD) at atmospheric pressure in helium in homogeneous regime, but with multi-peaks, which means that it exhibits more than one discharge current peak per half-cycle of the applied tension. The intention here is to shed some light not only over fundamental parameters (temperature, metastable density, etc.), but also their respective space and time evolution. In that line of thought, electrical and spectroscopic measurements of these discharges with one or more discharge current was done, with impurities mixed in the main gas (namely argon, diatomic oxygen and/or hexamethyldisiloxane). With the help of measurements of populations of  $n=2$  and  $n=3$  levels in optical emission and absorption spectroscopy, coupled with a collisional-radiative model, we were able to show that the incorporation of impurities play a crucial role in the emergence of multi-peaks. Moreover, that incorporation has the effect of making the electron temperature spike in between discharges through a half cycle, as well as quenching the helium metastables. The metastable spectroscopic signature is rapidly decreasing and becomes negligible as the impurity is added.

The study extended thereafter to conditions useful to thin film depositions, that is to say in presence of oxygen and an organosilicated precursor. In these conditions of reactive plasmas, it was impossible to take any spatio-temporal imaging and to measure metastables densities. We therefore studied the discharges in terms of space and time averaged measurements for a half-cycle of the applied voltage. The trend of the mean electronic temperature is going up while the concentration of impurities is increasing in the helium plasma. The same trend is observed in the absorbed and dissipated power by electron, which is predicted by the transport equation of the electron's energy.

**Keywords** : DBD, atmospheric pressure, multi-peaks, optical emission and absorption spectroscopy, Collisionnal-radiative model, electronic temperature and density, metastable density.

# Table des matières

Résumé.....	i
Abstract.....	ii
Table des matières.....	iii
Liste des tableaux.....	v
Liste des figures.....	vi
Liste des sigles.....	ix
Liste des symboles.....	x
Remerciements.....	xiii
Introduction.....	14
Chapitre 1. Principes et diagnostics des décharges contrôlées par barrières diélectriques et revue de la littérature scientifique.....	18
1.1 Introduction.....	18
1.2. Claquage et régime de décharges.....	21
1.1.1 Rappel sur le claquage.....	21
1.1.2 Zones et régimes dans les décharges en courant continu.....	22
1.2.3 Zones et régimes en présence d'un champ électrique oscillant.....	24
1.3 Physique et diagnostics des DBD.....	29
1.3.1 Diagnostics électriques des DBD.....	29
1.3.2 Diagnostics optiques des DBD.....	35
1.3.3 Modèle collisionnel-radiatif (CR) du plasma d'hélium.....	40
1.4 Défis scientifiques et technologiques.....	44
Chapitre 2. Mesures électriques et spectroscopiques dans les DBD d'hélium en régime multiple.....	49
2.1 Introduction.....	49
2.2 Emission and absorption diagnostics of a homogeneous dielectric barrier discharges with multiple current peaks in helium at atmospheric pressure.....	50
Chapitre 3. Mesures électriques et spectroscopiques dans les DBD d'hélium en présence d'impuretés.....	60
3.1 Introduction.....	60

3.2 Montage expérimental .....	61
3.3 Régime multi-pics dans les plasmas réactifs .....	65
3.4 Étude paramétrique en fonction de la concentration de HMDSO .....	68
3.5 Étude paramétrique en fonction de la concentration d'oxygène.....	75
Conclusions et perspectives .....	80
Bibliographie.....	83

## Liste des tableaux

Tableau I. Tableau comparatif de décharges typiques de Townsend (APTD-TDBD) et luminecente (APGD-GDBD) [26].....	34
--	----

## Liste des figures

Figure 1 : Différentes configurations possibles de cellules de décharges [9].....	19
Figure 2: (a) photographie d'une décharge filamentaire, (b) photographie d'une décharge homogène, (c) courant et voltage en fonction du temps pour une décharge filamentaire et (d) courant et voltage en fonction du temps pour une décharge homogène. Tiré de [13].....	20
Figure 3 : Variation de la tension de claquage en fonction du produit pression-distance (pd). Figure tirée de la référence [19].....	22
Figure 4 : Caractéristique courant-tension d'une décharge en courant continu, graphique tiré de [20].....	23
Figure 5 : Représentation schématique des différentes zones dans une décharge en courant continu (a) et graphique représentant l'évolution spatiale du champ électrique dans une décharge en courant continu (b). Images tirées de [23] .....	24
Figure 6 : Photographies et intensité lumineuse en fonction de la distance de la cathode. Les lettres a) à f) sont prises à -460, -260, -140, -60, 0 et 80 ns de l'instant maximal du pics de courant. Issus de [25]. .....	25
Figure 7 : Champs électriques dans l'espace inter-électrodes pour une DBD d'hélium pour cinq instants différents. Issu de [17] .....	26
Figure 8 : Caractéristiques courant-tension de DBD ; à gauche, pour des mélanges de gaz rare et à droite pour des gaz diatomiques et moléculaires. Graphiques issus de [26].....	27
Figure 9 : Courant de décharge et voltage au gaz ainsi que photographies de décharges au maximum du courant pour une décharge homogène dans l'hélium (a) et dans l'azote (b). Image tirée de [24] .....	29
Figure 10 : Mesures de courants (rouge) et de tensions (noir) de la DBD en haut de figure et résultats des traitements de ces mesures (courant de conduction et tension au gaz) en bas de figure. Le côté gauche (a et c) représente les caractéristiques I-V d'une décharge d'hélium, la droite (b et d) en azote. Graphiques tiré de [33] .....	30
Figure 11 : Schéma du circuit équivalent d'une cellule de DBD. La section en rouge existe en mode décharge seulement [9] .....	31



Figure 12: (Gauche) Exemple de spectre d'émission optique d'une DBD dans N<sub>2</sub> ouvert à l'air ambiant (Droite) Diagramme d'énergie des niveaux électroniques du N<sub>2</sub> et du N<sub>2</sub><sup>+</sup>. Tirés de [35] ..... 36

Figure 13 : Structure rotationnelle de la molécule de N<sub>2</sub> observée et simulée à une température de 322 K (a) et distribution vibrationnelle de la séquence v''-v'=3 du N<sub>2</sub> associée à une température vibrationnelle de 1920 K (b). Graphiques issus de [35]. ..... 37

Figure 14 : (Gauche) Spectre d'émission optique d'une DBD en hélium en présence de substrats de bois. On note que l'émission des impuretés dans l'ultraviolet diminue avec le temps de traitement dû aux effets de dégazage de l'échantillon de bois. Tiré de [4]. (Droite) Niveaux d'énergie de l'hélium. Tiré de [37]. ..... 39

Figure 15 Température des électrons dans les DBD d'hélium obtenue par spectroscopie optique d'émission en supposant une excitation directe (points pleins) et par étapes (points ouverts). Graphique tiré de [8] ..... 43

Figure 16 : Exemple de régime multi-pics dans les DBD d'hélium. Graphique tiré de [39] ... 44

Figure 17 Graphique du voltage en fonction du courant. En pointillés se trouve la tension au gaz en fonction du courant de décharge et en ligne pleine se trouve la tension dans la chute cathodique en fonction du courant de conduction. Modélisé à une fréquence de 7 kHz et 3,8 kV pic-à-pic de voltage appliqué. Graphique issu de [39]. ..... 46

Figure 18 : Schéma du porte-électrodes (a) et d'une électrode d'argent peinte sur une plaque d'alumine (b). Ce montage est situé dans une enceinte fermée dans laquelle la pression est voisine de la pression atmosphérique. Images schématiques issues de [47]. ..... 62

Figure 19 : Schéma de l'évaporateur chargé de mélanger les impuretés liquides au gaz vecteur. Schéma fourni par le fabricant [48]. ..... 63

Figure 20 : Courant de décharge en fonction du temps pour un demi-cycle de tension appliquée. Les tensions appliquées sont de 1,3 kV (a) et de 2,5 kV (b)..... 66

Figure 21 : Courant de décharge en fonction du temps pour un demi-cycle de décharge. Les concentrations de précurseurs sont de 80 ppm (a) et de 160 ppm (b)..... 66

Figure 22 : Courant de décharge en fonction du temps pour un demi-cycle de décharge. Les concentrations d'oxygènes sont de 1,33‰ (a) et 5,33‰ (b). ..... 67

Figure 23 : Courant de décharge en fonction du temps pour un demi-cycle de décharge en présence de 80 ppm de HMDSO. Les concentrations d'oxygène sont de 1,33 ‰ (a) et de 5,33 ‰ (b).....	68
Figure 24 : Densité de puissance absorbée (noir) et courant intégré (rouge) en fonction de la concentration en HMDSO. Les données ont été obtenues pour une tension appliquée constante (2,5 kV pic-à-pic).....	69
Figure 25 : Exemple de spectre d'émission optique dans l'hélium pur, dans l'hélium avec HMDSO, dans l'hélium avec HMDSO et O <sub>2</sub> , ainsi que dans l'hélium avec O <sub>2</sub> . ....	70
Figure 26 : Intensités de raies normalisées par rapport à une décharge d'hélium pur en fonction de la concentration en précurseur organosilicié. La raie de 706,5 nm (bleue) provient de l'hélium, celle de 777 nm (noir) de l'oxygène et celle de 750,1 nm de l'argon.....	72
Figure 27 : Rapport des raies d'états singulets (rouge) et d'états triplets (noir) en fonction de la concentration. Les raies provenant de singulets sont à 667,8 nm et 728,1 nm et celles des triplets à 587,5 et 706,5 nm.....	73
Figure 28 : Température électronique (carrés rouges) et puissance absorbée ou dissipée par électron (triangles magenta) en fonction de la concentration de précurseur. Des ajustements de courbes linéaires correspondants sont présents.....	74
Figure 29 : Variation des puissances dissipées (carrés) et des courants intégrés (cercles) en fonction de la concentration d'oxygène en présence de HMDSO (points ouverts) et en absence de HMDSO (points pleins). Les pointillés guident l'œil pour les résultats en absence de HMDSO et les lignes pleines en présence de HMDSO .....	76
Figure 30 : Variation de l'intensité d'émission normalisée en fonction de la concentration en oxygène pour les raies de 706,5 nm (He, carrés), 777 nm (O, cercles) et 750,1 nm (Ar, triangles), en présence de HMDSO (points ouverts) ou en absence de HMDSO (points fermés). ....	77
Figure 31 : Rapports d'états singulets (cercles) et triplets (carrés) en fonction du débit d'oxygène. En (a) est présenté le cas en plasma d'hélium avec ajout graduel d'oxygène et en (b) le cas d'un plasma d'hélium avec 80 ppm de HMDSO avec ajout graduel d'oxygène.....	78
Figure 32 : Variation de la température électronique (en rouge) et de la puissance dissipée (en magenta) en fonction de l'augmentation de la concentration d'oxygène dans la décharge. En (a) est présenté le cas en plasma d'hélium avec ajout graduel d'oxygène et en (b) le cas d'un plasma d'hélium avec 80 ppm de HMDSO avec ajout graduel d'oxygène. ....	79

## Liste des sigles

CR : Collisionnel-Radiatif

DBD : Décharge contrôlée par Barrière Diélectrique

HMDSO : Hexaméthylsiloxane

I-V : courant-tension

PECVD : *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*

pd : Pression-distance

Q-V : charge-tension

HT : Haute-Tension

ICCD : *Intensified Charge-Coupled Detector*

APTD : *Atmospheric Pressure Townsend Discharge*

GDBD : *Glow Dielectric Barrier Discharge*

## Liste des symboles

$\alpha$  : Premier coefficient de Townsend

$\Delta\nu_D$ : Élargissement Doppler

$\epsilon_0, \epsilon_{\text{rgaz}}$  : Permittivité du vide, permittivité relative du gaz

$\gamma$  : Deuxième coefficient de Townsend

$\nu_0$  : Fréquence d'absorption

$\Sigma$  : Sommation

$\theta$  : Puissance dissipée/absorbée par électron

$A$  : Aire des électrodes

$c$  : Vitesse de la lumière dans le vide

$C_{\text{éq}}$  : Capacité équivalente du système

$C_{\text{ds}}$  : Capacité des diélectriques

$C_{\text{g}}$  : Capacité du gaz

$C_{\text{p}}$  : Capacité parasite

$d$  : distance inter-électrodes

$e$  : Charge électrique

$f_{ij}$  : Force de l'oscillateur

$I_{C_{\text{g}}}$  : Courant circulant dans la capacité gazeuse

$I_d$  : Courant de décharge

$I_g$  : Courant appliqué au gaz

$I_m$  : Courant mesuré aux bornes de la résistance  $R_m$

$I_p$  : Courant parasite

$k_0$  : coefficient d'absorption

$m_e$  : Masse de l'électron

$n_+$  : Densité d'ions positifs

$n_e$  : Densité d'électrons

$P$  : Puissance absorbée ou dissipée par les particules chargées

$R_g$  : Résistance de la phase plasma

$R_m$  : Résistance pour mesure de courant

$R_p$  : Résistance parasite

$T$  : Période de la tension appliquée

$T_e$  : Température électronique

$T_i$  : Température ionique

$T_n$  : Température des neutres

$V_a$  : Tension appliquée au système

$V_{ds}$  : Tension aux diélectriques

$V_g$  : Tension appliquée au gaz

*À toi Henriette, qui nous a quitté trop tôt. À vous, mes Pellerin-Boudriau préférés.*

*À toi Luc, qui a rendu l'Aventure possible.*

## Remerciements

Un travail d'envergure tel une maîtrise n'est pas une entreprise évidente. Plusieurs s'attèlent à la tâche dans une certaine solitude. Dans mon cas, le poids que représente ce projet ne m'était pas aussi évident à porter. Par chance, je fus bien entouré, d'abord par un directeur de recherche sans égal. Le professeur L. Stafford m'a permis de me dépasser sur tous les plans, et j'en demeurerai reconnaissant éternellement. Sa patience et son dévouement envers ses étudiants méritent des louanges. Je me considère privilégié que tu m'aies choisi comme étudiant.

Le support continu de mes parents et mes frères m'a permis, dans les deux dernières années, de me relever dans les moments les plus difficiles, tant au sens propre qu'au sens figuré. Mes parents, vous qui m'avez épaulé et fait confiance quant à mes choix d'études, j'espère que vous êtes fiers de ce que j'ai pu accomplir grâce à cet appui inconditionnel que vous m'avez manifesté. Ça n'a pas été facile pour vous non plus de me voir dans mes moments les plus laborieux. Vous deux, avec mes deux frères, êtes ma richesse la plus inestimable. Merci.

Que ce soit le petit groupe de monocyclistes, les confrères et consœurs en physique ou bien les collègues de travail, en passant par Montmorency et Seattle, mes amis, vous m'avez tellement aidé inconsciemment! Que ce soit pour un film, des jeux ou bien simplement me créer une nouvelle passion (merci Mathieu), vous avez été parfait pour m'aider à me décroûtrer, me défouler et me faire rire quand j'en avais besoin. Pour ces multiples moments qui m'ont aidé à retourner en force au labo, je vous remercie. Merci Mireille pour ta patience, j'aurai la même quand ton tour viendra.

À ce groupe de recherche, avec qui j'ai partagé mon quotidien deux années sur quatre, je vous remercie. Toujours ouvert à la discussion, ce groupe gagne à vous avoir, Antoine, Olivier, Leron, Germain, Pierre, Édouard, Grand Vincent, Danielle et j'en passe.

À vous deux qui ont su avoir la patience, qui ont été en mesure de me motiver à donner le coup de grâce, malgré les découragements fréquents des mois de juin et juillet, ainsi que les fièvres occasionnelles. Vous êtes incroyables Jean-Sébastien et Pierre-Gabriel.

Finalement, merci à vous membres du jury d'avoir accepté de prendre ces heures pour lire mon mémoire, fruit de quatre années pleines de rebondissements.

## Introduction

Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD, de l'anglais *plasma-enhanced chemical vapor deposition*) est une technique bien répandue pour le dépôt de couches minces dans l'industrie des revêtements de surface. Pour ce type d'applications, on a généralement recours à deux types de réacteurs à plasma : les plasmas à basse pression ou les plasmas à pression atmosphérique. Pour des raisons économiques et de viabilité à grande échelle, la recherche affiliée aux industries basées sur le traitement de gros volumes de produits à relativement faible valeur ajoutée est très souvent orientée vers les plasmas à la pression atmosphérique. Ceux-ci peuvent être à l'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire un milieu fortement ionisé dans lequel les électrons, les ions et les neutres possèdent à toutes fins pratiques la même température ( $T_e = T_i = T_n$ ), ou encore hors équilibre thermodynamique, c'est-à-dire un milieu faiblement ionisé dans lequel les électrons sont beaucoup plus énergétiques que les ions et les neutres ( $T_e \gg T_i \approx T_n$ ).

Parmi l'éventail des sources à plasmas hors équilibre thermodynamique à la pression atmosphérique répertoriées dans la littérature scientifique, les décharges à barrières diélectriques (DBD) s'avèrent particulièrement intéressantes, autant du point de vue physique que technologique. En particulier, ces sources à plasmas sont naturellement impulsionnelles de sorte que leurs propriétés peuvent varier fortement dans le temps et souvent sur plusieurs échelles temporelles. De plus, elles sont généralement caractérisées par des températures des espèces neutres voisines de la température ambiante, les rendant ainsi parfaitement adaptées pour le traitement à grande échelle de matériaux thermosensibles comme les polymères. À titre d'exemple, des efforts de recherches importants ont récemment été déployés à l'Université de



Montréal sur la modification du bois dans les DBD dans l'optique de lui conférer une forte valeur ajoutée. Dans ces systèmes, le plasma est créé entre deux électrodes métalliques (configuration plan-plan) par l'application d'une différence de potentiel alternative (typiquement de l'ordre de quelques kHz). Les deux électrodes sont généralement recouvertes d'un matériau diélectrique afin de prévenir la transition vers l'arc électrique lorsque la pression s'approche de la pression atmosphérique. Dans les premiers travaux réalisés dans des plasmas d'azote et de mélanges  $N_2-O_2$ , les études ont montré que ce type de plasmas pouvait induire des changements chimiques et structuraux au bois (par exemple via des processus de gravure ou encore de réorganisation moléculaire) [1-2]. Ces traitements dits d'activation de surface ont ensuite pu engendrer des améliorations significatives des propriétés d'adhésion de certains revêtements aqueux comme les peintures et les vernis [3], un résultat hautement prometteur pour l'industrie forestière. En ayant recours à des DBD en présence de précurseurs chimiques destinés au PECVD, des travaux ont aussi montré qu'il était possible de déposer sur le bois des revêtements nanostructurés fonctionnels caractérisés soit par des propriétés superhydrophobes [4] ou encore par des propriétés barrière au rayonnement ultraviolet [5]. Plus récemment, en ayant recours à des solutions colloïdales comme précurseur de dépôt (par exemple des nanoparticules de  $TiO_2$  ou de  $ZnO$  dispersées dans un précurseur organosilicié) dans la DBD, des revêtements nanostructurés multifonctionnels ont aussi été obtenus [6-7].

Dans la majorité des expériences décrites plus haut, la DBD était opérée dans un régime dit homogène, caractérisé par un seul pic de courant par demi-cycle de la tension appliquée. Par contre, il a aussi été remarqué que pour des différences de potentiel plus importantes, on peut retrouver plusieurs pics de courant par demi-cycle de la tension appliquée. Malgré la présence de plusieurs pics de courant, la décharge demeure toutefois dans un régime homogène

(contrairement au régime filamentaire caractérisé par des pics de très courte durée distribués de manière aléatoire dans le temps et dans l'espace inter-électrodes). L'un des principaux avantages de ce type de plasmas en régime multi-pics est l'augmentation du dépôt de puissance qui, selon un choix judicieux des conditions opératoires, est propice à une augmentation importante des vitesses de dépôt des revêtements nanostructurés fonctionnels ou multifonctionnels. Cependant, l'évolution des propriétés physiques du plasma (densité et température des électrons, densité des niveaux excités, etc.) dans ce régime multi-pics n'est que peu documenté dans la littérature scientifique. Par ailleurs, dans la majorité des travaux abordant le dépôt de couches minces par PECVD dans les DBD, l'accent est mis sur l'optimisation des propriétés physiques et chimiques des dépôts, pas vraiment sur les propriétés physiques et chimiques de ces milieux hautement réactifs. Ainsi, l'influence de l'ajout des divers précurseurs sur la physique de la décharge demeure mal connue, en particulier au niveau des populations des diverses espèces actives (ions, électrons, espèces excitées, neutres réactifs, etc.).

En réponse à ces défis scientifiques et technologiques, les objectifs spécifiques de ce mémoire de maîtrise peuvent être définis de la manière suivante :

- (i) Réaliser une étude détaillée de la physique des DBD en régime multi-pics ;
- (ii) Étudier l'influence de l'ajout de précurseurs chimiques sur les propriétés physiques des DBD destinées au dépôt de revêtements nanostructurés fonctionnels et multifonctionnels. Ceci inclut des précurseurs organosiliciés destinés au dépôt de couches SiOCH, mais aussi des espèces oxydantes pour le dépôt de couches SiO<sub>x</sub>.

Pour atteindre ces objectifs, nous avons mis au point des diagnostics électriques et spectroscopiques (émission et absorption) des DBD en régime multi-pics et en présence de

précurseurs chimiques. De plus, dans certains cas, les mesures de spectroscopie optique d'émission résolues dans le temps et dans l'espace inter-électrodes ont été couplées à un modèle collisionnel-radiatif (CR) récemment développé à l'Université de Montréal [8].

Dans ce contexte, le premier chapitre de ce mémoire présente une revue des principaux aspects associés à la physique des DBD. Cette section est composée d'un rappel sur le claquage dans les gaz à la pression atmosphérique, ainsi que d'un survol des différents diagnostics électriques et optiques des DBD. Le deuxième chapitre est dédié à l'étude de la DBD en régime multi-pics. Les données sont présentées sous la forme d'un article récemment soumis à *Plasma Sources Science and Technology*. Puis, au chapitre 3, nous décrivons l'influence de l'ajout de précurseurs organosiliciés et d'espèces oxydantes sur les propriétés physiques des DBD. Finalement, nous allons conclure et présenter quelques perspectives s'inscrivant dans la suite de ce travail.

# **Chapitre 1. Principes et diagnostics des décharges contrôlées par barrières diélectriques et revue de la littérature scientifique**

## **1.1 Introduction**

Au cours des dernières années, plusieurs configurations de DBD ont été proposées dans la littérature scientifique, comme l'illustre la figure 1. Que la géométrie soit plane (figures 1a, 1b) ou cylindrique (figure 1c), la caractéristique principale des DBD demeure la présence de deux électrodes métalliques recouvertes d'au moins un diélectrique. Dans chacune de ces configurations – plan-plan, tubulaires, etc. – une différence de potentiel alternative (avec une fréquence de l'ordre du kHz ou de la dizaine de kHz) est appliquée entre les deux électrodes métalliques. Dans la configuration plane, la distribution spatiale du potentiel en absence de plasma est évidemment linéaire dans l'espace inter-électrodes alors que cette distribution spatiale devient plus complexe dans les configurations cylindriques. Dans tous les cas, un diélectrique est ajouté, que ce soit sur les surfaces des électrodes ou dans l'espace inter-électrodes, pour prévenir le passage à l'arc [9-13].

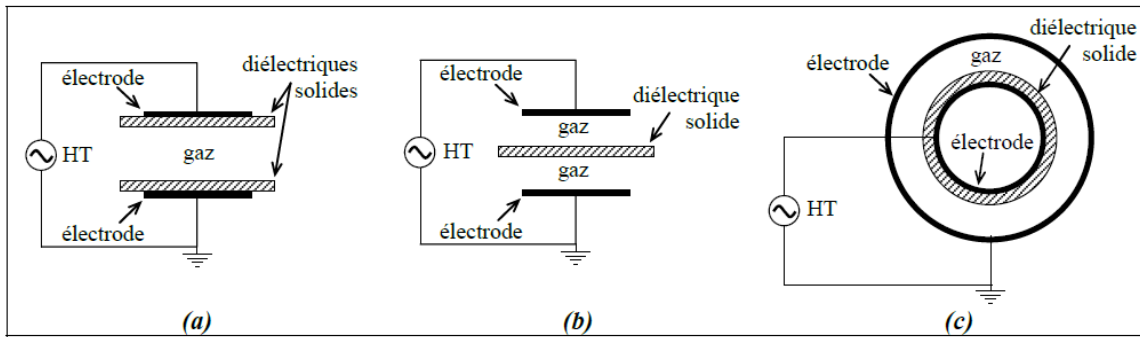


Figure 1 : Différentes configurations possibles de cellules de décharges [9]

Comme le montre la figure 2, la décharge peut être opérée soit dans un régime filamentaire, caractérisé par de nombreuses micro-décharges distribuées aléatoirement, spatialement et temporellement (figure 2a), ou homogène, reconnaissable par la distribution uniforme d'émission lumineuse (figure 2b) dans l'espace inter-électrodes. Il est aussi possible d'identifier rapidement le régime de décharge à partir de l'analyse de la caractéristique courant-tension (figure 2c). En effet, le régime filamentaire présente plusieurs pics intenses et étroits de courant distribués aléatoirement dans le demi cycle de la tension appliquée alors que le régime homogène ne manifeste qu'un seul pic de courant beaucoup plus large que ceux observés en régime filamentaire (figure 2d) [13-14].

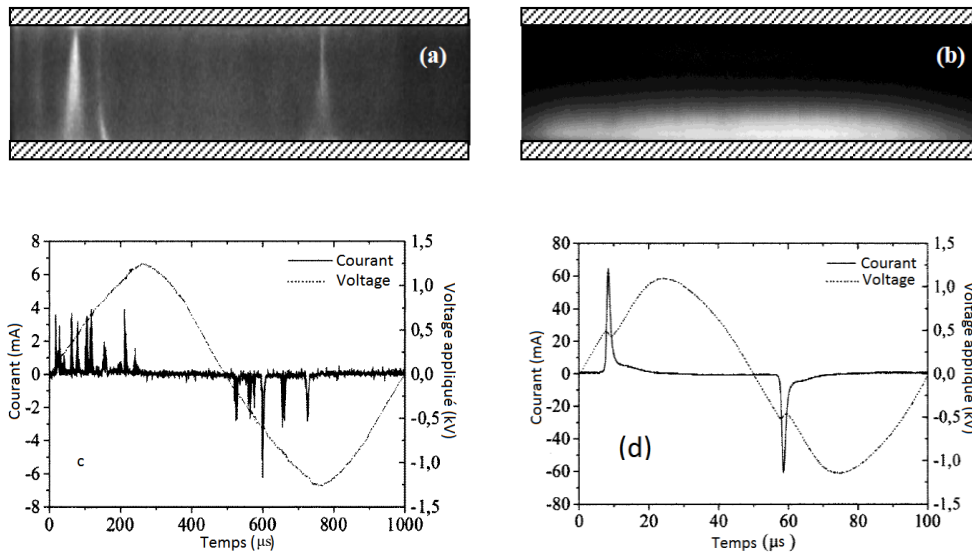


Figure 2: (a) photographie d'une décharge filamenteuse, (b) photographie d'une décharge homogène, (c) courant et voltage en fonction du temps pour une décharge filamenteuse et (d) courant et voltage en fonction du temps pour une décharge homogène. Tiré de [13]

À l'évidence, les DBD homogènes sont beaucoup plus adaptées au dépôt de couches minces sur des substrats thermosensibles. En effet, les micro-décharges observées en régime filamenteuse sont généralement caractérisés par des dépôts de puissance locaux très importants, ce qui peut s'avérer critique pour plusieurs matériaux. Par exemple, dans le cas des applications au traitement du bois, Profili *et al.* ont montré qu'un régime filamenteuse pouvait détruire localement la surface [figure 4 dans référence 15]. Ainsi, dans ce travail, nous allons restreindre notre étude au régime homogène.

## 1.2. Claquage et régime de décharges

### 1.2.1 Rappel sur le claquage

Il est important de bien comprendre l'amorçage d'une décharge pour être en mesure de décrire avec justesse la physique régissant les DBD en régime homogène. De manière générale, en configuration planaire, le claquage peut être décrit soit par un claquage de type Townsend, soit par un claquage de type streamer. Dans le premier cas, le claquage fait intervenir la multiplication électronique par collisions électrons-neutres dans la phase gazeuse (associée au premier coefficient de Townsend  $\alpha$  et donc à l'amplitude du champ électrique appliqué) ainsi que la génération d'électrons secondaires par bombardement (essentiellement ionique) de la cathode (associée au deuxième coefficient de Townsend  $\gamma$  et donc à la nature des espèces incidentes et des électrodes). Quant au claquage de type streamer, il est beaucoup plus rapide que celui de Townsend. Il se produit quand la multiplication électronique dans l'espace inter-électrodes est suffisamment grande pour qu'une seule avalanche électronique conduise à la formation de la décharge. Dans l'air à la pression atmosphérique, la transition avalanche-streamer se produit quand la multiplication électronique sur une seule avalanche dépasse  $10^8$  [16]. Dans les gaz rares, pour de faibles distances inter-électrodes et des champs électriques modérés, le claquage est généralement de type Townsend [17-18]. Dans ce régime, la tension de claquage du gaz ou d'amorçage du plasma est une fonction du produit de la pression du gaz et de la distance inter-électrodes comme le montre la figure 3 [19].

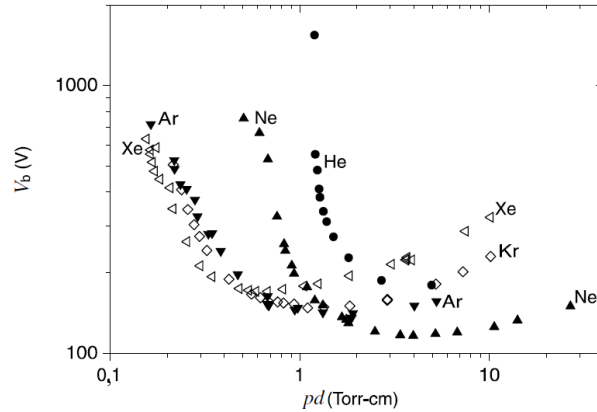


Figure 3 : Variation de la tension de claquage en fonction du produit pression-distance (pd). Figure tirée de la référence [19]

Pour tous les gaz, on note la présence d'un minimum, couramment appelé minimum de Paschen. À plus basses valeurs de  $pd$ , la valeur de la tension de claquage élevée s'explique par une moins grande probabilité de collisions ionisantes dans un certain volume. Le peu de collisions, dû au gaz très ténu et/ou une distance inter-électrodes faible, fait donc en sorte qu'il faut compenser par des électrons plus énergétiques. Inversement, à plus hautes valeurs de  $pd$ , le milieu devient très collisionnel de sorte que l'accélération des électrons devient fortement entravée. Ceci résulte en plus de pertes d'énergie par collisions élastiques dans la phase gazeuse et donc moins de collisions ionisantes. À nouveau, pour obtenir le claquage, il faut compenser avec des électrons plus énergétiques et donc une tension plus élevée.

### 1.2.2 Zones et régimes dans les décharges en courant continu

Dans le cas d'un claquage de Townsend obtenu par l'application d'une différence de potentiel continue, on peut déceler 4 zones importantes avec l'augmentation progressive du courant comme le montre la figure 4. Immédiatement après le claquage, la décharge passe par un régime dit de Townsend (1) dans lequel le milieu n'est pas macroscopiquement neutre ( $n_+ \gg n_e$ ). Ceci s'explique par les plus fortes vitesses de dérive et de diffusion des électrons par rapport



à celles des ions positifs. Avec l'augmentation progressive du courant, l'apparition d'un champ électrique de charge d'espace permet d'atténuer ces effets (la diffusion des ions et des électrons devient alors ambipolaire), ce qui donne lieu à l'apparition de la décharge luminescente (2). Celle-ci, contrairement à la décharge de Townsend, est macroscopiquement neutre (la région de non-neutralité devient limitée au voisinage des électrodes dans les gaines électronique et ionique). Si la densité de courant continue d'augmenter au-delà du régime luminescent normal, la tension au borne de la décharge recommencera à augmenter et des effets de surface (émission thermo-ionique, émission par effet de champs, notamment) commenceront alors à prendre de l'importance; la décharge devient ainsi anormale (3) avant de se diriger vers le régime d'arc (4).

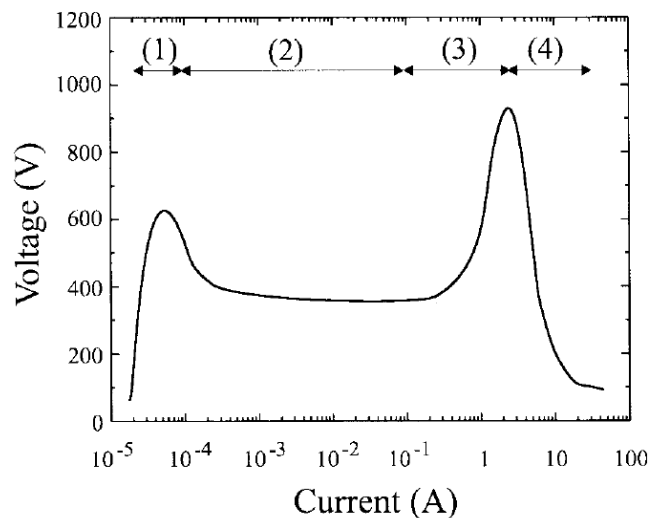


Figure 4 : Caractéristique courant-tension d'une décharge en courant continu, graphique tiré de [20]

Une particularité de la décharge en courant continu en régime luminescent est la présence de zones lumineuses, comme le montre la figure 5a : (1) la région cathodique (gaine ionique), (2) la lueur négative, (3) la zone sombre de Faraday, (4) la colonne positive, (5) la région anodique (gaine électronique). Le seul vrai plasma au sens de la neutralité macroscopique est la colonne positive. Dans cette région, le champ électrique (dit champ électrique de maintien) est

beaucoup plus faible que le champ électrique appliqué (voir figure 5b) [21-22]. Quant à la lueur négative, elle s'explique par la présence d'électrons secondaires émis de la cathode et fortement accélérés par le champ électrique de charge d'espace dans la gaine cathodique.

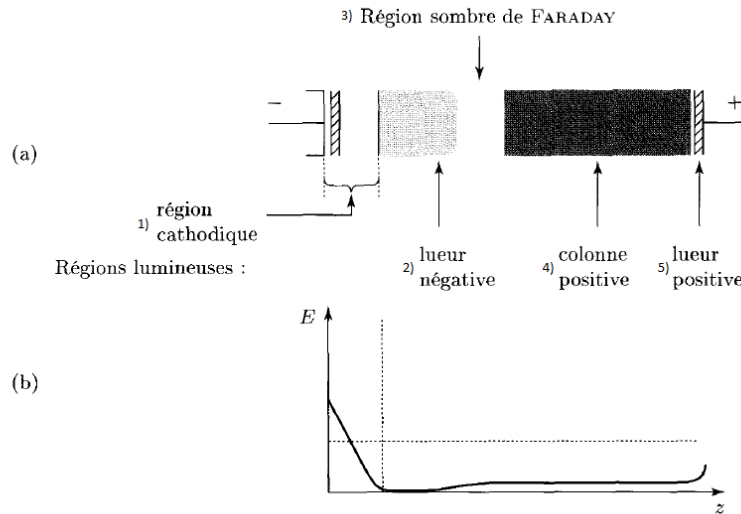


Figure 5 : Représentation schématique des différentes zones dans une décharge en courant continu (a) et graphique représentant l'évolution spatiale du champ électrique dans une décharge en courant continu (b). Images tirées de [23]

### 1.2.3 Zones et régimes en présence d'un champ électrique oscillant

Dans les DBD, la décharge est alimentée par une différence de potentiel alternative plutôt que continue. Si la pulsation du champ électrique appliqué est inférieure à la pulsation propre des ions et des électrons (liées à leur fréquence plasma), les deux espèces répondent au champ électrique instantané [24]. De plus, si l'excursion des ions et des électrons dans le champ électrique appliqué est supérieure à la distance inter-électrodes, la multiplication électronique peut s'effectuer via les processus  $\alpha$  (ionisation par collisions dans le volume et au voisinage des électrodes) et  $\gamma$  (génération d'électrons secondaires par bombardement de la cathode). Dans ce régime, le claquage en champ électrique oscillant devient analogue au claquage de type Townsend décrit dans les décharges en courant continu; la transition entre les différents régimes

présentés à la figure 4 peut ainsi s'effectuer à chaque demi-cycle de la tension appliquée. Pour illustrer ce phénomène, la figure 6 présente l'évolution du profil lumineux dans une DBD d'hélium à différents instants de la décharge. Dans les premiers instants, c'est-à-dire à faibles courants, la multiplication électronique atteint un maximum près de l'anode. C'est pour cette raison que, dans le régime de type Townsend, on remarque une intensité lumineuse plus importante près de l'anode (figure 6a). En suivant l'augmentation du courant temporellement, on remarque que la zone de forte intensité lumineuse s'étend vers la cathode. De plus, une nouvelle zone très lumineuse apparaît au voisinage de la cathode. À cet instant, la transition du régime de Townsend vers le régime luminescent normal est complétée ; la colonne positive et la lueur négative deviennent alors les deux zones principales d'émission lumineuse comme dans la décharge en courant continu.

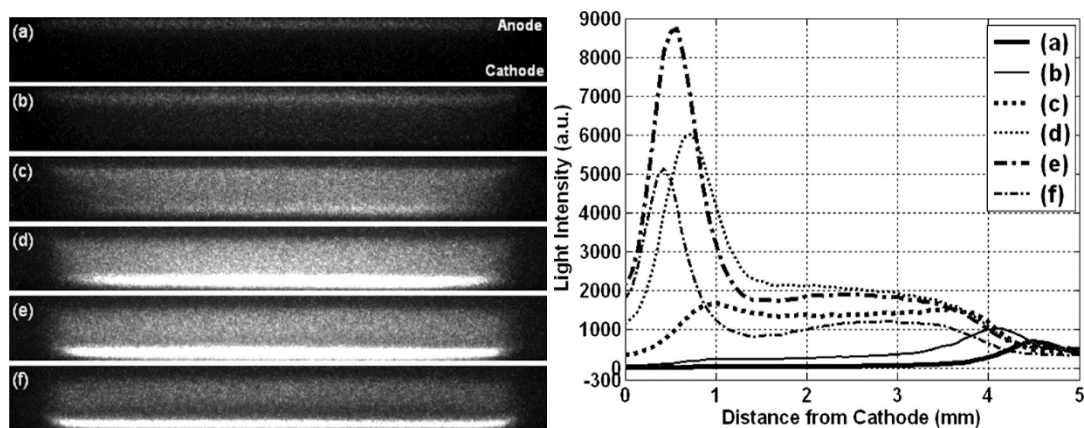


Figure 6 : Photographies et intensité lumineuse en fonction de la distance de la cathode. Les lettres a) à f) sont prises à -460, -260, -140, -60, 0 et 80 ns de l'instant maximal du pic de courant. Issus de [25].

Tel que mentionné précédemment, le passage du régime de Townsend vers la décharge luminescente normale se reconnaît par une variation de la distribution spatiale de l'intensité lumineuse mais aussi du potentiel entre les deux électrodes. Pour illustrer ce phénomène, la figure 7 présente des mesures de l'intensité du champ électrique [17] en fonction du temps dans

une DBD d'hélium. Au départ, on s'attend à un champ électrique constant sur l'espace inter-électrodes. Avec l'augmentation progressive du courant, on note l'apparition d'une décroissance du champ électrique à proximité de l'anode. Cette décroissance devient de plus en plus marquée avec l'augmentation du courant de décharge. En particulier, au maximum du courant, la majorité du champ électrique se retrouve au voisinage de la cathode, c'est-à-dire dans la gaine ionique de la décharge lumineuse.

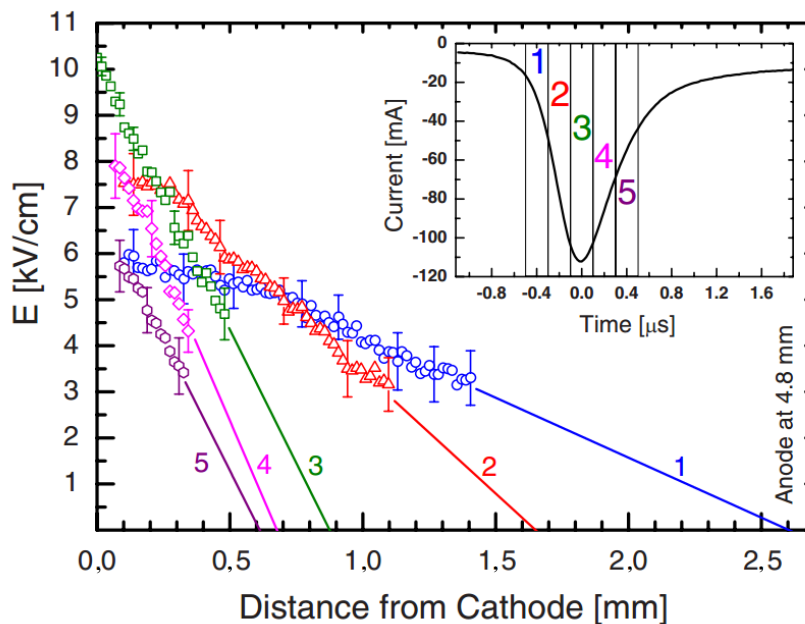


Figure 7 : Champs électriques dans l'espace inter-électrodes pour une DBD d'hélium pour cinq instants différents. Issu de [17]

La transition du régime de Townsend au régime lumineux se manifeste également sur la caractéristique courant-tension. Par exemple, la figure 8 compare l'évolution de la tension au gaz avec le courant de décharge pour des gaz rares et des gaz moléculaires. On remarque que la tension au gaz chute avec l'augmentation du courant de décharge pour les gaz rares, ce qui est cohérent avec le changement du régime de Townsend au régime lumineux à chaque demi-cycle de la tension appliquée. La chute de la tension n'est toutefois pas aussi marquée que celle

observée pour la décharge en courant continu. Ceci s'explique par la présence des diélectriques qui ont pour effet de limiter le courant de décharge (l'accumulation de charges à la surface des diélectriques finit par contrebalancer la différence de potentiel appliquée), empêchant ainsi l'emballement de la décharge et la transition vers un régime d'arc [11].

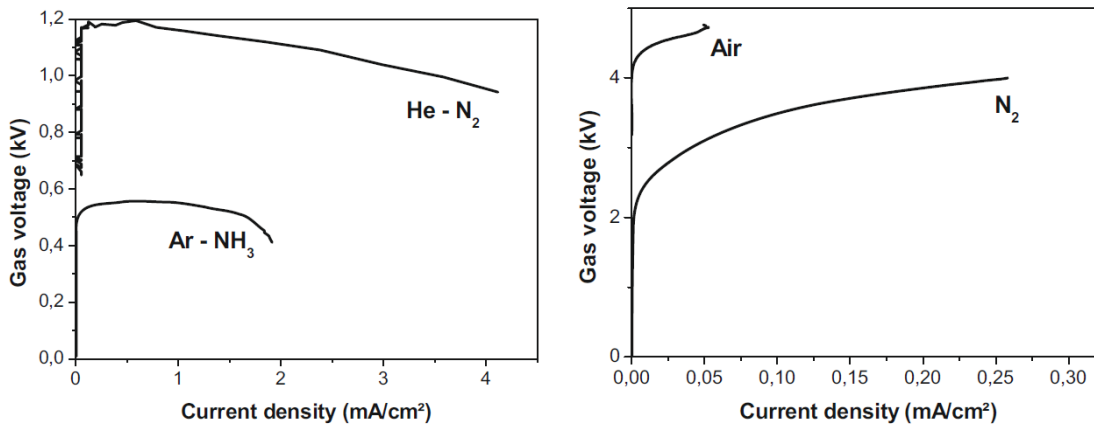


Figure 8 : Caractéristiques courant-tension de DBD ; à gauche, pour des mélanges de gaz rare et à droite pour des gaz diatomiques et moléculaires. Graphiques issus de [26]

Cependant, dans certains gaz, le mode de décharge de la DBD ne quitte jamais le régime de Townsend. C'est le cas de la décharge dans l'azote (voir la figure 8). Dans ce régime, l'augmentation de la tension dans l'espace inter-électrodes résulte en une augmentation progressive du courant mais aucune diminution n'est observée à plus forts courants. De plus, en comparant les échelles de la figure 8, on remarque que les densités de courant atteintes sont très faibles dans l'azote comparativement à celles atteintes dans des gaz rares; à nouveau, ce comportement est conforme avec les caractéristiques de la décharge de Townsend (voir figure 4). Inversement, les voltages impliqués sont beaucoup plus faibles dans les décharges en mélange de gaz rares que dans les gaz moléculaires comme l'azote et l'air.

Or, ces caractéristiques qui varient selon la nature du gaz plasmagène se reflètent aussi sur l'émission lumineuse de la DBD. Pour illustrer ce propos, la figure 9 présente une

comparaison entre un pics de courant en DBD d'hélium (décharge luminescente) et en DBD de  $N_2$  (décharge de Townsend). En plus de remarquer les différences de comportements au niveau des caractéristiques électriques évoqués précédemment, la distribution spatiale des intensités lumineuses confirment les différences dans le régime de décharge. En effet, sur la figure 9a, on remarque une zone très lumineuse située près de la cathode et une autre un peu moins lumineuse située dans l'espace inter-électrode. Ces zones sont caractéristiques d'une décharge luminescente, avec la lueur négative et la colonne positive comme mentionné plus haut. Pour ce qui est de la décharge en azote (figure 9b), la zone de forte émission lumineuse se trouve au contraire près de l'anode et est unique dans tout l'espace inter-électrodes. Elle est issue d'avalanches électroniques et correspond à une décharge de Townsend. À nouveau, les variations temporelles de la tension au gaz et du courant de décharge renforcent le caractère différent de ces deux décharges. On peut aisément discerner une valeur plateau du voltage au gaz dans le cas de la décharge en azote, signe distinctif du plateau de Townsend, tandis que la chute de potentiel avec l'augmentation du courant de décharge (figure 9a) est distinctif du passage du régime de Townsend vers le régime de décharge luminescente.

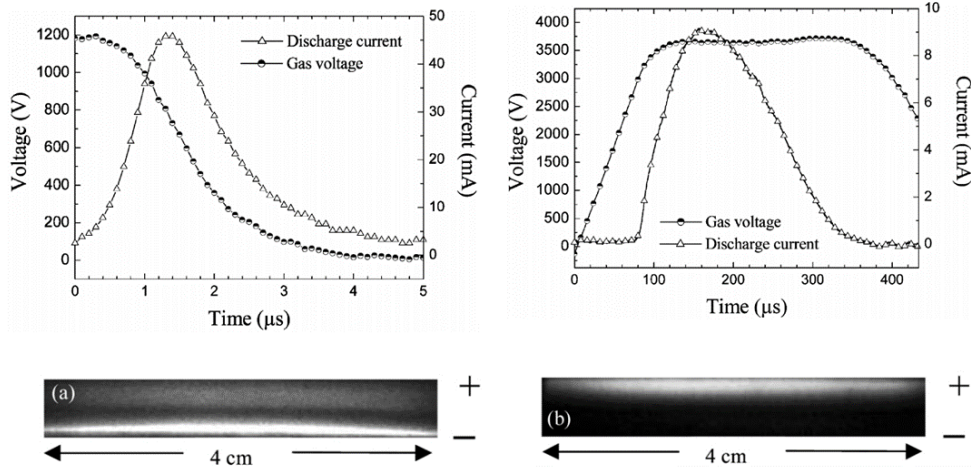


Figure 9 : Courant de décharge et voltage au gaz ainsi que photographies de décharges au maximum du courant pour une décharge homogène dans l'hélium (a) et dans l'azote (b). Image tirée de [24]

### 1.3 Physique et diagnostics des DBD

Au fil des années, plusieurs méthodes ont été proposées pour étudier la physique des DBD. Ceci inclut les diagnostics électriques comme les mesures Q-V (charge-tension) et I-V (courant-tension) et les diagnostics spectroscopiques comme les mesures de spectroscopie optique d'émission et d'absorption. Dans certains cas, des mesures de fluorescence induite par laser ont aussi été réalisées, par exemple, pour la mesure de la population de certaines espèces réactives dans les plasmas moléculaires [27-30]. Dans cette section, nous allons présenter un survol des diagnostics électriques et spectroscopiques pertinents pour l'étude qui sera présentée aux chapitres 2 et 3.

#### 1.3.1 Diagnostics électriques des DBD

Les figures 10a et 10b présentent une caractéristique courant-tension typique d'une DBD en régime homogène dans l'hélium et l'azote respectivement. Les valeurs présentées

correspondent à la tension appliquée (et non la tension au gaz) et le courant total (courant de conduction, courant de déplacement et courant parasite) circulant dans le système. De ces

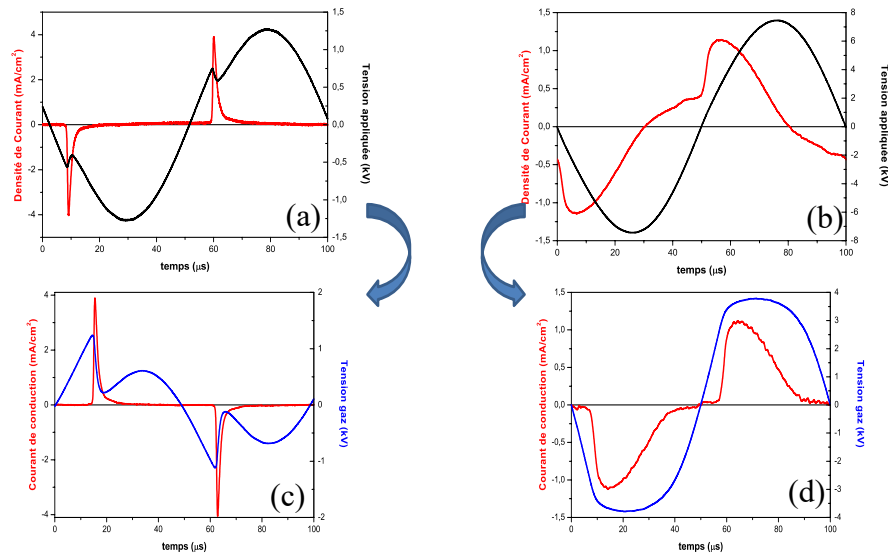


Figure 10 : Mesures de courants (rouge) et de tensions (noir) de la DBD en haut de figure et résultats des traitements de ces mesures (courant de conduction et tension au gaz) en bas de figure. Le côté gauche (a et c) représente les caractéristiques I-V d'une décharge d'hélium, la droite (b et d) en azote. Graphiques tiré de [33]

mesures brutes, il est néanmoins possible de déterminer la tension au gaz (lié à l'amorçage et le maintien de la décharge) et le courant décharge (lié au déplacement des charges dans l'espace inter-électrodes) en ayant recours à un modèle de circuit équivalent. De ces valeurs, il devient également possible de déterminer la puissance absorbée et dissipée par les particules chargées dans la décharge, une quantité fréquemment utilisée pour caractériser les dynamiques de dépôt de couches minces fonctionnelles et multifonctionnelles [4, 31-32]. En effet, une plus grande puissance absorbée ou dissipée dans le plasma est souvent synonyme d'une fragmentation accrue des précurseurs par collisions avec les particules chargées du plasma et donc d'une plus grande vitesse de dépôt. Comme l'énergie distribuée parmi la population d'électrons est plus



grande, la fragmentation aura donc tendance à augmenter, ce qui aura pour effet d'augmenter la quantité de fragments en phase gazeuse.

Un exemple de circuit équivalent des DBD est représenté à la figure 11 [9]. Dans ce modèle, plusieurs éléments du montage sont représentés comme des condensateurs et/ou des résistances. D'abord, une partie du courant ne se rend pas jusqu'à la cellule de décharge : de la dissipation et de l'accumulation de charges peuvent survenir dans le montage et sont symbolisés par une capacitance  $C_p$  et une résistance  $R_p$  parasites. La cellule de décharge est ainsi alimentée par le courant  $I_g$ . Ce dernier doit d'abord passer par le diélectrique  $C_{ds}$  qui se retrouve réellement de part et d'autre du gap gazeux. La capacitance du gaz  $C_g$  et le courant de déplacement associé aux variations temporelles du champ électrique  $I_{C_g}$  se retrouvent en parallèle avec la partie résistive du plasma  $R_p$  et le courant de décharge  $I_d$  donnant lieu à l'absorption et à la dissipation de puissance par les particules chargées dans le plasma.

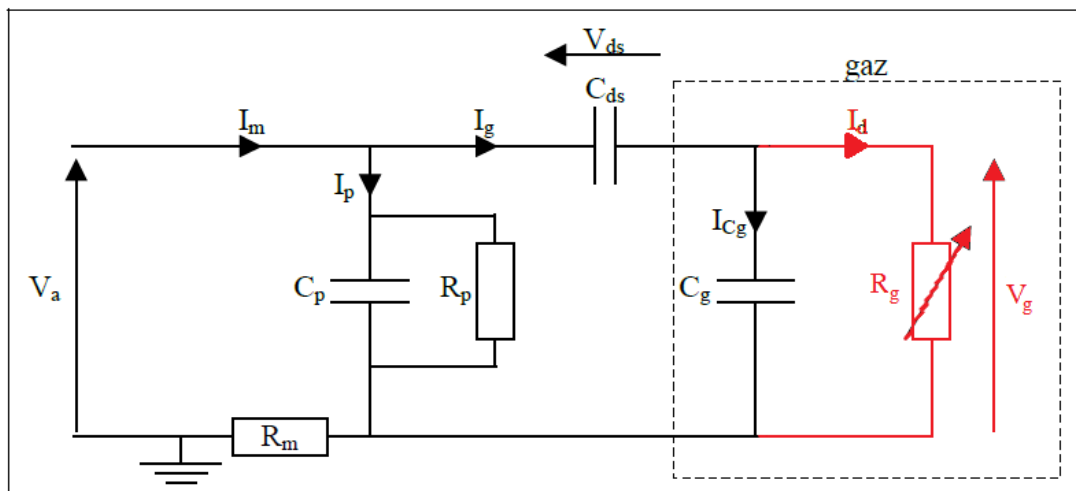


Figure 11 : Schéma du circuit équivalent d'une cellule de DBD. La section en rouge existe en mode décharge seulement [9]

Les équations physiques décrivant ce circuit équivalent peuvent être déduites de relations de base en électricité, notamment les lois de Kirchhoff. Tout d'abord, il est possible de définir une capacitance équivalente  $C_{\text{éq}}$  en fonction des capacitances parasites  $C_p$ , de la capacitance totale des deux diélectriques  $C_{ds}$  et de la capacitance du gap gazeux  $C_g$  telle que

$$C_{\text{éq}} = C_p + \frac{C_{ds}C_g}{C_{ds}+C_g}, \quad (\text{Éq. 1.1})$$

où  $C_g$  en configuration plan-plan peut s'écrire comme

$$C_g = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \text{gaz} A}{d}, \quad (\text{Éq. 1.2})$$

où  $\varepsilon_0$  est la permittivité du vide ( $8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$ ),  $\varepsilon_r \text{gaz}$  est la permittivité relative du gaz utilisé,  $A$  est l'aire efficace des électrodes et  $d$  est l'espace inter-électrodes.

Lorsque le système n'est pas en état de décharge (sans la partie en rouge de la figure 11), on peut utiliser les relations suivantes pour retrouver les valeurs de capacitance et de résistance parasites du système

$$I_g(t) = I_m(t) - I_p(t), \quad (\text{Éq. 1.3})$$

où le courant parasite est défini comme

$$I_p(t) = \frac{V_a(t) - R_m \cdot I_m(t)}{R_p} + \frac{d(V_a(t) - R_m \cdot I_m(t))}{dt}, \quad (\text{Éq. 1.4})$$

avec  $R_m$  la résistance utilisée pour mesurer le courant  $I_m$ . Par la suite, lorsque la décharge est allumée, on peut utiliser une maille additionnelle au système, soit la partie du gaz où le courant de conduction circule (le plasma)

$$V_g(t) = V_a(t) - V_{ds}(t) - R_m \cdot I_m(t) \quad (\text{Éq. 1.4})$$

$$\text{où } V_{ds}(t) = V_{ds}(t_0) + \frac{1}{C_{ds}} \int_{t_0}^{t_0+t} I_m(t) dt \quad (\text{Éq. 1.5})$$

À l'aide des relations 1.3 à 1.5 en situation de décharge, il devient ainsi possible de calculer le courant de décharge associé à la circulation des particules chargées dans le plasma. Pour y arriver, on utilise la relation 1.6

$$I_d(t) = I_g(t) - I_{cg}(t) = I_g(t) - C_g \cdot \frac{dV_g(t)}{dt}. \quad (\text{Éq. 1.6})$$

Il est aussi possible de calculer la puissance absorbée ou dissipée par les particules chargées de la décharge en moyenne à chaque cycle de la tension appliquée (période T)

$$P = \frac{1}{T} \int_0^T V_g(t) \cdot I_d(t) \cdot dt. \quad (\text{Éq. 1.7})$$

Il est important de noter que pour des décharges qui ne sont pas homogènes, la puissance absorbée ou dissipée devient beaucoup plus difficile à calculer par l'équation 1.6. On passe alors par une autre technique utilisant les courbes Q-V et des figures de Lissajous ; une démarche et une description complète de la méthode sont présentées dans [9].

Dans ce contexte, les figures 10c et 10d présentent les courbes de tension au gaz et de courant de décharge pouvant être obtenues des mesures brutes de tension et de courant pour les deux régimes [26]. Dans la figure 10c, on note tel qu'attendu une chute de potentiel lors de l'augmentation du courant lors de la transition du plateau de Townsend au régime luminescent. Sur la figure 10d, cette chute de potentiel est évidemment absente, ce qui est cohérent avec le maintien d'un régime de Townsend sur toute la plage de courants.

En utilisant les valeurs de voltage au gaz et de courant de décharge à chaque instant du cycle de la tension appliquée, il est aussi possible de déterminer la puissance absorbée et dissipée dans le plasma. Dans le cas de décharges luminescentes dans l'hélium, les densités de puissance

sont typiquement de  $0,1 \text{ W/cm}^3$ , tandis que pour les décharges de Townsend dans l'azote et l'air, on parle plutôt du  $\text{W/cm}^3$ , soit un ordre de grandeur supplémentaire [26].

En plus de l'analyse du régime de décharge et de la puissance absorbée ou dissipée par les particules chargées du plasma, les caractéristiques courant-tension peuvent également fournir une idée de la densité de particules chargées. En effet, les travaux de Massines *et al.* [34] indiquent que pour les décharges luminescentes dans lesquelles le mouvement des électrons est responsable de la majeure partie du courant, la variation du courant de conduction est très similaire à la variation de la densité électronique. Des valeurs typiques de courants, de densités électroniques et ioniques maximales sont présentées dans le tableau 1 tiré des travaux de Massines *et al.* [26]. Tel qu'attendu, on note que la densité d'ions positifs est supérieure à celle des électrons dans le régime de Townsend alors que ces deux quantités deviennent égales au maximum du courant dans le régime luminescent.

	APTD-TDBD	APGD-GDBD
Electron density maximum ( $\text{cm}^{-3}$ )	$10^7-10^8$	$10^{10}-10^{11}$
Ions density maximum ( $\text{cm}^{-3}$ )	$10^{10}$	$10^{11}$
Neutral plasma formation ( $n_+ = n_-$ )	No	Yes (positive column)
Metastable of the dilution gas	$10^{13}$	$10^{11}$
Current density ( $\text{mA/cm}^2$ )	0.1 to 10	10 to 100
Gas voltage variation around the current maximum	Constant (Townsend plateau)	Decrease (cathode fall formation)
Dilution gases	$\text{N}_2$ , Air, $\text{N}_2\text{O}$	Penning mixture in He, Ar, Ne
Typical gas gap	<2 mm	>2 mm
Typical frequency range	<10 kHz	>1 kHz
Power for a 10 kHz excitation	Some $\text{W/cm}^3$	Some $0.1 \text{ W/cm}^3$
Solutions to observe micro-discharge	Current (cf. Fig. 3), optical methods	Photomultiplier, ICCD

Tableau I. Tableau comparatif de décharges typiques de Townsend (*Atmospheric Pressure Townsend Discharge-Townsend Dielectric Barrier Discharge*) et luminescente (*Atmospheric Pressure Glow Discharge-Glow Dielectric Barrier Discharge*) [26]

### 1.3.2 Diagnostics optiques des DBD

De concert avec les mesures électriques, l'un des diagnostics les plus simples des DBD est de recueillir leur spectre d'émission optique. La figure 12 présente un exemple de spectre d'émission optique d'une DBD dans l'azote ouverte à l'air ambiant. Dans un premier temps, on note l'émission du second système positif de l'azote entre 310 et 440 nm. Ce système correspond aux transitions entre les niveaux électroniques  $C^3\Pi_u$  et  $B^3\Pi_g$  (voir figure 12). La position des diverses bandes, plus particulièrement des têtes de bandes, dépend de l'écart en énergie entre les deux niveaux vibrationnels associés à la transition. Par exemple, la transition entre les niveaux  $C^3\Pi_u v'=0$  et  $B^3\Pi_g v''=0$  correspond à une différence d'énergie de 3.68 eV et donc une longueur d'onde de 337.1 nm. Pour chaque bande de l'azote, on observe généralement une émission asymétrique associée à la rotation de la molécule et donc à la présence de niveaux rotationnels. La figure 12 montre également de l'émission du système NO et de la molécule  $N_2O$ , un effet attribué à l'interaction des espèces actives de la DBD dans l'azote avec les espèces oxydantes de l'air ambiant.

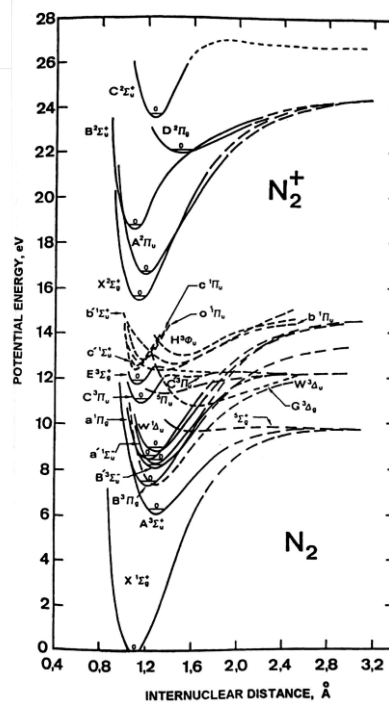
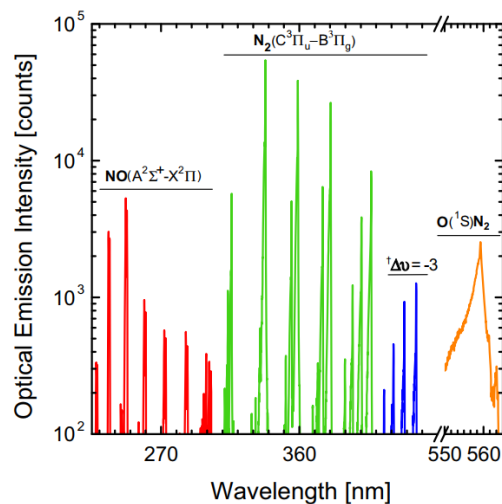


Figure 12: (Gauche) Exemple de spectre d'émission optique d'une DBD dans  $N_2$  ouvert à l'air ambiant (Droite) Diagramme d'énergie des niveaux électroniques du  $N_2$  et du  $N_2^+$ . Tirés de [35]

En supposant une distribution de Boltzmann des niveaux rotationnels et vibrationnels, il devient alors possible en ayant recours à des outils de simulation spécialisés (par exemple SpecAir) de déterminer à partir de ces spectres d'émission optique, des températures rotationnelles et vibrationnelles. Un exemple de spectre rotationnel et de distribution vibrationnelle est présenté à la figure 13 pour les mêmes conditions que celles de la figure 12 (DBD d'azote ouverte à l'air ambiant [35]). Pour la température rotationnelle, les auteurs ont obtenu une valeur de 322 K. Or, dans les conditions opératoires étudiées, il est généralement admis qu'il existe un équilibre rotation-translation de sorte que la température rotationnelle peut être supposée analogue à celle de la température des espèces neutres (température du gaz). On conclut alors que la température du gaz dans les conditions opératoires étudiées est voisine de la température de la pièce, rendant ainsi ces systèmes parfaitement adaptés au traitement

d'échantillons sensibles à la chaleur. Dans l'exemple présenté, la DBD d'azote était utilisée pour l'activation de surfaces de bois [35].

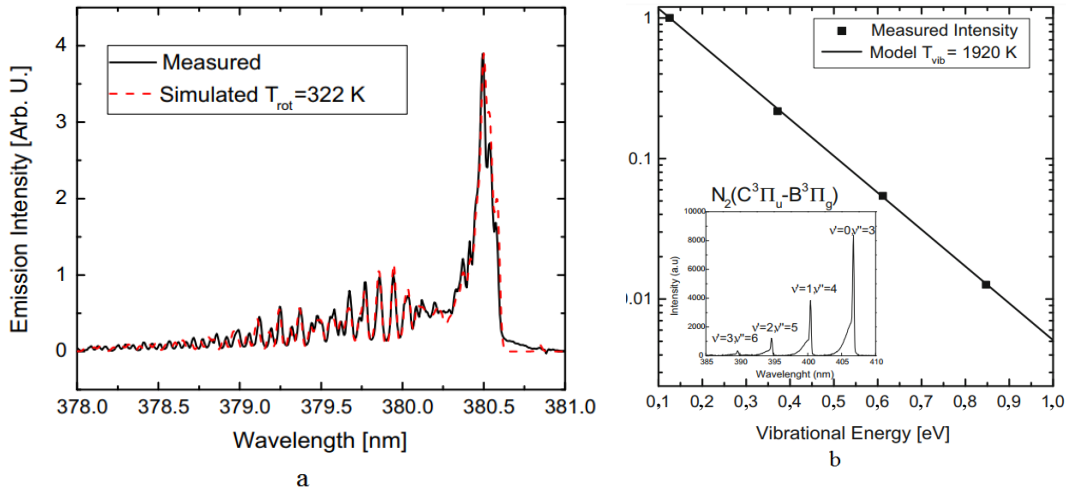


Figure 13 : Structure rotationnelle de la molécule de  $N_2$  observée et simulée à une température de 322 K (a) et distribution vibrationnelle de la séquence  $v''-v'=3$  du  $N_2$  associée à une température vibrationnelle de 1920 K (b). Graphiques issus de [35].

Dans les mêmes conditions que la figure 12, les auteurs ont également obtenu une température vibrationnelle en ayant recours aux intensités des bandes rovibrationnelles d'une même séquence ( $\Delta v = -3$ ). Ces données sont présentées à la figure 13. Dans ce cas, les auteurs obtiennent une température de 1920 K. Or, cette température est plus difficile à interpréter physiquement puisqu'il n'existe généralement aucune caractéristique d'équilibre entre cette température avec les autres espèces principales du plasma (ions, électrons, neutres) : la température vibrationnelle dans les plasmas hors équilibre thermodynamique comme les DBD est généralement située entre celle des neutres (autour de 300 K) et celle des électrons ( $> 1$  eV ou encore  $> 11600$  K).

Dans le cas des plasmas d'azote, la détermination de la température des électrons et des populations des espèces ioniques, électroniques et métastables (définis plus bas) à partir des spectres d'émission optique passe généralement par la mesure des températures rotationnelles et vibrationnelles. Celles-ci sont couplées à des modèles collisionnel-radiatifs, utilisant ces valeurs de températures comme paramètres d'entrée dans le modèle. Dans le cas de la DBD de  $N_2$  ouvert à l'air ambiant, la température des électrons obtenue par ce type d'approche se situe autour de 1 eV avec des populations électroniques autour de  $10^8 \text{ cm}^{-3}$ [35]. Ces données sont cohérentes avec celles du tableau 1 pour le régime de Townsend.

La figure 14 présente un exemple de spectre d'émission optique obtenu dans une DBD d'hélium en présence de substrats de bois. Dans le cas des décharges produites dans des gaz rares, la majeure partie de l'émission dans le visible provient de raies atomiques. L'émission de ces raies provient de transitions de niveaux excités vers des niveaux de plus basse énergie (voir figure 14 pour le diagramme de Grotrian de l'hélium). On note que les raies atomiques présentées à la figure 14 correspondent principalement aux transitions optiques issues du niveau He  $n=3$ , ce qui comprend des niveaux singulets et triplets. Plus précisément, on note les émissions à 587,5 et 706,5 nm issues des états triplets  $3^3D$  et  $3^3S$ , ainsi que les émissions à 667,8 et 728,1 issues des états singulets  $3^1D$  et  $3^1S$ . Le diagramme de Grotrian de l'hélium montre également deux niveaux He  $n=2$  situés à 19,8 et 20,6 eV au-dessus du niveau fondamental [21]. Ces deux niveaux possèdent la caractéristique d'être métastables, c'est-à-dire dont la probabilité d'émission optique est extrêmement faible en vertu des règles de sélection de la mécanique quantique [36]. Par conséquent, ces niveaux peuvent avoir une très longue durée de vie. Dans les plasmas à la PA, cette durée de vie est souvent supérieure à la microseconde, voire la dizaine de microsecondes selon les conditions opératoires. Dans ce contexte, ces niveaux représentent



un réservoir d'énergie important pour le plasma, et peuvent ainsi participer à diverses collisions d'ionisation et d'excitation. Pour les DBD, ils jouent également un rôle crucial dans l'obtention d'un régime homogène (plutôt que filamentaire) [26]. En plus des raies atomiques, la figure 14 montre également de l'émission dans l'ultraviolet associée au second système positif du  $N_2$  et au premier système négatif du  $N_2^+$  (voir figure 12). Dans les conditions opératoires étudiées, cette émission provient essentiellement de collisions entre les métastables d'hélium et des impuretés liées soit à la contamination de la bouteille, à des fuites d'air, ou encore au dégazage du substrat de bois placé sur l'électrode de la DBD d'hélium.

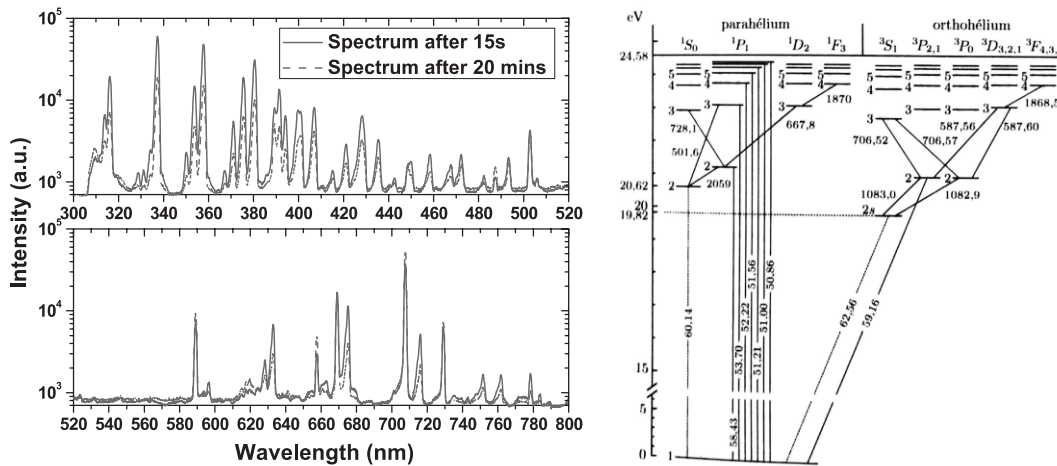


Figure 14 : (Gauche) Spectre d'émission optique d'une DBD en hélium en présence de substrats de bois. On note que l'émission des impuretés dans l'ultraviolet diminue avec le temps de traitement dû aux effets de dégazage de l'échantillon de bois. Tiré de [4].

(Droite) Niveaux d'énergie de l'hélium. Tiré de [37].

Pour interpréter les spectres d'émission de l'hélium dans les DBD, il est nécessaire de recourir à des modèles collisionnels-radiatifs. Au fil des années, plusieurs modèles ont été proposées pour extraire des quantités physiques comme la température et la densité des électrons, les densités des niveaux métastables, etc. Dans les sections suivantes, nous présentons un exemple de modèle récemment développé à l'Université de Montréal pour l'analyse de la

température des électrons à partir de l'intensité de raies d'émission issues des niveaux n=3 de l'hélium.

### 1.3.3 Modèle collisionnel-radiatif (CR) du plasma d'hélium

Tel qu'évoqué plus haut, un modèle collisionnel-radiatif (CR) met en relation les notions de collisions (élastiques et inélastiques) ainsi que l'émission lumineuse du plasma. Ce genre de technique est basé sur les équations de conservation des particules de plusieurs espèces neutres, excitées et chargées du plasma. Parmi les modèles disponibles dans la littérature portant sur l'hélium, notons celui récemment proposé par R.K. Gangwar *et al.* [8]. Dans ce modèle, il est supposé que les niveaux He n=3 menant aux émissions lumineuses mesurées sont principalement peuplés par excitation par impact électronique sur le niveau fondamental (excitation directe) ainsi que par excitation par impact électronique sur les niveaux métastables (collisions par étape). À la pression atmosphérique, des transferts d'excitation entre niveaux singulets et entre niveaux triplets (en négligeant les transitions d'intercombinaison, c'est-à-dire en ne supposant aucun changement de multiplicité lors des transitions) peuvent également survenir suite à des collisions entre les atomes d'hélium excités et les atomes d'hélium dans le niveau fondamental; ces collisions sont considérées dans le modèle. Quant aux pertes des niveaux émetteurs, elles peuvent survenir suite à l'émission d'un photon (désexcitation radiative) ou encore suite à des collisions avec les atomes neutres du gaz et les impuretés (désexcitation collisionnelle). Dans ce contexte, les équations de bilan des particules pour les niveaux triplets peuvent s'écrire comme

$$\frac{d}{dt}[He_{3^3S}] = \left( k_1^{3^3S} + k_2^{3^3S} \frac{[He_m]}{[He_g]} \right) [He_g] n_e + k_3[He_{3^3P}][He_g] + k_4[He_{3^3D}][He_g] - A_{ij}[He_{3^3S}] - \nu_{coll}^{He_{3^3S}} = 0 \quad (\text{Eq 1.8})$$

$$\frac{d}{dt}[He_{3^3P}] = \left(k_1^{3^3P} + k_2^{3^3P} \frac{[He_m]}{[He_g]}\right) [He_g] n_e + k_5 [He_{3^3D}] [He_g] - (k_3 + k_4) [He_{3^3P}] [He_g] - A_{ij} [He_{3^3P}] - \nu_{coll}^{He_{3^3P}} = 0 \quad (\text{Eq 1.9})$$

$$\frac{d}{dt}[He_{3^3D}] = \left(k_1^{3^3D} + k_2^{3^3D} \frac{[He_m]}{[He_g]}\right) [He_g] n_e + k_5 [He_{3^3P}] [He_g] - (k_3 + k_4) [He_{3^3D}] [He_g] - A_{ij} [He_{3^3D}] - \nu_{coll}^{He_{3^3D}} = 0 \quad (\text{Eq 1.10})$$

Dans ces équations, les niveaux  $3^3S$ ,  $3^3P$  et  $3^3D$  sont les niveaux émetteurs dont on cherche à décrire les variations de densités. Des équations similaires peuvent être écrites pour les niveaux singulets. Ici, la densité d'hélium dans son état fondamental ( $[He_g]$ ) est considérée constante et en première approximation égale à la densité du gaz (milieu faiblement ionisé) [22]. Les fréquences de désexcitation collisionnelle sont symbolisées par  $\nu_{coll}$  tandis que celles pour l'émission spontanée de photons sont représentées les coefficients d'Einstein  $A_{ij}$ . Les valeurs de  $k_1$  et de  $k_2$  sont fonction de la température des électrons (en supposant une fonction de distribution de type Maxwell-Boltzmann) et décrivent l'excitation par impact électronique sur le niveau fondamental et les niveaux métastables, respectivement. Finalement,  $k_3$ ,  $k_4$  et  $k_5$  sont des constantes de réactions associées aux transferts d'excitation. L'ensemble de ces constantes de réactions ( $k$ ) peuvent être trouvées sur des banques de données, par exemple celle développée par les chercheurs de l'Université de Toulouse (LXCat) [38].

Dans ce contexte, on note que la population d'un niveau He  $n=3$  donné à l'état stationnaire (la dérivée temporelle est égale à zéro), et donc l'intensité de l'émission lumineuse issue de ce niveau, est une fonction de la densité d'électrons, de la densité du gaz, de la densité d'atomes métastables et de la température des électrons via la dépendance des coefficients de réactions pour les collisions impliquant des électrons. Comme la densité d'électrons intervient dans tous les termes de toutes les équations de bilan des niveaux  $n=3$  de l'hélium, on peut donc conclure qu'un ensemble de raies d'émission issues de ces niveaux deviennent uniquement fonction de la température des électrons ( $T_e$ ) et du rapport entre la densité de métastables et la densité d'atomes du gaz  $\left(\frac{[He_m]}{[He_g]}\right)$ . Lorsque l'excitation des niveaux est dominée les processus

directs ( $\frac{[He_m]}{[He_g]}$  est faible), il ne reste qu'un seul paramètre inconnu, soit  $T_e$ . Celui-ci peut donc être obtenu à partir d'un simple lissage des intensités des raies mesurées. De manière similaire, lorsque l'excitation des niveaux est dominée par les processus par étapes ( $\frac{[He_m]}{[He_g]}$  est plus important),  $T_e$  peut à nouveau être trouvée à partir d'un simple lissage des intensités des raies mesurées.

Comme dans la majeure partie des expériences réalisées dans les DBD à base d'hélium la population des niveaux He n=2 (métastables) est inconnue, il peut s'avérer ardu de déterminer avec précision la température des électrons à partir de la spectroscopie optique d'émission. Pour contourner ce problème, R.K. Gangwar *et al.* [8] ont supposé que la population de métastables était suffisamment faible en début de décharge pour que la cinétique des niveaux He n=3 soit dominée par l'excitation directe. Au contraire, lorsque la densité de courant augmente et donc la densité d'électrons dans le plasma augmente, la densité de métastables devrait augmenter de manière significative. Ainsi, ils ont supposé qu'au maximum du courant de décharge et au cours de la période subséquente d'extinction de la DBD à chaque demi-cycle de la tension appliquée, l'excitation des niveaux He n=3 devient dominée par les processus par étape. Dans ce contexte, ils ont pu déterminer la température des électrons sur tout le cycle de la décharge; les données sont présentées à la figure 15.

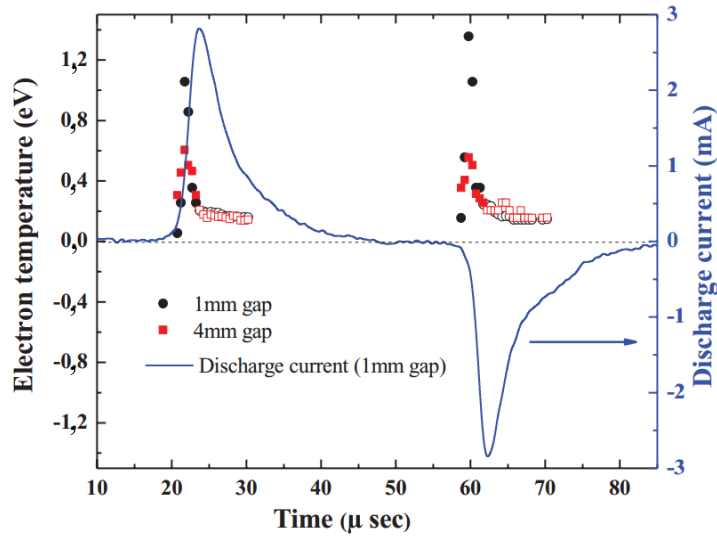


Figure 15 Température des électrons dans les DBD d'hélium obtenue par spectroscopie optique d'émission en supposant une excitation directe (points pleins) et par étapes (points ouverts). Graphique tiré de [8]

À partir des données présentées à la figure 15, on note que la modification de la distribution du champ électrique dans l'espace inter-électrodes avec l'augmentation du courant de décharge évoquée plus tôt dans ce chapitre se manifeste également sur le comportement de la température des électrons. En effet,  $T_e$  est beaucoup plus importante dans les premiers instants de la décharge (régime de Townsend), avant de décroître lors de la transition vers le régime luminescent. Dans ce régime, la présence de champs électriques de charge d'espace au voisinage des électrodes ralentit les processus de diffusion vers les parois. De plus, les processus d'ionisation par étape jouent un rôle plus important à plus forts courants. Ces phénomènes sont cohérents avec les plus faibles valeurs de  $T_e$  observées dans le régime luminescent [8]. Ces valeurs sont également similaires à celles prédites par certains outils de simulation basés sur la résolution de l'équation de Boltzmann [38].

## 1.4 Défis scientifiques et technologiques

Dans les dernières années, la recherche concernant les DBD s'est beaucoup orientée vers le dépôt de couches minces fonctionnelles et multifonctionnelles. L'étude des propriétés physiques de ces décharges doit évidemment se faire de pair pour être en mesure de bien comprendre et d'optimiser les procédés industriels. En ce sens, on note dans la littérature scientifique des situations où les DBD en hélium comportaient plusieurs pics de courant par demi-cycle de la tension appliquée [39-46]. Un exemple est présenté à la figure 16. On pourrait ainsi intuitivement croire qu'une DBD comportant plusieurs pics de courant pourrait favoriser la puissance transmise au plasma et ainsi favoriser la fragmentation des précurseurs et donc les vitesses de dépôt des couches minces.

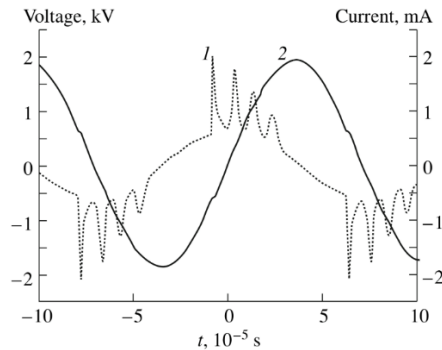


Figure 16 : Exemple de régime multi-pics dans les DBD d'hélium. Graphique tiré de [39]

La première référence à un régime multi-pics dans les DBD remonte à l'an 2000 [39] (*pulsed regime*). Yu. S. Akishev *et al.* ont étudié de manière expérimentale et à l'aide de simulations une DBD d'hélium à une pression réduite (100 Torr), opérée à une fréquence de 120 kHz et ayant un gap de 1.2 mm. Ils ont remarqué que la démarcation temporelle entre les différents pics de courant d'un même demi-cycle de la tension appliquée était environ deux ordres de grandeur plus élevée que lors d'une décharge filamentaire, excluant ainsi ce mode de

décharge en régime multi-pics. Les auteurs font également la remarque que les pics suivants le premier claquage ne sont en fait qu'une oscillation de la région de la chute cathodique en s'appuyant sur le fait que le courant de conduction ne s'approche pas de 0 entre les multiples pics (voir figure 16). De manière expérimentale, ils ont aussi conclu que l'ajout d'impuretés d'azote décuple le phénomène des multi-pics.

En support avec leurs mesures expérimentales, les auteurs ont aussi proposé un modèle simple en une dimension basé la multiplication électronique associée au premier coefficient de Townsend. Les équations de conservation des fluides d'électrons et d'ions positifs sont ensuite couplées à l'équation de Poisson pour la distribution du champ électrique de charge d'espace dans l'espace inter-électrodes et aux équations de Kirchhoff pour les aspects électriques. À l'aide de ce modèle et d'un certain nombre d'approximations, ils ont pu synthétiser une caractéristique courant-tension pour le régime multi-pics (ligne pointillée – chute cathodique et

courant de conduction) en relativement bon accord avec les mesures expérimentales (ligne pleine – tension au gaz et courant de décharge). Les données sont présentées à la figure 17.

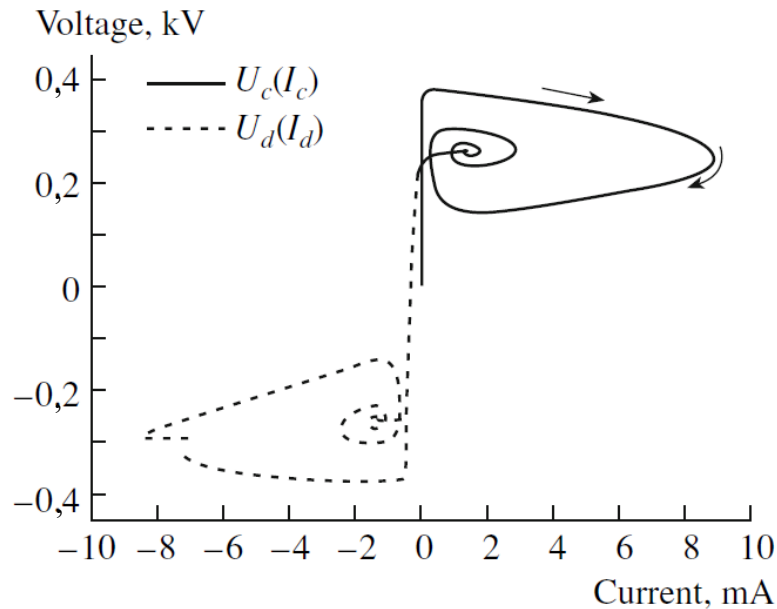


Figure 17 Graphique du voltage en fonction du courant. En pointillés se trouve la tension au gaz en fonction du courant de décharge et en ligne pleine se trouve la tension dans la chute cathodique en fonction du courant de conduction. Modélisé à une fréquence de 7 kHz et 3,8 kV pic-à-pic de voltage appliqué. Graphique issu de [39].

D'autres groupes de recherches se sont penchés sur le sujet des multi-pics ; pendant que certains se sont concentrés sur la présence de ce type de régime dans des DBD alimentées par un voltage pulsé [40], d'autres se sont orientés vers l'apparition de ce régime sous différents gaz vecteurs et pressions [41]. Dans le cas de l'azote, Y.H. Choi *et al.* ont pu noter l'influence du deuxième coefficient de Townsend sur le caractère multi-pics [42].

Dans un article paru en 2007, Yan Zhang *et al.* ont trouvé que dans le cas d'une DBD en hélium à la pression atmosphérique, les électrons accumulés sur les diélectriques après la première décharge jouent un rôle important dans les pics suivants [43]. Ils ont étudié la variation



du nombre de pics présents par demi-cycle en faisant varier plusieurs paramètres expérimentaux (taille du gap, fréquence, tension appliquée). Il a été remarqué que la diminution de la fréquence et de la taille du gap, ainsi que l'augmentation de la tension appliquée accentuent le caractère multi-pics. Ils ont repoussé l'idée de L. Magolini [44] que la distribution radiale du champ électrique soit à l'origine de ce régime pour des électrodes rectangulaires. Par contre, compte tenu d'une présence plus longue du champ électrique appliqué dans le cas d'une fréquence plus faible, le transfert d'énergie aux électrons est plus long, ce qui expliquerait l'allumage de décharges subséquentes. Les deux facteurs principaux qu'ils identifient sont donc l'accumulation de charges sur les diélectriques et la valeur plus élevée du premier facteur d'ionisation du gaz vecteur [43].

Dans le cas de l'article écrit par Dezhen Wang *et al.* [45], un modèle de fluide d'une DBD en hélium à la pression atmosphérique a été construit pour essayer d'expliquer les mécanismes provoquant le régime multi-pics. Le modèle est constitué de deux équations de continuité (particules chargées et atomes métastables) ainsi que la deuxième loi de Kirchhoff. Ce modèle prend donc en compte un bilan gains-pertes de particules chargées (par les procédés d'ionisation directe et par étapes, transfert d'ionisation, ionisation Penning et la recombinaison dissociative), et de particules excitées (excitation directe et désexcitation). Les auteurs ont pu modéliser les variations de champs électriques résolus spatialement pour les différents pics de courant et ont remarqué que l'augmentation du champ électrique dans la zone de la chute cathodique est beaucoup moins marquée pour les décharges secondaires, voire inexistante. De plus, la densité électronique dans la région cathodique chuterait elle aussi. Leur conclusion va dans la même direction que les auteurs de [43] quant aux mécanismes gouvernant ces décharges.

Bien que plusieurs auteurs aient abordés la physique des DBD en hélium en régime multi-pics, les diagnostics sont principalement électriques de sorte que l'état des connaissances sur la densité et la température des espèces actives demeurent à niveau embryonnaire. En particulier, aucun auteur ne s'est intéressé à l'évolution de la température des électrons dans ce régime pour lequel des variations spatio-temporelles importantes sont attendues. En plus, tel que décrit plus haut, les études sont généralement concentrées sur des plasmas d'hélium, ou encore en présence d'impuretés diatomiques [39]. Aucune littérature n'existe en conditions pertinentes pour le dépôt de couches minces fonctionnelles et multifonctionnelles. C'est donc en réponse à ces défis scientifiques et technologiques que nous avons identifié les objectifs spécifiques de ce mémoire de maîtrise qui seront traités dans les prochains chapitres.

# Chapitre 2. Mesures électriques et spectroscopiques dans les DBD d'hélium en régime multi-pics

## 2.1 Introduction

En réponse aux nombreux défis scientifiques et technologiques associés au dépôt de couches minces fonctionnelles et multifonctionnelles dans les plasmas froids à la pression atmosphérique, l'objectif de ce chapitre est d'examiner les propriétés physiques des DBD homogènes en régime multi-pics propice à l'augmentation des puissances absorbées par les particules chargées dans la décharge et donc des vitesses de dépôts des couches minces. Les travaux sont ici réalisés dans l'hélium puisque ces décharges s'avèrent particulièrement riches d'un point de vue de la spectroscopie optique d'émission. En plus, comme nous l'avons mentionné au chapitre 1, les données spectroscopiques peuvent être analysées au moyen d'un modèle collisionnel-radiatif récemment mis au point dans le laboratoire afin d'en déduire la température des électrons.

Dans ce contexte, les mesures et analyses dans les DBD d'hélium en régime multi-pics sont présentées sous la forme d'un article récemment soumis à *Plasma Sources Science and Technology*. Pour ce travail, l'auteur a réalisé la majorité des mesures électriques et de spectroscopie optique d'émission. Quant aux mesures de spectroscopie optique d'absorption obtenues avec un laser à diode, elles ont été enregistrées par le stagiaire postdoctoral Jean-Sébastien Boisvert en collaboration avec le stagiaire d'été Pierre-Gabriel Rozon. L'auteur a également rédigé le premier jet de l'article, lequel a ensuite été corrigé d'abord par le stagiaire postdoctoral Jean-Sébastien Boisvert et ensuite par le professeur Luc Stafford.

## **2.2 Emission and absorption diagnostics of a homogeneous dielectric barrier discharges with multiple current peaks in helium at atmospheric pressure**

# Emission and absorption diagnostics of a diffuse dielectric barrier discharge with multiple current peaks in helium at atmospheric pressure

V Pellerin-Boudriau<sup>1</sup>, J-S Boisvert<sup>1</sup>, P-G Rozon<sup>1</sup>, F Montpetit<sup>1</sup>, and L Stafford<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Département de Physique, Université de Montréal, Montréal (Québec) H3C 3J7, Canada

E-mail: [luc.stafford@umontreal.ca](mailto:luc.stafford@umontreal.ca)

Received xxxxxx

Accepted for publication xxxxxx

Published xxxxxx

## Abstract

Dielectric barrier discharge (DBD) is one of the most common means to sustain low-temperature diffuse discharges at atmospheric pressure. As atmospheric pressure plasma processing requires DBDs to work under various operating conditions, even diffuse discharges are often observed to exhibit multiple current peaks. In this work, multiple current peaks helium DBD is obtained by adding small concentration of argon in a nominally pure helium discharge. As the concentration of argon increases, multiple current peaks emerge while the discharge remains diffuse. Absorption spectroscopy is used to record the evolution of the He( $2^3S$ ) metastable atom. Even if quenching of the He( $2^3S$ ) metastable atom by argon is very effective, He( $2^3S$ ) density is found to still rise above  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$  in a multiple current peaks discharge with 1100 ppm of argon concentration. Optical emission spectroscopy of He  $n = 3$  levels is used to gain insights about the electron temperature ( $T_e$ ) through the means of a collisional-radiative model. For the multiple current peaks discharge with 1100 ppm of argon concentration,  $T_e$  reaches about 1.0 eV during the primary peak but only about 0.3 eV during the secondary peaks.

Keywords: Dielectric Barrier Discharge, Diffuse discharge, Multiple current peak, Electron temperature, Helium metastable atoms

## 1. Introduction

Over the last few decades, several atmospheric pressure diffuse discharge modes were sustained in Dielectric Barrier Discharges (DBD) [1][2]. The atmospheric pressure glow discharge (APGD) was the first one to be reported [3] and is probably the most widely used for plasma processing [4][5]. While some conditions (gas mixture, excitation frequency, gap distance, applied voltage, etc.) leads to filamentary discharge [6], other conditions allow the discharge to exhibit multiple current peaks while keeping a diffuse mode. Although not necessarily diffuse, multiple current peaks discharges at atmospheric pressure were reported as early as in the late 1960s [7]. However, systematic investigation of

multiple current peaks helium APGD was mostly performed in the early 2000s [8][9] (few studies were done on the basic phenomenology of multiple current peaks discharges in other gases, but multiple current peaks discharges are also observed in nitrogen and argon for instance [10][11][12]).

Through experimental and numerical investigation, several parameters were found to contribute to the apparition of secondary current peaks in helium APGD. The most common parameters are the applied voltage, the gas gap distance, the excitation frequency and admixture of a second gas. When a single peak helium APGD is observed, increasing the applied voltage or decreasing the gas gap raises the gas voltage and give rise to multiple current peaks [8][9][13][14][15][16][17]. Decreasing the excitation frequency also triggers the apparition of multiple current peaks through the increase of

the rise time of the applied voltage [9][15][18][19]. Finally, the concentration of a second gas in the main gas flow is also a parameter allowing the appearance of multiple current peaks as it controls the ionization pathways and thus the electron multiplication [20][21]. Let us note that decreasing the pressure can also lead to the formation of multiple current peaks [10].

In this work, emission and absorption spectroscopy are performed on a multiple current peaks helium APGD. The apparition of multiple current peaks is controlled by the addition of argon impurities in the <50 to 2300 ppm range. While helium atoms in a metastable state are obtained from absorption spectroscopy, the electron temperature ( $T_e$ ) is obtained by optical emission spectroscopy (OES) of He  $n = 3$  levels coupled with the predictions of a collisional-radiative (CR) model. Section 2 describes the experimental setup and the diagnostic methods while section 3 is devoted to the experimental results. In section 4, some basic mechanisms controlling the emergence of multiple current peaks in a helium APGD are discussed.

## 2 Experimental setup and diagnostic methods

The experimental setup used in this work is shown in Figure 1. The discharge is generated inside a fused silica tube of 2 and 4 mm of inner and outer diameters respectively. The main working gas is helium (Praxair UHP 5.0) and is set at constant flow of 3 L/min. The pressure inside the tube is measured by a capacitive manometer on the inlet side (MKS 722B) and is fixed at 760 Torr. On the outlet side, a pump is connected to control the pressure. In order to minimize the impurities, the reactor is pumped to a residual pressure < 0.1 Torr, then the system is purged with steady flow of helium for a few minutes. Once the pressure and the helium flow are steady, admixture of argon (Praxair PP 4.8) can be supplied to the main gas flow in the <50 to 2300 ppm range.

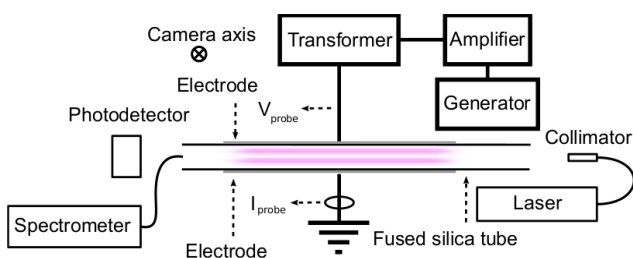


Figure 1. Experimental setup. The discharge length in the flow axis is 20 cm. OES and laser absorption spectroscopy are performed along the flow axis. Camera (not shown) measurements are recorded perpendicularly to ensure the whole gas gap is resolved.

The electric field is applied through two silver-paste electrodes (ESL 9916), painted on opposite sides of the tube [22]. Each electrode covers a surface of approximately 2 mm  $\times$  200 mm. The discharge is sustained with a sinusoidal waveform of 2 kV of amplitude at a frequency of 12 kHz. This

is realized with an arbitrary waveform generator (Agilent 33220A) connected to a linear power amplifier (Crest Audio CC4000). The amplifier is then connected to the discharge cell through a step-up transformer (Montoux 600VA60V/9kV) [23]. As shown in Figure 1, the current flowing through the discharge cell is measured by a current transformer (Pearson 2877) placed near the ground electrode and the applied voltage on the discharge cell is measured by a high-voltage probe (Tektronix P6015). To obtain the discharge current and the gas voltage, both electrical probes were connected to an oscilloscope (Tektronix TDS2014). The displacement current and the memory voltage were taken into account by using the standard DBD equivalent circuit equations [24].

### 2.1 Optical emission spectroscopy

In order to investigate space and time-resolved distribution of the light emission, fast imaging was performed with the help of an iCCD camera (Andor PCI DH520-18F-01). The camera was placed perpendicularly to the gas flow axis to record the spatial distribution along the inter-dielectric axis. Time-resolved OES measurements are recorded by an iCCD camera (Princeton Instrument, Pi-Max 3) installed on a monochromator (Princeton Instruments, IsoPlane-320 with a 300 lines/mm grating).

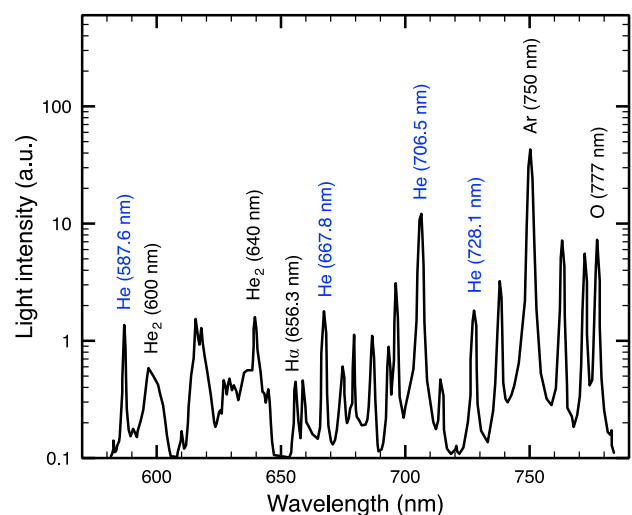


Figure 2 Typical optical emission spectrum from 570 to 790 nm. The emission is averaged over the whole cycle of the discharge by the use of an integration time of 210 ms.

All optical emission spectra are recorded from 560 to 790 nm and corrected by the response curve of the whole optical system (optical fibre, monochromator and iCCD). As shown in Figure 1, the optical fibre is facing one end of the discharge tube through a fused silica window. As a consequence, the light measurement is averaged over the 20 cm of the discharge length. An example of optical emission spectrum is shown in Figure 2 for a helium discharge with argon admixture.

In this spectrum, four helium lines (emanating from the  $n = 3$  level) are observed. They are the  $\text{He}(3^3D \rightarrow 2^3P)$  at 587.6 nm, the  $\text{He}(3^1D \rightarrow 2^1P)$  at 667.8 nm, the  $\text{He}(3^3S \rightarrow 2^3P)$  at 706.5 nm and the  $\text{He}(3^1S \rightarrow 2^1P)$  at 728.1 nm. In typical helium APGD, the  $n = 3$  excited states are known to be populated by direct electron impact excitation on the ground state, by stepwise electron impact excitation from helium metastable atoms and by electron recombination of molecular helium ions [25][26]. In Figure 2, a few argon 4p-to-4s lines are also present. The most intense emission at 750 nm is due to the superposition of the unresolved argon lines at 750.4 and 751.5 nm. In addition, microleaks in the order of a few ppm of ambient air inside the discharge cell is almost inevitable. Those microleaks can be observed in OES. The  $\text{H}_\alpha$  line at 656.3 nm and the overlapping  $\text{O}(3p^5P \rightarrow 3s^5S)$  lines at 777 nm are examples of transition expected when humid air leaks into the discharge even in the ppm range [27][28][29]. Finally, usually attributed to the helium excimer, molecular bands are observed around 600 and 640 nm [26][30].

From the combination of OES measurements of the four helium lines (emanating from the  $n = 3$  level) and a collisional-radiative model describing the populations of helium  $n = 3$  levels developed in a previous study [31], the electron temperature can be deduced. The CR model includes all the processes contributing significantly to the production or the destruction of the upper level of the four observed helium transitions. These include electron impact on the ground state helium atoms, stepwise electron impact excitation on both helium metastable states as well as excitation transfer between  $n = 3$  states. Quenching reactions and other radiative decay are also considered. The CR model assumes a Maxwellian electron energy distribution function (EEDF) and uses the total metastable atom density, the neutral density ( $n_g = 2.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) and the neutral gas temperature ( $T_g = 300 \text{ K}$ ) as input parameters. In such conditions, the relative emission intensities of helium  $n = 3$  predicted by the CR model become solely dependent on the electron temperature and the relative population of metastable helium atoms with respect to ground state helium atoms,  $I_\lambda = f([\text{He}^m]/[\text{He}], T_e)$ . The electron temperature can therefore be obtained by comparing calculated line ratios for triplet and singlet helium  $n = 3$  states as a function of the electron temperature to the corresponding experimental OES ratios, using the population of helium metastable atoms obtained from absorption spectroscopy (see below) as input parameter in the model. Experimental line ratios are obtained from measuring the maximum intensity of each helium line.

## 2.2 Absorption spectroscopy

As  $\text{He}(2^3S)$  metastable atoms can contribute to stepwise electron-impact ionization and excitation, Penning ionization and excitation, secondary emission, and plasma chemistry through dissociation reactions of reactive species, they play a

very important role in low-temperature atmospheric pressure discharges. In addition, their density is needed as an input in the CR model for the determination of  $T_e$ . In order to measure their time-resolved density, laser absorption spectroscopy was used. The method is very similar to the ones reported previously [32][33][34]. However, a broadband polarized single mode Keopsys fibre laser (model CYFL-GIGA-10-LP-1083) is used instead of the more common narrowband diode lasers. As shown in Figure 1, the laser light passes through the whole length of the discharge (20 cm) and is recorded by a photodetector (Thorlabs PDA36A 350 – 1100 nm) covered by a 1050 nm highpass filter. Unlike the diode laser used in a previous work [35], the widths of the Keopsys fibre laser line is comparable to the absorption linewidths. Therefore, the relationship between the absorber density and the absorption measurement must account for this linewidth. As this relation depends on both absorption and emission linewidths, the method developed by Mitchell and Zemansky [36] and adapted later for atmospheric pressure plasmas [37] is needed. In this case, the  $\text{He}(2^3S)$  metastable atoms density is given by

$$n_i = \frac{2Z_4 \epsilon_0 m_e c}{\pi e^2 \sqrt{\ln 2}} \frac{\Delta \nu_D}{f_{ik} \sum T_{nm}} \frac{k_0 l}{l} \beta \int_0^\infty \int_{-\infty}^\infty \frac{e^{-y^2} dy}{\beta^2 + (\omega - y)^2} d\omega$$

Equation 1

where  $\epsilon_0$  is the vacuum permittivity,  $e$  and  $m_e$  are the electron charge and mass,  $c$  is the speed of light,  $f_{ik} = 0.48$  is the oscillator strength of the ( $2^3S \rightarrow 2^3P$ ,  $J = 1$ ,  $J = 2$ ) absorption line,  $Z_4 = 3$  is the number of sublevels of the metastable state,  $\Delta \nu_D$  is the Doppler broadening,  $k_0$  is the absorption coefficient at the frequency  $\nu_0$ ,  $l = 20 \text{ cm}$  is the length of the discharge along the absorption axis, and  $\beta$ ,  $\omega$  and  $y$  are defined in [35]. The only differences with previous work are the laser broadening (known to be 2 GHz with a gaussian profile) that is needed for the calculation of  $k_0 l$  and the  $\sum T_{nm}$  that takes into account the polarization of the laser light. To consider the convoluted absorption of the unresolved  $J = 1$  and  $J = 2$  lines, measurements are calibrated on the  $J = 0$  absorption line with the well-known  $\sum T_{nm} = 1/3$  for linearly polarized laser light [38].

## 3. Results

The methods described in the previous section are now used to characterize helium APGD in the presence of multiple current peaks. As multiple current peaks can emerge from various experimental parameters, in this work, the appearance of multiple current peaks is controlled by varying the argon concentration in the nominally pure helium discharge. Hence, while the applied voltage amplitude, the excitation frequency, the helium flow rate and the pressure are fixed at 2 kV, 12 kHz, 3 L/min and 760 Torr respectively, the argon concentration is gradually increased from <50 to 2300 ppm. Let us note that too much argon concentration (>1 %) in a

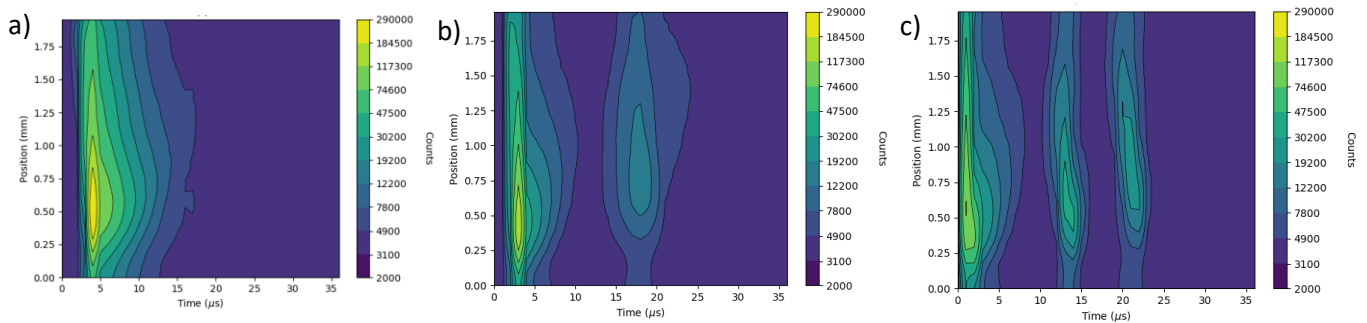


Figure 3. Distribution of the light emission (180 to 850 nm) across the gas gap as function of time during the half-cycle of the applied voltage. The high-voltage electrode is positioned above 2 mm. The positive polarity of the applied voltage is displayed. The exposure of the camera is 500 ns accumulated over 1000 cycles. a) nominally pure helium, b) 900 ppm of argon in helium, c) 1100 ppm of argon in helium.

helium APGD leads to filamentary discharge and is therefore not considered in this work [39][40].

### 3.1 Observation of multiple current peaks

In order to assess the presence of multiple current peaks let us first consider fast imaging. Figure 3 illustrates the time-resolved distribution of the light emission (180 to 850 nm) across the inter-dielectric gap for three different argon concentrations. In this figure, the anode lies above position 2 mm and the cathode resides below position 0 mm. Figure 3a represents the case of nominally pure helium. As expected from a diffuse DBD in helium, the light distribution behaviour is that of an APGD [24][2]. More precisely, the first light emission occurs on the anode side, which is in accordance with the Townsend breakdown mechanism. A few microseconds later, the light emission becomes much stronger on the cathode side; a behaviour ascribed to the formation of the cathode fall during the transition to the subnormal glow regime. The light distribution remains approximately the same as in the subnormal glow for the next 10  $\mu$ s during which the light emission slowly vanishes.

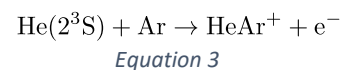
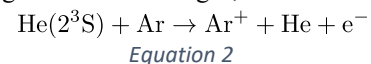
In Figure 3b the light emission distribution is shown when a concentration of about 900 ppm of argon is added to the nominally pure helium gas. The most visible influence of the addition of argon is the appearance of a second light emission maximum 15  $\mu$ s after the first one. Aside from the secondary peak of light emission, another difference with the nominally pure helium case is that even if the first light emission emerges on the anode side, the transition to the subnormal glow discharge occurs faster. In addition, the maximum intensity is lower but the time during which no light emission is recorded is overall shorter in Figure 3b than in Figure 3a. Figure 3b also shows that the light emission maximum of the secondary peak is in the middle of the gas gap rather than on the cathode side (as it is for the primary peak). This suggests that the secondary peak does not behave as a glow discharge. In fact, modelling in helium-nitrogen DBD suggests that multiple current peaks behave as a Townsend discharges rather than as glow discharges as they exhibit higher ion density than electron

density [20]. Their maximum of ion density is also found in the middle of the gas gap rather than on the cathode side.

In Figure 3c the light emission distribution is shown for a concentration of about 1100 ppm of argon admixture. In this condition, a third light emission peak is visible. As the third light emission peak appears, the same features as those observed in Figure 3b occur but slightly more pronounced. The transition of the primary peak to the subnormal glow regime is faster and the intensity of the primary light emission peak is lower. In summary, as the concentration of argon increases, the number of light emission peak increases while the maximum of the light emission decreases. At higher argon concentrations, the light emission is also present later in the half-cycle. This suggests stronger bulk memory effect, which is consistent with the observation of faster breakdown and less intense light maxima.

### 3.2 Evolution of the $He(2^3S)$ metastable atoms

In helium APGD, the bulk memory effect is typically attributed to ions trapped in the positive column [1]. Although experimental investigation of ions in the bulk is hard to achieve, measurement of the  $He(2^3S)$  metastable atoms, contributing to electron-impact stepwise ionization and Penning ionization, can be very helpful to understand the discharge kinetics. In fact, in helium-argon mixtures, the quenching rate of  $He(2^3S)$  by argon in the afterglow is of the order of  $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  [41], making it more efficient than conversion of  $He(2^3S)$  by three body collisions ( $10^{-34} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$  [42]) at atmospheric pressure even when the argon concentration is as low as 10 ppm. As a consequence, above a few ppm of argon in the helium gas, reactions



become very efficient. In presence of Ar impurities,  $Ar^+$  and  $HeAr^+$  ions are expected to be dominant over the  $He^+$  and  $He_2^+$



ions. This assertion is supported by modelling in helium-nitrogen mixtures for which  $N_2^+$  and  $N_4^+$  become dominant ions at nitrogen concentration above a few tens of ppm [27]. As  $He(2^3S)$  contributes strongly to the production of those ions, measurements of  $He(2^3S)$  density can provide valuable information about the discharge kinetics.

The time-resolved population of  $He(2^3S)$  atoms is shown in Figure 4 with the time resolution defined by the photodetector being below  $0.5 \mu s$ . In Figure 4a, the discharge is ignited in nominally pure helium. In this case, the density of  $He(2^3S)$  is quite high. It reaches a maximum value of  $6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  slightly after the discharge current peak and never falls below  $10^{11} \text{ cm}^{-3}$  during the whole discharge cycle. In Figure 4b, the concentration of argon in the helium gas is about 900 ppm and the maximum value of the metastable density decreases by about one order of magnitude with respect to the nominally pure helium case. The metastable density rapidly falls to about  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$  between the primary and the secondary peaks and drops below  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$  after the secondary peak. Finally, in the case of an argon concentration of about 1100 ppm in the helium gas, the density of  $He(2^3S)$  atoms exhibits three peaks as expected from the three discharge current peaks. The maximum value of  $He(2^3S)$  is almost the same as it is for 900 ppm suggesting that in this concentration range, the density of  $He(2^3S)$  atoms is less dependent on the density of argon than a very low concentration. In comparison with the case of nominally pure helium, the full width at half maximum of the metastable density peak is drastically reduced at 900 and 1000 ppm. This illustrates the very efficient quenching of  $He(2^3S)$  atoms by argon atoms and thus the dominant role of Equation 2 and Equation 3 at high argon concentration.

Together with the evolution of the  $He(2^3S)$  population, Figure 4 illustrates the gas voltage and the discharge current during the whole discharge cycle for different argon concentrations. The electrical behaviour of the discharge with increasing argon concentration is in good agreement with fast imaging results. As the concentration of argon rises, the number of current peak increases and the amplitude of the primary current peak decreases. All those features are in line with the fact that bulk memory is enhanced by the presence of discharge peaks during a longer portion of the half-cycle of the applied voltage. It is also possible to observe that the gas voltage at which the secondary discharge current peaks occur is lower than the gas voltage of the primary peak. Also, regardless of the argon concentration, the metastable density always peaks slightly after the discharge current. A behaviour typical of the density of  $He(2^3S)$  during the afterglow of a pulsed discharge [43].

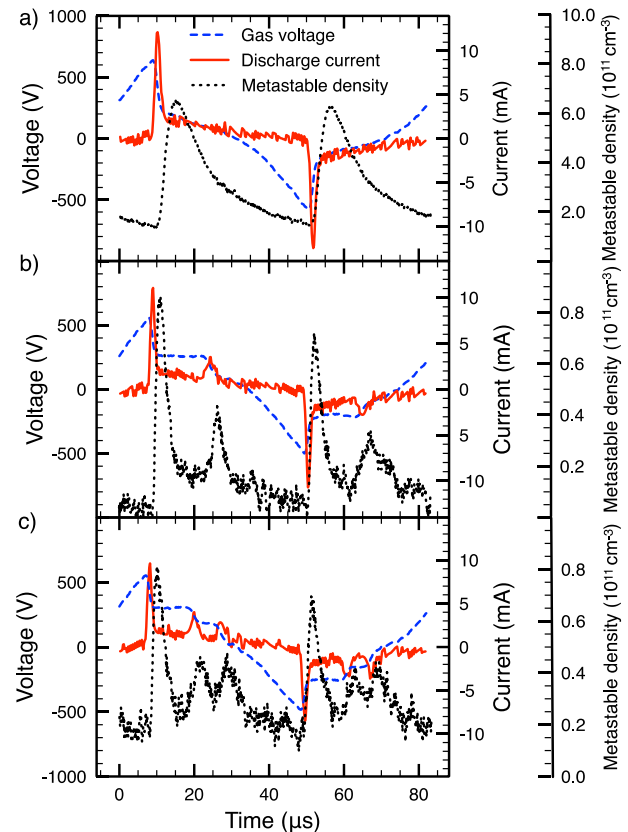


Figure 4. Evolution of  $He(2^3S)$  density, gas voltage and discharge current during the cycle. a) Nominally pure helium, b) about 900 ppm, c) about 1100 ppm of argon concentration.

### 3.3 Evolution of the electron temperature

From time-resolved OES measurements of helium  $n=3$  lines coupled with the predictions of a CR model for helium  $n=3$  states, the evolution of  $T_e$  can be obtained during the half-cycle of the applied voltage. This is shown in Figure 5 where the line intensities are recorded with an exposure of 100 ns accumulated over 500 or 2000 cycles depending on the line. Since the electron temperature can be obtained from both intensity ratios (i.e., the triplet ratio  $He(3^3D \rightarrow 2^3P) / He(3^3S \rightarrow 2^3P)$  and the singlet ratio  $He(3^1D \rightarrow 2^1P) / He(3^1S \rightarrow 2^1P)$ ), the average value is displayed in Figure 5. Let us note that a very good agreement was obtained between both ratios. For instance, at the maximum value of  $T_e$  for the nominally pure helium case, the singlet ratio is equal to 0.88 and the triplet ratio is equal to 0.069, corresponding to  $T_e = 0.38 \text{ eV}$  and  $T_e = 0.37 \text{ eV}$ , respectively.

In Figure 5a, the case of nominally pure helium is displayed along with the discharge current. As expected for the primary current peak,  $T_e$  rises before the current [31]. After reaching a maximum value of about 0.4 eV,  $T_e$  decreases to values about 0.2 eV before vanishing below the detection level (due to the very low emission intensities of helium  $n=3$  lines). In Figure 5b, the case 1100 ppm of argon concentration is shown.  $T_e$  also rises to a value of 0.4 eV before the current

peak but reaches up to 1.0 eV during the current maximum before falling back to 0.4 eV. This brief and high value of  $T_e$  suggests that the transition to the subnormal glow discharge is more “energetic” in presence of argon admixture than it is for the nominally pure helium case. Due to the very low emission intensities of helium  $n=3$  lines between the multiple current peaks, no  $T_e$  values can be obtained in these time frames. For the secondary peaks,  $T_e$  rises to about 0.3 eV for a few microseconds. In any case, all current peaks seem to be preceded by a rise in the electron temperature. This is consequent with the Townsend breakdown of the primary peak and the fact that secondary peaks behave as Townsend discharges.

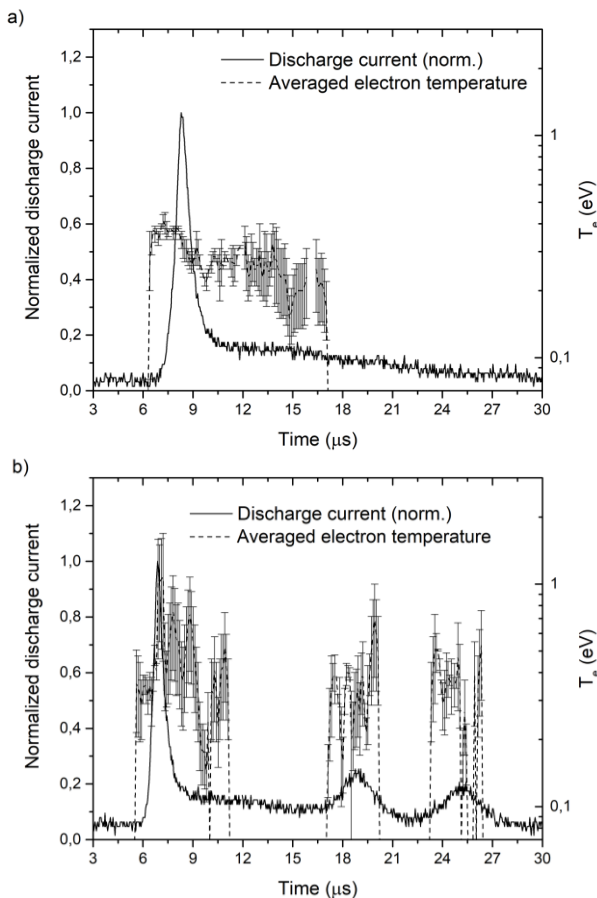


Figure 5. Discharge current and electron temperature during the half-cycle. For OES measurements, line intensities are recorded with an exposure of 100 ns accumulated over 500 or 2000 cycles. a) Nominally pure helium, b) 1100 ppm of argon concentration.

## 4 Discussion

### 4.1 Time-resolved OES

In line with the  $\text{He}(2^3\text{S})$  density and  $T_e$ , the discharge kinetics can be further discussed with the help of time resolved OES. Figure 6 presents the evolution of the measured current and line intensities of the helium (706.5 nm), argon (750 nm)

and oxygen (777 nm) for the case of nominally pure helium and 1100 ppm of argon in the helium gas.

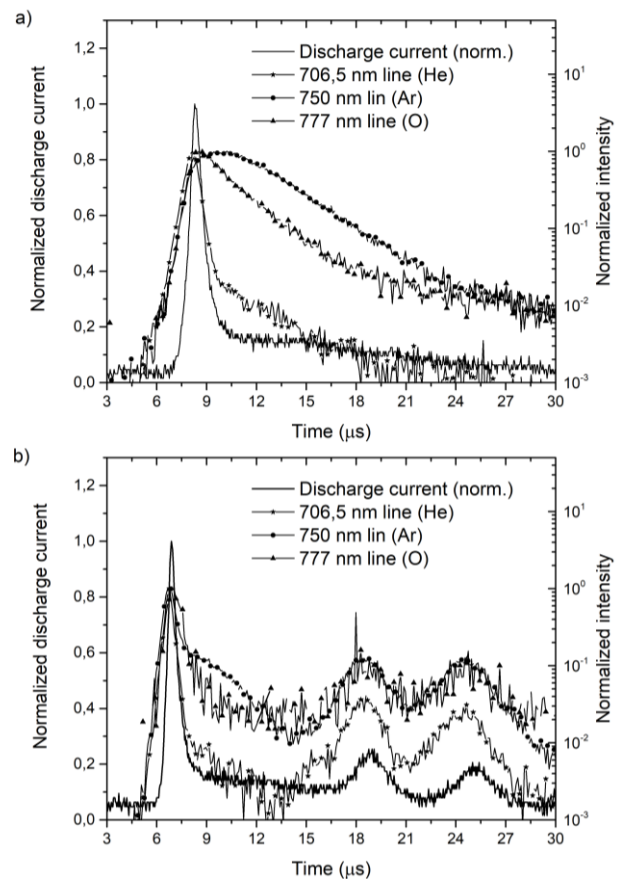


Figure 6. Evolution of the current and the intensity of the helium (706.5 nm), argon (750 nm) and oxygen (777 nm) lines during the half-cycle of the applied voltage. The exposure is 100 ns accumulated over a few hundred cycles. a) nominally pure helium, b) 1100 ppm of argon in the helium gas.

Figure 6a shows the case of nominally pure helium for which only one current peak is observed. As expected from the literature [44], the helium line at 706.5 nm reaches its maximum slightly before the current. This is consistent with the electron temperature previously shown to rise before the current peak. As the  $\text{He}(2^3\text{S})$  density (reported in Figure 4) reaches a maximum after the current peak, the population of  $\text{He}(3^3\text{S})$  states giving rise to the line at 706.5 nm should first be dominantly due to electron impact excitation on ground state helium atoms (and excitation transfer reactions) and then to stepwise electron-impact excitation involving metastable  $\text{He}(2^3\text{S})$  atoms (and excitation transfer reactions). On the other hand, the oxygen and argon lines at 777 and 750 nm reach a maximum either on the maximum or immediately after the current. In addition, these intensities decrease much slower than the helium line. Such behavior being very similar to the population of metastable  $\text{He}(2^3\text{S})$  atoms, these results indicate that the population of emitting Ar and O levels is dominated by Penning excitation involving metastable  $\text{He}(2^3\text{S})$  atoms [29].

Figure 6b presents the case of a concentration of 1100 ppm of argon in the helium gas where multiple current peaks are observed. First, the fast rise of the helium line before the current rise is in good support with the initially high electron temperatures observed in Figure 5. Similarly, the helium line also reaches a maximum before the secondary peaks, indicating a rise of  $T_e$  between the first and second discharge ignition. However, in contrast to the results presented in Figure 6a, the time evolution of the oxygen and argon lines at 777 and 750 nm with 1100 ppm of argon in the helium gas are similar to those of the helium line. This suggests that the population of emitting Ar and O levels is no longer dominated by Penning excitation involving metastable He( $2^3S$ ) atoms; this feature is ascribed to the significant quenching of metastable He( $2^3S$ ) atoms in presence of the argon admixture leading to a significant decrease of their density (reported in Figure 4). In such conditions, excitation of argon and oxygen most likely involve electron-impact excitation on ground state argon and oxygen.

#### 4.2 Electron temperature between the current peaks

Since the intensity of the helium lines becomes very weak between the current peaks, it is not possible to determine  $T_e$  from OES coupled with the CR model during the complete half-cycle of the applied voltage. In order to estimate the electron energy between the current peaks, the ratio of the argon line (at 750.4 nm) over the discharge current is considered. Assuming that the argon 4p states in helium discharges with argon admixture are mostly populated by direct electron impact excitation on ground state argon atoms, the ratio of the argon 4p-to-4s line intensity over the discharge current (assumed proportional to the electron density) should follow the behavior of the electron energy (or more precisely of the rate for electron-impact excitation). Figure 7 illustrates the evolution of this ratio during the half-cycle of the applied voltage in the case of 1100 ppm of argon concentration. In support to the results presented in Figure 5b, Figure 7 confirms that  $T_e$  reaches a maximum at the maximum of the primary discharge current peak, as opposed to the case of nominally pure helium. On the other hand, between the current peaks, a rise of the ratio is observed before the maximum of the current.

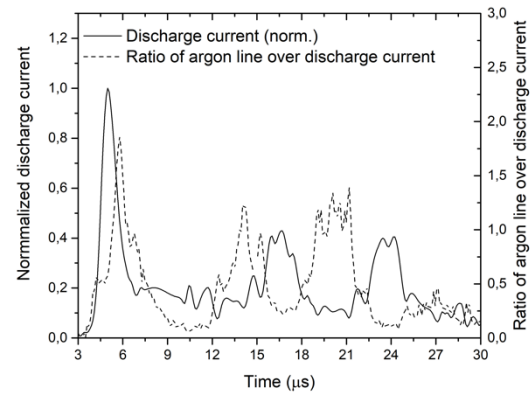


Figure 7. Ratio of argon emission intensity (750.4 nm) over the discharge current together with the discharge current during the half-cycle of the applied voltage when 1100 ppm of argon is added to the nominally pure helium gas.

#### 4.3 Influence of argon concentration on helium APGD

Aside from the apparition of multiple current peaks, the characteristics of a helium APGD is known to be strongly affected by the addition of a gas admixture such as nitrogen or argon [27][39]. To illustrate some of those characteristics, Figure 8 shows the total light intensity (spatially, spectrally and temporally integrated) during the half-cycle of the applied voltage together with the maximum value of the He( $2^3S$ ) density and the RMS current.

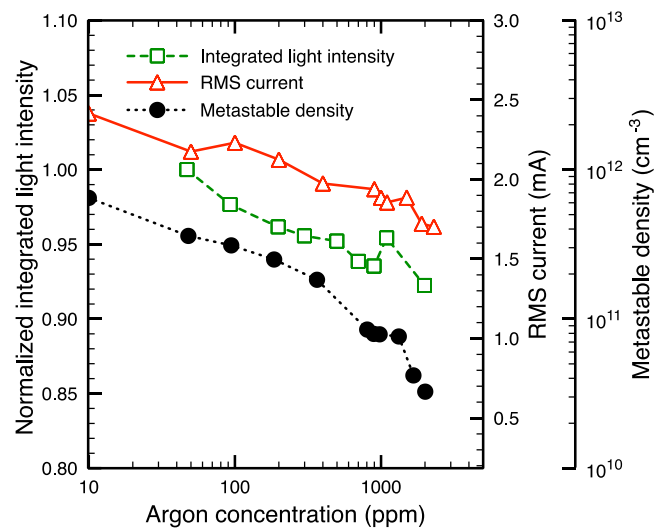


Figure 8. Total light emission (180 to 850 nm) during the half-cycle, maximum value of He( $2^3S$ ) density and RMS current as a function of the concentration of argon. The nominally pure helium case is approximately set at 10 ppm on the scale.

As the concentration of argon in the helium gas increases, the integrated light intensity and the RMS current are found to decrease. This illustrates that, not only the maximum current density is lower at high argon concentration (see Figure 4) but the whole discharge should be less efficient at providing excitation and ionization. This is in good agreement with

results of helium-nitrogen APGD modelling [21] reporting that the addition of about 10 ppm of admixture renders the discharge less and less effective at producing electrons. While the light intensity and RMS current tend to decrease with the concentration of argon, it is also possible to notice that at about 600 and 1000 ppm, deviations to the decreasing trend are observed. Those deviations correspond the concentrations at which the secondary and the tertiary peaks appear, suggesting that the discharge is slightly more efficient when the concentration of argon is just above the minimum value for an additional peak to emerge. In support to Figure 4, Figure 8 shows that He( $2^3S$ ) density decreases monotonically with the argon concentration; this behaviour is consistent with Equation 2 and Equation 3.

## 5 Conclusions

When sufficient argon concentration is added to a helium APGD, multiple current peaks are observed during the discharge half-cycle. Regardless of the concentration of argon, the primary discharge current peak is always higher than the secondary ones and each current peak is found to be preceded by a rise of the electron temperature. However, after each current peak, the electron temperature falls rapidly below half its maximum value. Increasing the argon concentration from a nominally pure helium discharge to about 1100 ppm, decreases the maximum helium metastable atoms density of about one order of magnitude. As the quenching of helium metastable atoms by argon is a very efficient pathway to generate argon ions, ions should be present during a longer portion of the half-cycle. This enhancement of the bulk memory effect would allow the secondary current peaks to behave as Townsend discharges. However, even if ionization occurs during a longer portion of the half-cycle, the addition of argon tends to decrease the overall electron production efficiency as it reduces significantly the ionization during the primary current peak. Finally, the behaviour of the helium APGD in the presence of argon admixture is found very similar to the one reported for helium-nitrogen mixtures. A similarity attributable in part to their lower ionization energy than the helium metastable energy.

## Acknowledgements

This work was funded by the Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) of Canada. The authors would like to acknowledge J. Margot for providing some of the equipment used in this work.

## References

[1] Massines F, Ghérardi N, Naudé N and Ségur P 2009 The European Physical Journal-Applied Physics **47** 22805  
 [2] Boisvert J S, Margot J and Massines F 2017 Plasma Sources Science and Technology **26** 035004

[3] Kanazawa S, Kogoma M, Moriwaki T and Okazaki S 1988 Journal of Physics D: Applied Physics **21** 838  
 [4] Roth J 2001 Industrial Plasma Engineering: Volume - Applications to Nonthermal Plasma Processing Industrial Plasma Engineering (Taylor & Francis) ISBN 9780750305457  
 [5] Massines F, Sarra-Bournet C, Fanelli F, Naudé N and Gherardi N 2012 Plasma Processes and Polymers **9** 1041-1073  
 [6] Kogelschatz U 2002 IEEE Transactions on Plasma Science **30** 1400 ISSN 0093-3813  
 [7] Bartnikas R 1968 Journal of Physics D: Applied Physics **1** 659  
 [8] Akishev Y S, Dem'yanov A, Karal'Nik V, Pan'kin M and Trushkin N 2001 Plasma Physics Reports **27** 164-171  
 [9] Radu I, Bartnikas R and Wertheimer M R 2003, IEEE Transactions on Plasma Science **31** 1363-1378  
 [10] Sublet A, Ding C, Dorier J, Hollenstein C, Fayet P and Coursimault F 2006 Plasma Sources Science and Technology **15** 627  
 [11] Choi Y, Kim J and Hwang Y 2006 Thin Solid Films **506** 389-395  
 [12] Jiang W, Tang J, Wang Y, Zhao W and Duan Y 2013 Physics of Plasmas **20** 073509  
 [13] Mangolini L, Orlov K, Kortshagen U, Heberlein J and Kogelschatz U 2002 Applied physics letters **80** 1722-1724  
 [14] Wang D, Wang Y and Liu C 2006 Thin Solid Films **506** 384-388  
 [15] Zhang Y, Gu B, Peng X, Wang D and Wang W 2008 Thin Solid Films **516** 7547-7554  
 [16] Chen B, Tan Z and Song X 2012 Vacuum **86** 1992-1997  
 [17] Chipier A S and Popa G 2013 Journal of Applied Physics **113** 213303  
 [18] Visentin G, Mangolini I, Orlov K, Kortshagen U and Heberlein J 2001 Experimental study of multiple current pulses in atmospheric pressure glow discharge Proceedings of the 15th International Symposium on Plasma Chemistry p 3251  
 [19] Zhang Y, Ning W and Dai D 2018 AIP Advances **8** 035008  
 [20] Golubovskii Y B, Maiorov V, Behnke J and Behnke J 2003 Journal of Physics D: Applied Physics **36** 39  
 [21] Martens T, Bogaerts A, Brok W and van Dijk J 2010 Applied Physics Letters **96** 091501  
 [22] Boisvert J S, Vidal F and Margot J 2018 Physics of Plasmas (1994-present) **25** 083514  
 [23] Naudé N 2005 Étude électrique de la physique d'une décharge de Townsend à la pression atmosphérique et de son interaction avec un générateur: modèle et expérience Ph.D. thesis Université de Toulouse  
 [24] Massines F, Rabehi A, Decomps P, Gadri R, Ségur P and Mayoux C 1998 Journal of Applied Physics **83** 2950-2957  
 [25] Bibinov N, Fateev A and Wiesemann K 2001 Journal of Physics D: Applied Physics **34** 1819  
 [26] Nersisyan G and Graham W G 2004 Plasma Source Science and Technology **13** 582  
 [27] Martens T, Bogaerts A, Brok W and Dijk J 2008 Applied Physics Letters **92** 041504  
 [28] Walsh J L, Liu D X, Iza F, Rong M Z and Kong M G 2010 Journal of Physics D: Applied Physics **43** 032001  
 [29] Boisvert J S, Margot J and Massines F 2016 Journal of Physics D: Applied Physics **49** 325201

- [30] Moravej M, Yang X, Nowling G, Chang J, Hicks R and Babayan S 2004 *Journal of applied physics* **96** 7011-7017
- [31] Gangwar R K, Levasseur O, Naudé N, Gherardi N, Massines F, Margot J and Stafford L 2016 *Plasma Sources Science and Technology* **25** 015011
- [32] Tachibana K, Kishimoto Y and Sakai O 2005 *Journal of Applied Physics* **97** 123301
- [33] Niermann B, Böke M, Sadeghi N and Winter J 2010 *The European Physical Journal D* **60** 489-495
- [34] Douat C, Kacem I, Sadeghi N, Bauville G, Fleury M and Puech V 2016 *Journal of Physics D: Applied Physics* **49** 285204
- [35] Boisvert J S, Sadeghi N, Margot J and Massines F 2017 *Journal of Applied Physics* **121** 043302
- [36] Mitchell A and Zemansky M 1961 *Resonance Radiation and Excited Atoms The Cambridge series of physical chemistry* (University Press)
- [37] Castanos-Martinez E and Moisan M 2010 *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **65** 199-209
- [38] Larat C 1991 *Laser LNA de puissance, application au pompage optique de l'hélium-3 et des mélanges hélium 3/hélium-4* Ph.D. thesis Université Pierre et Marie Curie-Paris VI
- [39] Guikema J, Miller N, Niehof J, Klein M and Walhout M 2000, *Physical Review Letters* **85**, 3817
- [40] Klein M, Miller N and Walhout M 2001 *Physical Review E* **64**, 026402
- [41] Pitchford L and Deloche R 1978 *The Journal of Chemical Physics* **68** 1185-1189
- [42] Deloche R, Monchicourt P, Cheret M and Lambert F 1976 *Physical Review A* **13** 1140
- [43] Claustre J, Boukandou-Mombo C, Margot J, Matte J-P and Vidal F 2017 *Plasma Sources Science and Technology* **26** 105005
- [44] Ricard A, Décomps P and Massines F *Coatings Technology* **112** 1-4

# **Chapitre 3. Mesures électriques et spectroscopiques dans les DBD d'hélium en présence d'hexaméthylsiloxane et d'oxygène**

## **3.1 Introduction**

Dans le chapitre précédent, nous avons eu recours à des caractéristiques courant-tension ainsi qu'à la spectroscopie optique d'émission et d'absorption afin d'examiner la physique des DBD dans l'hélium en régime multi-pics (mesures réalisées dans l'hélium pur mais aussi en présence d'impuretés d'argon). Ainsi, des paramètres primordiaux de la décharge ont pu être analysés, spatialement dans l'espace inter-électrodes et temporellement tout au long du demi-cycle de la tension appliquée. Ceci inclut la température et la densité des électrons mais aussi la densité d'atomes d'hélium dans un niveau métastable. Suite à ces travaux, ce chapitre est consacré à l'étude des DBD en présence de précurseurs pertinents pour le dépôt de couches minces fonctionnelles et multifonctionnelles. L'utilisation de tels dépôts dans le cas des traitements du bois a été survolée en introduction. Il y a un intérêt fort pour ce type de dépôt qui permet de créer une surface où se présentent des regroupements  $\text{SiO}_x$ ,  $\text{SiOCH}$  ou  $\text{SiOH}$ , par exemple. Dans ce contexte, nous décrivons d'abord le montage utilisé pour la création et la caractérisation de plasmas en milieux réactifs. Par la suite, nous exposons quelques données complémentaires à celles du chapitre 2 pour le régime multi-pics en présence d'un précurseur organosilicié, l'hexaméthylsiloxane (HMDSO), et d'un agent oxydant, l'oxygène ( $\text{O}_2$ ). Finalement, nous présentons les résultats d'une étude paramétrique sur l'influence de la

concentration de ces précurseurs sur les propriétés physiques de la DBD d'hélium obtenues par des mesures électriques et spectroscopiques couplées à un modèle collisionnel-radiatif. Notons que pour des questions d'accès optique au réacteur permettant l'injection de précurseurs, il n'était pas possible d'analyser la population des niveaux métastables de l'hélium par spectroscopie optique d'absorption.

### 3.2 Montage expérimental

Pour les mesures en plasmas réactifs, nous avons eu recours à un montage mis au point dans le cadre d'études antérieures destinées au traitement du bois [47]. La figure 18 montre la cellule de la DBD. En a), on aperçoit le porte-électrodes et en b) une des deux électrodes symétriques. La cellule de décharge est constituée de deux électrodes d'argent (*Conductive electrode material 9916* de Electro-Science Laboratories inc.) appliquées en peinture sur deux plaques identiques d'oxyde d'aluminium ( $Al_2O_3$ , 96,5%). La taille efficace des électrodes est de 25mm par 55mm et sont fixées sur les diélectriques à l'aide d'une colle époxy non-conductrice (*Araldite 2014-1*). Le porte-électrodes composé de téflon est séparé en deux pièces par des calles latérales en verre de 1mm d'épaisseur afin d'obtenir une distance constante entre les deux diélectriques tout en dirigeant le flux de gaz de manière unidirectionnelle. La partie la plus basse du porte-électrodes est fixée au fond de la chambre à vide.

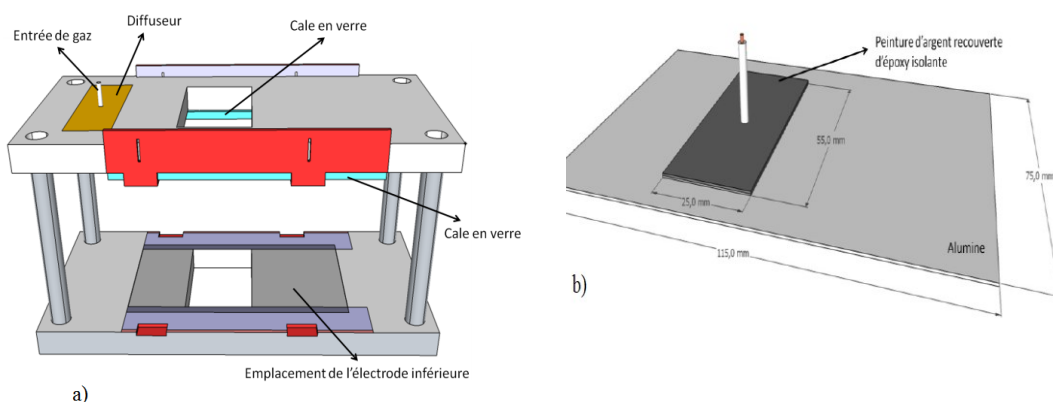


Figure 18 : Schéma du porte-électrodes (a) et d'une électrode d'argent peinte sur une plaque d'alumine (b). Ce montage est situé dans une enceinte fermée dans laquelle la pression est voisine de la pression atmosphérique. Images schématiques issues de [47].

Le montage et les appareils de mesure ne changeant pas entre ce nouveau montage et celui du chapitre précédent, ils ne seront pas rediscutés ici. Les seules distinctions dans ce chapitre sont que le voltage appliqué variait entre 1,3 kV et 2,5 kV à une fréquence de 12 kHz. Pour ce qui est de l'apport de gaz, les branchements nécessaires ne seront pas tous explicités ici dû à la complexité du montage. Globalement, le réseau de tuyauterie est constitué de sources gazeuses (gaz vecteurs et impuretés) mais aussi liquides (précurseurs organosiliciés), de 2 types de contrôleurs de débits et d'un nœud central où les différentes composantes se joignent avant de rentrer dans la chambre et donc dans l'espace inter-électrodes. Les sources gazeuses sont majoritairement l'hélium, dont le débit est contrôlé par un débitmètre massique programmable. Ce débitmètre peut, au besoin, être utilisé comme mécanisme facilitateur dans le deuxième type de contrôleur de débit incluant l'évaporation d'un liquide. Pour l'impureté d'oxygène, un débitmètre massique de 20 sccm (*standard cubic centimeters per minute*) contrôlé à l'aide d'un dispositif analogique permet l'apport de cette impureté dans le nœud central du réacteur. La seconde source est une molécule organosiliciée - l'hexaméthylidisiloxane (HMDSO) - et est



ajoutée dans la décharge en très petites quantités (ordre de la centaine de ppm). Le système d'apport est à l'écart dans le montage ; une bombonne d'argon est utilisée pour faciliter le passage du HMDSO liquide en exerçant une pression à une extrémité d'un cylindre métallique vers une ligne en acier inoxydable de 1/16<sup>e</sup> de pouce de diamètre. Le liquide entre dans une chambre d'évaporation (voir figure 19) pour passer en phase gazeuse et être mélangé au gaz d'hélium. Les débits liquides et gazeux sont contrôlés par des débitmètres massiques via un ordinateur. Le mélange hélium-HMDSO entre alors dans le mélangeur (*liqui-gas mixing device* dans figure 19 et donc vers l'intérieur de la chambre jusque dans l'espace inter-électrodes.

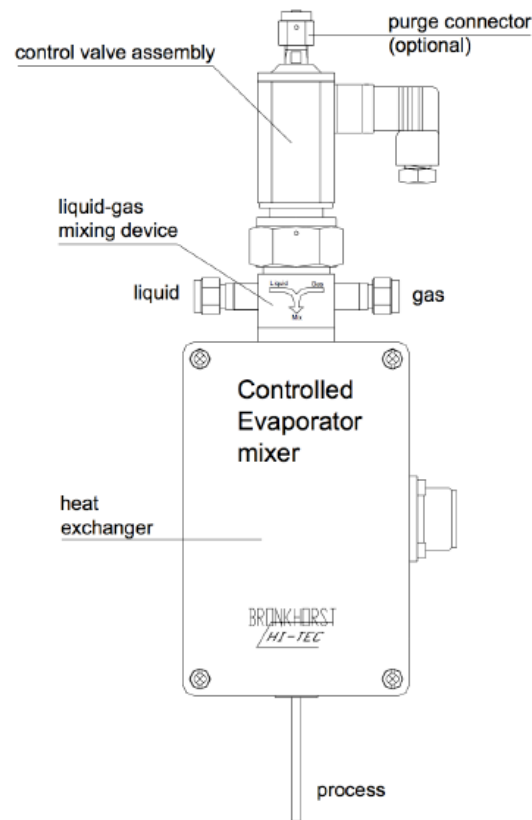


Figure 19 : Schéma de l'évaporateur chargé de mélanger les impuretés liquides au gaz vecteur. Schéma fourni par le fabricant [48].

L'enceinte de confinement est constituée d'une connexion de tuyauterie en «T» fermée aux 3 embouchures contenant approximativement 12 L de gaz à la pression atmosphérique. Un diffuseur de gaz est situé en amont de la décharge ainsi qu'une vitre de quartz en aval pour permettre aux photons de s'échapper de la cellule vers une fibre optique et permettre les diagnostics optiques. Cette même embouchure sert de porte d'entrée pour l'accès à la cellule de décharge pour les tâches de nettoyage du réacteur et des électrodes. L'embouchure opposée sert (i) d'entrée pour la haute tension (et la sortie du courant), (ii) d'entrée pour le gaz provenant du nœud mentionné plus haut, (iii) de sorties (deux sorties, voir plus bas) vers la pompe mécanique et (iv) de port d'attache pour la jauge de pression. La première sortie vers la pompe est utilisée pour purger l'enceinte de l'air ambiant. Quant à la deuxième, elle sert à contrôler finement la pression à l'intérieur de la décharge à l'aide d'une micro-valve. Il est à noter que durant une série d'expériences, le débit de gaz entrant est constant à 3 SLM (*standard liters per minute*) pour garder le caractère homogène de la décharge. Cette condition est nécessaire, comme il a été observé par Gherardi *et al.* [49] dans l'azote.

Compte tenu de la faible émission optique des DBD et du temps de décharge court ( $\sim 12\mu\text{s}$  pour une fréquence de 12 kHz pour un pic de courant par demi-cycle), il est nécessaire d'accumuler beaucoup de spectres pour obtenir des mesures avec des valeurs de signal/bruit décentes. De plus, pour être en mesure de suivre temporellement l'évolution des propriétés physiques de la décharge, le temps d'acquisition des données doit être relativement court. Toutes ces considérations techniques obligent l'utilisation d'un spectromètre muni d'une caméra CCD intensifiée synchronisée avec les mesures de tension appliquée. Comme les décharges homogènes sont très stables après les premières ignitions [26], il est possible de prendre

quelques milliers de spectres étalonnés sur plusieurs cycles de décharge pour obtenir assez de signal. Plus précisément, l'émission optique de la DBD est recueillie par une fibre optique à 18 brins. Ceux-ci sont assemblés de manière concentrique à l'embout dirigé vers la décharge et replacés linéairement à l'entrée d'un spectromètre (IsoPlane-320, Princeton Instruments) avec une largeur de fente de  $15\mu\text{m}$  et un réseau de 300 traits par millimètre. Tout le signal est ensuite intégré sur les pixels verticaux de la caméra CCD intensifiée (PI-MAX, Princeton Instruments), les pixels horizontaux étant liés au spectre de l'intensité lumineuse totale en fonction de la longueur d'onde. Les paramètres de prises de mesures pour les expériences contenant de l'oxygène et/ou du HMDSO correspondaient à 28000 accumulations par acquisition et 267 acquisitions de 150 ns sur une période de  $41,666\ \mu\text{s}$  (demi-cycle de la tension appliquée à une fréquence de 12 kHz). Comme toutes les décharges présentées dans le cadre de ce mémoire ont un caractère symétrique en ce qui a trait à l'intensité du courant entre les deux cycles de décharges, ne prendre que l'étude du demi-cycle était tout à fait légitime.

### **3.3 Régime multi-pics dans les plasmas réactifs**

Dans un premier temps, nous avons examiné la présence du régime multi-pics sur le montage destiné à l'étude des plasmas réactifs. La figure 20 présente les courants de décharge d'hélium pur ayant (a) la caractéristique d'un seul pic d'une décharge usuelle à faible tension et (b) un deuxième pic visible du courant de décharge à plus forte tension. Ces comportements sont similaires à ceux observés dans le chapitre précédent (article soumis à *Plasma Sources Science and Technology*).

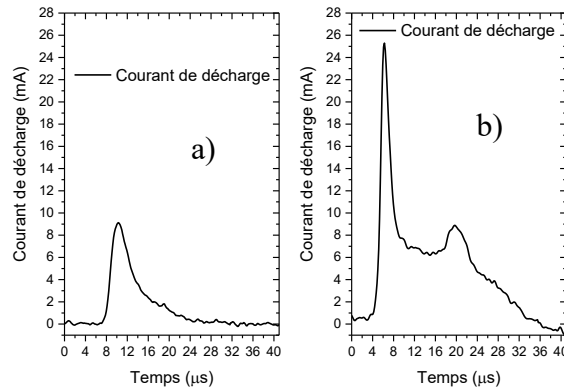


Figure 20 : Courant de décharge en fonction du temps pour un demi-cycle de tension appliquée. Les tensions appliquées sont de 1,3 kV (a) et de 2,5 kV (b).

En présence de précurseurs organosiliciés, on note sur la figure 21 une accentuation du régime multi-pics. En effet, en doublant la concentration de précurseur (la figure 21b étant doublée), on remarque que le premier pic de courant atteint un maximum moins élevé et une largeur moins prononcée, au bénéfice d'un nombre plus important de pics de courant. L'intensité des pics subséquents ne semble pas décroître drastiquement. Inspiré des travaux présentés au chapitre précédent en présence d'impuretés d'argon, on conclut que l'évolution de ce régime multi-pics est étroitement liée à la désexcitation collisionnelle des atomes d'hélium métastables qui jouent un rôle primordial dans la physique et les caractéristiques des DBD dans l'hélium.

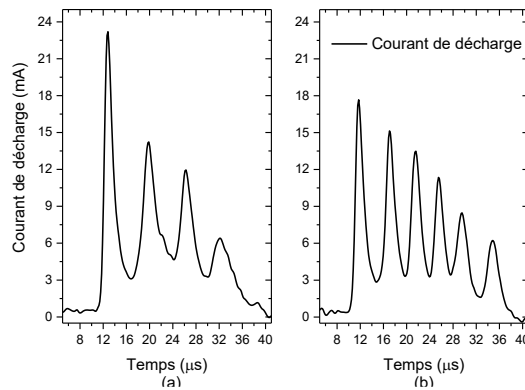


Figure 21 : Courant de décharge en fonction du temps pour un demi-cycle de décharge. Les concentrations de précurseurs sont de 80 ppm (a) et de 160 ppm (b).

Il est à noter que le régime multi-pics fut aussi observée en présence d'autres impuretés. Par exemple, une décharge avec une impureté d'oxygène ( $O_2$ ) fut aussi explorée, à différentes concentrations d'oxygène. Deux situations typiques sont présentées aux figure 22a et 22b, à des concentrations de 1,33‰ puis 5,33‰ du débit entrant. On remarque qu'entre les deux situations, le premier pics de courant disparaît complètement pour laisser la place à de beaucoup plus nombreux pics secondaires comparativement au cas du HMDSO (figure 21).

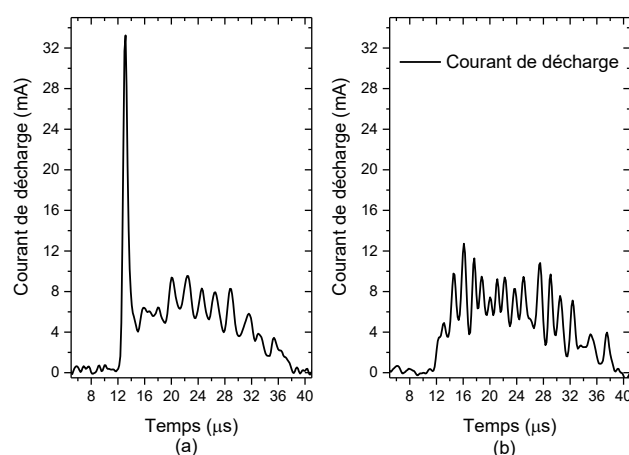


Figure 22 : Courant de décharge en fonction du temps pour un demi-cycle de décharge. Les concentrations d'oxygènes sont de 1,33‰ (a) et 5,33‰ (b).

Quant à la dernière situation étudiée, 80 ppm de HMDSO étaient présents en permanence dans la décharge, tandis que la concentration d'oxygène augmentait graduellement. Les courbes de courant de décharge sont présentées à la figure 23 pour encore une fois des concentrations de 1,33‰ (a) puis 5,33‰ (b). À nouveau, on remarque qu'entre les deux situations le premier pics de courant disparaît. De plus, son intensité diminue par rapport aux situations en présence d'oxygène ou de HMDSO seulement. Ainsi, à plus hautes concentrations du précurseur organosilicié et d'oxygène, on note que le régime multi-pics s'approche de plus en plus de la décharge dite filamentaire même si les filaments demeurent à toutes fins pratiques assez localisés dans le temps (la décharge conserve son caractère homogène).

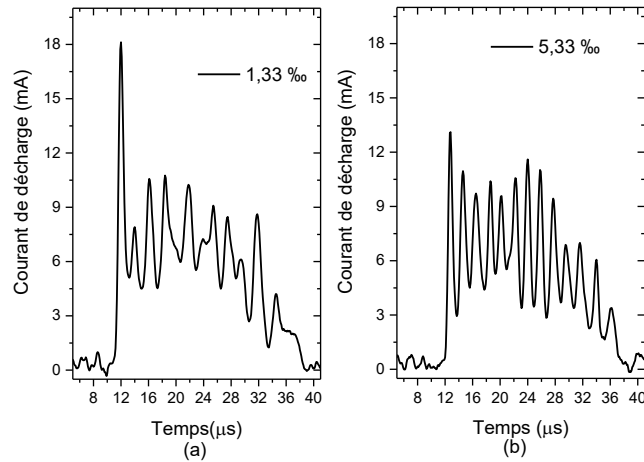


Figure 23 : Courant de décharge en fonction du temps pour un demi-cycle de décharge en présence de 80 ppm de HMDSO. Les concentrations d'oxygène sont de 1,33 ‰ (a) et de 5,33 ‰ (b).

### 3.4 Étude paramétrique en fonction de la concentration de HMDSO

Lors de cette étude, nous avons noté que dans le régime multi-pics l'intensité de plusieurs signaux optiques diminuent de manière assez importante, rendant ainsi très difficile le recours au modèle collisionnel-radiatif pour la détermination de la température électronique à plusieurs instants du cycle de décharge. Pour contourner ce problème, nous avons donc restreint notre étude paramétrique en fonction de la concentration de HMDSO mais aussi de dioxygène à des mesures de spectroscopie intégrées dans le temps. Les valeurs de températures électroniques présentées plus bas représentent ainsi des valeurs intégrées sur plusieurs cycles de décharge. De manière similaire, nous avons aussi défini des mesures de courants de décharge intégrés sur un demi-cycle de la tension appliquée de la manière suivante :

$$I = \frac{\int_0^T I(t) dt}{\int_0^T dt} \quad (\text{Eq.3.1})$$

La figure 24 montre la progression du courant de décharge intégré ainsi que de la puissance absorbée dans la décharge (obtenue des analyses électriques, voir chapitre 1) en fonction de la concentration de HMDSO. Ces mesures ont été obtenues pour une tension appliquée constante (2,5 kV pic-à-pic). Malgré l'augmentation de la concentration en précurseur, il semble que la puissance absorbée dans la décharge ne subit qu'une faible fluctuation, autour de 67 mW/cm<sup>2</sup>. Pour ce qui est de la courbe de courants de décharge intégrés, une baisse graduelle est notée au fur et à mesure que la concentration de HMDSO augmente. Comme le courant de décharge à tension constante est directement lié à la densité d'électrons dans le plasma [50], on peut donc déterminer la puissance absorbée en moyenne par électron (en unité relative) en effectuant un simple rapport entre la puissance absorbée et le courant de décharge intégré. Pour les conditions illustrées, on conclut que la puissance absorbée en moyenne par électron est une fonction croissante de la concentration du précurseur ; nous reviendrons plus loin sur ce point.

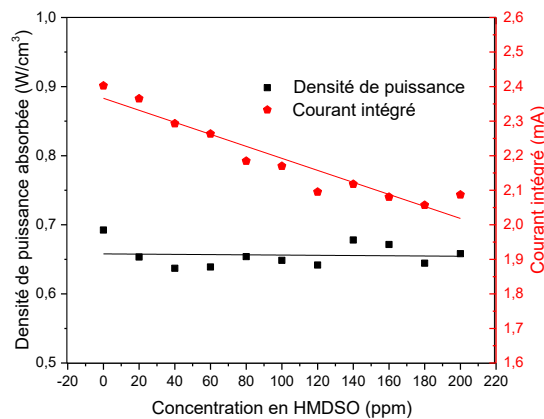


Figure 24 : Densité de puissance absorbée (noir) et courant intégré (rouge) en fonction de la concentration en HMDSO. Les données ont été obtenues pour une tension appliquée constante (2,5 kV pic-à-pic).

Nous avons voulu comparer les mesures électriques avec celles obtenues de la spectroscopie optique d'émission. Des exemples de spectre de la DBD d'hélium avec et sans précurseurs (HMDSO et O<sub>2</sub>) sont présentés à la figure suivante sur la gamme 580 à 790 nm. En plus des raies issues des niveaux He n=3 de l'hélium (niveaux triplets et singulets, voir chapitre 1), on note également la présence de raies d'argon associées aux transitions 4p-4s et de raies d'oxygène liées aux transitions 3p-3s. Tel que discuté au chapitre précédent, la présence d'argon et d'oxygène dans les DBD d'hélium est assez typique et résulte de la présence de contaminants dans la phase gazeuse. Ces contaminants peuvent provenir directement de la bouteille (Ar, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>), du vide résiduel (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>) ou encore de l'interaction entre le plasma et les électrodes (pour des électrodes d'alumine, ceci mène généralement à une libération d'oxygène). Comme pour les impuretés d'azote discutées au chapitre 1, l'excitation des impuretés d'argon et d'oxygène provient essentiellement de l'excitation Penning, c'est-à-dire de collisions de transfert d'excitation impliquant les métastables d'hélium (He n=2).

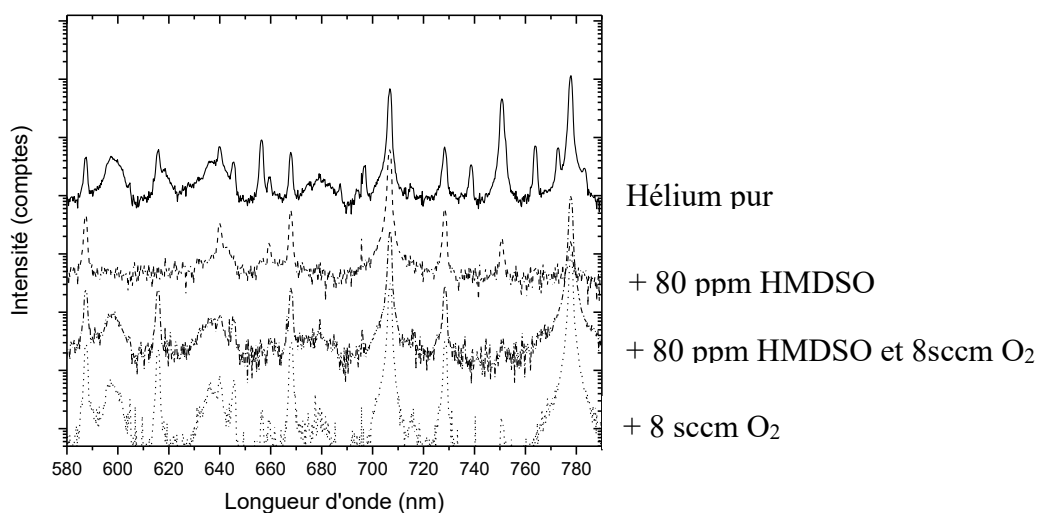


Figure 25 : Exemple de spectre d'émission optique dans l'hélium pur, dans l'hélium avec HMDSO, dans l'hélium avec HMDSO et O<sub>2</sub>, ainsi que dans l'hélium avec O<sub>2</sub>.



Pour mieux illustrer le comportement de la décharge en fonction de la concentration des précurseurs, nous avons tracé le comportement de quelques raies à la figure 26. Seule la raie à 706,5 nm de l'hélium est présentée puisque toutes les autres présentent grossièrement le même comportement. On remarque que la raie d'argon décroît très rapidement lorsque le précurseur commence à intégrer la décharge. Il en va de même, voire plus rapidement encore, pour la raie d'oxygène. Dans les conditions opératoires étudiées, tel que mentionné plus haut, l'excitation des niveaux émetteurs de ces impuretés provient essentiellement de l'excitation Penning. On en conclut alors que la baisse de ces intensités lumineuses résulte d'une diminution de la population d'atomes d'hélium dans un niveau métastable, un phénomène notamment lié à leur désexcitation collisionnelle par collisions avec les impuretés. Bien documentées pour l'azote et l'oxygène [51-53], il semble que les fréquences de désexcitation collisionnelle avec le HMDSO ou ses fragments formés par collisions dans la phase gazeuse soient tout aussi importantes. Il est toutefois impossible de déterminer avec précision ces fréquences puisque les comportements de la figure 26 peuvent résulter non seulement d'une augmentation des pertes de métastables par désexcitation collisionnelle mais aussi de changements dans la cinétique de création de ces espèces. Par exemple, dans le cas de la création par impact électronique sur le niveau fondamental, un changement de la densité ou de la température des électrons pourrait également influencer la population des atomes d'hélium dans un niveau métastable.

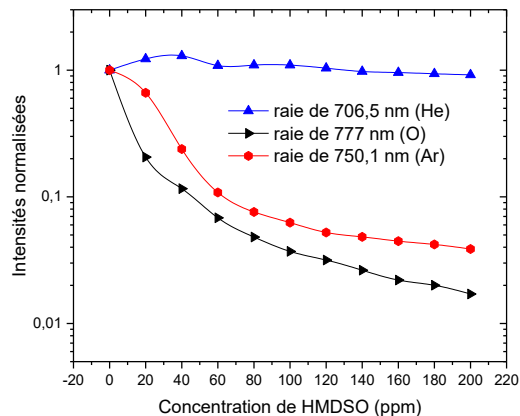


Figure 26 : Intensités de raies normalisées par rapport à une décharge intégrée dans le temps d'hélium pur en fonction de la concentration en précurseur organosilicié. La raie de 706,5 nm (bleue) provient de l'hélium, celle de 777 nm (noir) de l'oxygène et celle de 750,1 nm de l'argon.

Au chapitre 1, nous avons rappelé que l'analyse détaillée des rapports de raies d'hélium (triplets et singulets) pouvait fournir des renseignements intéressants sur la température des électrons (en supposant une fonction de distribution maxwellienne) dans les DBD d'hélium [8]. Inspiré de ces travaux, nous avons tracé à la figure 27 l'évolution de ces rapports de raies. On remarque une très légère augmentation des deux rapports, une augmentation qui pourrait du premier abord sembler anodine. Il faut toutefois se rappeler que la dépendance en température de ces rapports se trouve dans un terme exponentiel (voir chapitre 1).

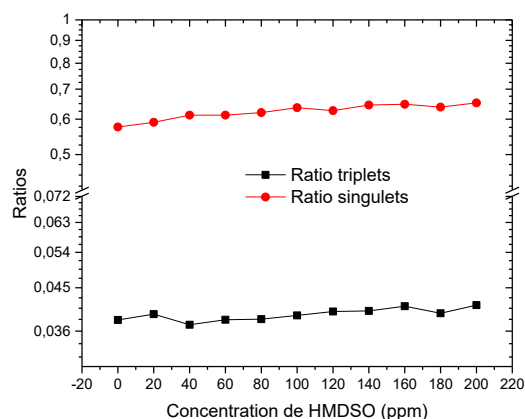


Figure 27 : Rapport des raies moyennées d'états singulets (rouge) et d'états triplets (noir) en fonction de la concentration. Les raies provenant de singulets sont à 667,8 nm et 728,1 nm et celles des triplets à 587,5 et 706,5 nm.

Nous avons eu recours au même modèle collisionnel-radiatif que celui utilisé dans le chapitre précédent [8]. Pour les mesures intégrées sur plusieurs cycles de décharge, on peut toutefois considérer que l'excitation des niveaux émetteurs provient essentiellement des mécanismes d'excitation électronique par étape, c'est-à-dire via un état métastable [8]. Dans ce régime, les valeurs de rapports de raies deviennent uniquement fonction de la température des électrons. Nous avons tracé à la figure 28 les valeurs de  $T_e$  ainsi obtenues en fonction de la concentration de HMDSO. Notons que des valeurs comparables peuvent être obtenues en supposant que l'excitation des niveaux émetteurs de l'hélium provient majoritairement des collisions électroniques sur le niveau fondamental (collisions directes). Sur la gamme de conditions opératoires étudiées, on note une légère augmentation de la température des électrons. Il est toutefois difficile d'interpréter simplement ce comportement puisque la physique des plasmas en présence de précurseurs organosiliciés devient extrêmement complexe. Ceci s'explique par une plus grande variété d'espèces présentes dans la phase gazeuse, en

particulier l'ensemble des fragments issus de la dissociation du précurseur par collisions avec les espèces énergétiques du plasma.

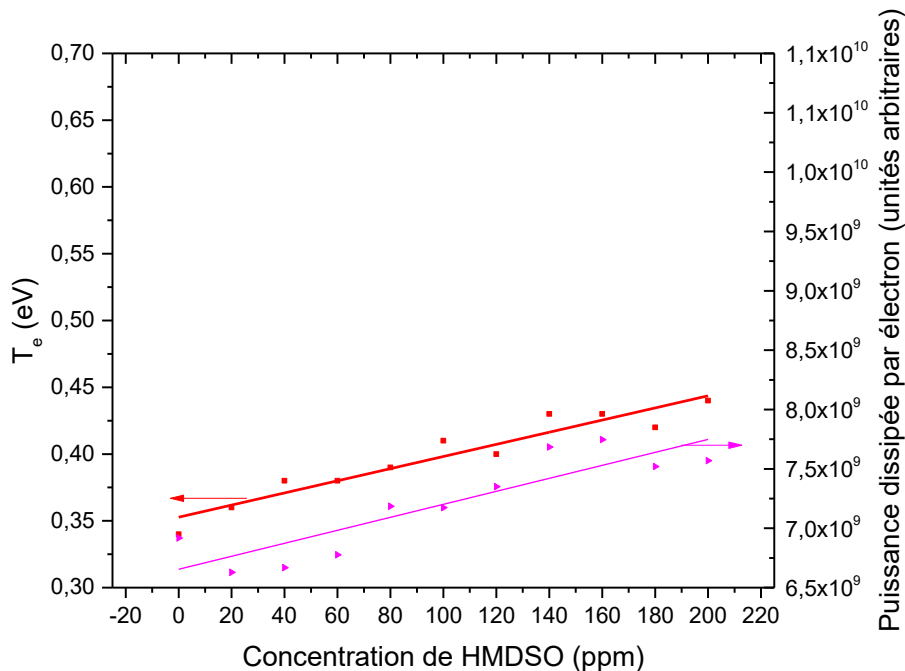


Figure 28 : Température électronique (carrés rouges) et puissance dissipée moyennées par électron (triangles magenta) en fonction de la concentration de précurseur. Des ajustements de courbes linéaires correspondants sont présents.

Afin de valider en quelque sorte le comportement de la température électronique présenté à la figure 26, nous l'avons corrélé avec celui de la puissance absorbée ou dissipée par électron obtenu des mesures électriques. À l'évidence, à l'état stationnaire la puissance dissipée par électron devrait être égale à celle dissipée par les électrons dans les collisions. Dans les plasmas d'hélium à la pression atmosphérique, l'expression de la puissance dissipée par électron obtenue de l'équation de bilan d'énergie des électrons en négligeant les phénomènes de transport d'énergie et les processus par étape peut s'écrire comme

$$\theta = k_{\text{élastique}}(T_e)n_e \left( \frac{2m_e}{m_{\text{He}}} T_e \right) + \sum_i k_{\text{inélastique},i}(T_e)n_e \Delta E_i \quad (\text{Eq. 3.1})$$

où  $k_{\text{élastique}}(T_e)$  représente le taux de réaction en fonction de  $T_e$  pour les collisions électron-neutre pour le transfert de la quantité de mouvement et  $k_{\text{inélastique},i}(T_e)$  représentent les taux de réaction en fonction de  $T_e$  pour les collisions inélastiques (excitation et ionisation) dont l'énergie seuil est donnée par  $\Delta E_i$ . De ce modèle, on constate que la puissance dissipée par électron devrait varier de manière similaire avec la température des électrons, ce qui est parfaitement cohérent avec les mesures expérimentales.

### **3.5 Étude paramétrique en fonction de la concentration d'oxygène**

Dans les DBD utilisées pour le dépôt de couches minces, les précurseurs organosiliciés comme le HMDSO sont souvent utilisés pour obtenir des couches hydrophobes SiOCH, par exemple sur le bois pour améliorer sa stabilité dimensionnelle dans des applications structurales ou décoratives extérieures [47]. Dans ces conditions, le caractère hydrophobe de la couche mince provient des groupements méthyles. En présence d'agents oxydants dans le plasma, par exemple du dioxygène, les couches obtenues deviennent pauvres en carbone, s'approchant ainsi du SiO<sub>x</sub>. Selon les conditions de dépôt, ces couches peuvent être utilisées pour leurs propriétés électriques, optiques ou encore barrières aux gaz et à l'humidité [54-57]. Les plasmas à base d'oxygène peuvent également être utilisés pour le nettoyage ou la gravure de surfaces polymériques [58]. Dans ce contexte, nous avons effectué une étude paramétrique de l'influence de l'ajout d'oxygène sur les propriétés physiques de DBD dans l'hélium. Les travaux ont été réalisés d'abord en absence de précurseur organosilicié puis avec 80 ppm de HMDSO dans la décharge. Les résultats de courants de décharge intégrés et de puissances dissipées sont présentés à la figure 29. On remarque une légère augmentation de la puissance dissipée avec la quantité d'O<sub>2</sub> ajoutée, en présence ou non de HMDSO. Au contraire, la valeur du courant de

décharge intégrée diminue en fonction de la concentration en oxygène. Par contre, ces variations ne semblent pas très abruptes.

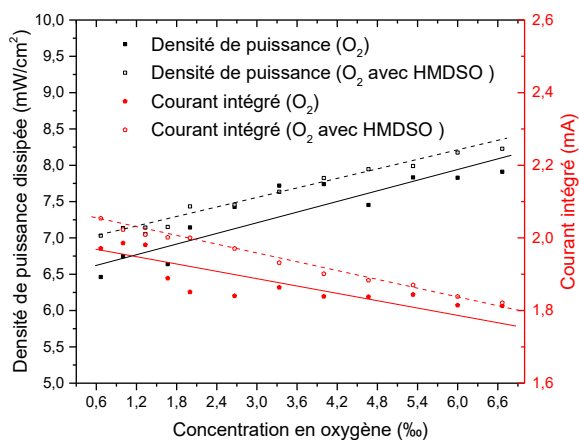


Figure 29 : Variation des puissances dissipées (carrés) et des courants intégrés (cercles) en fonction de la concentration d'oxygène en présence de HMDSO (points ouverts) et en absence de HMDSO (points pleins). Les pointillés guident l'œil pour les résultats en absence de HMDSO et les lignes pleines en présence de HMDSO

Les raies d'émissions, quant à elles, présentent quelques différences avec les variations observées en HMDSO. La figure 30 permet de suivre l'évolution des intensités de raies en fonction de la quantité d'oxygène rajoutée au système : les points pleins sont en présence d'oxygène et les points ouverts sont en présence de HMDSO et graduellement plus d'oxygène. Évidemment, la raie de l'oxygène atomique est toujours fortement présente dans ces décharges puisqu'on augmente graduellement la densité de cette espèce. On remarque par contre une décroissance de cette raie après une concentration de 1%. Pour ce qui est de la raie de l'argon, on voit qu'elle disparaît encore plus rapidement qu'en HMDSO (section précédente). L'intensité du maximum descend sous le 1% de la valeur en hélium pur dès les 0,6 % d'oxygène lors de la présence du HMDSO, ou sous 2% lorsque le HMDSO n'est pas présent.

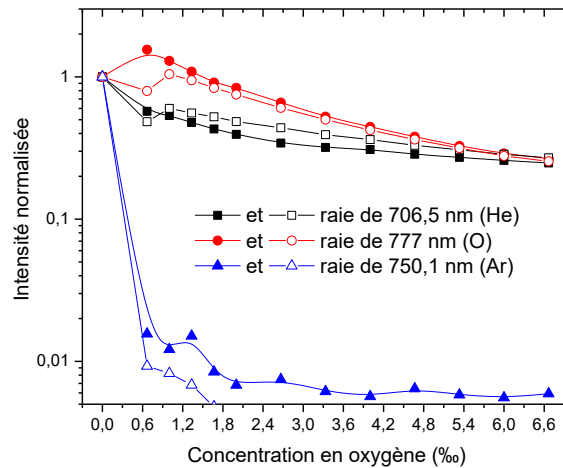


Figure 30 : Variation de l'intensité d'émission normalisée en fonction de la concentration en oxygène pour les raies de 706,5 nm (He, carrés), 777 nm (O, cercles) et 750,1 nm (Ar, triangles), en présence de HMDSO (points ouverts) ou en absence de HMDSO (points fermés).

Comme précédemment, nous avons analysé les comportements des rapports de raies de l'hélium (triplets et singulets) pour analyser ceux de la température des électrons. Ceux-ci sont présentés à la figure 31, où l'on retrouve en (a) les rapports sans la présence de HMDSO et en (b) en présence de 80 ppm de HMDSO. La progression des rapports se ressemble beaucoup, toute situation confondue ; une augmentation quasi-exponentielle du rapport en fonction de la concentration en oxygène. L'augmentation des rapports est fortement liée à la présence de l'oxygène et la présence de HMDSO semble avoir un effet négligeable. En effet, si l'on compare ces courbes avec les rapports présentés à la section précédente, on remarque que la pente semi-logarithmique est nettement plus prononcée dans les cas étudiés ici. De plus, on remarque sur les deux graphiques côte-à-côte à la figure 31 que les évolutions des rapports de triplets et de singulets semblent avoir la même pente.

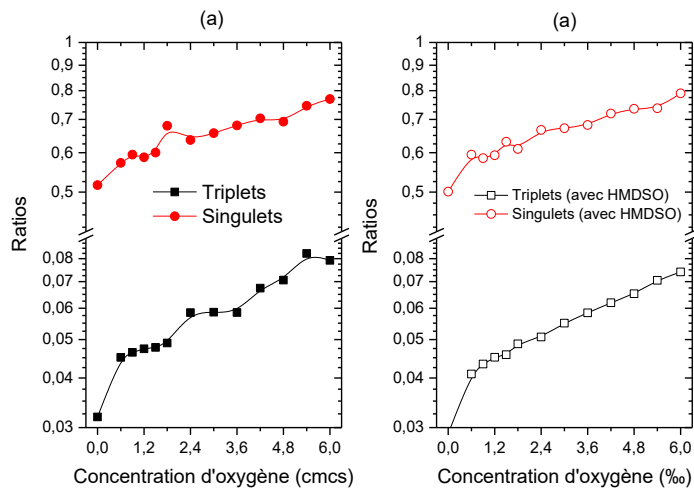


Figure 31 : Rapports d'états singulets (cercles) et triplets (carrés) en fonction du débit d'oxygène. En (a) est présenté le cas en plasma d'hélium avec ajout graduel d'oxygène et en (b) le cas d'un plasma d'hélium avec 80 ppm de HMDSO avec ajout graduel d'oxygène.

Les variations de températures électroniques et de puissances dissipées par électron sont présentées à la figure 32 (a pour oxygène seulement et b oxygène avec 80 ppm de HMDSO). Les lignes droites présentes sur les graphiques sont des ajustements de droites dans le but de montrer des comportements et des valeurs similaires pour les deux paramètres. En se penchant finalement sur les températures électroniques et puissances dissipées aux figures 32a et 32b, on remarque que les valeurs moyennes par concentration en oxygène ne semblent que peu modifiées par la présence ou non de HMDSO dans la décharge. En comparant avec la figure 28 de la situation en HMDSO seulement, on remarque aussi que l'augmentation de la température électronique et de la puissance dissipée par électron est plus drastique en présence d'oxygène. Cette tendance est conforme avec les plus fortes concentrations en oxygène ajoutées dans le plasma (de l'ordre du ‰) versus celles pour le HMDSO (de l'ordre de 10-100 ppm).



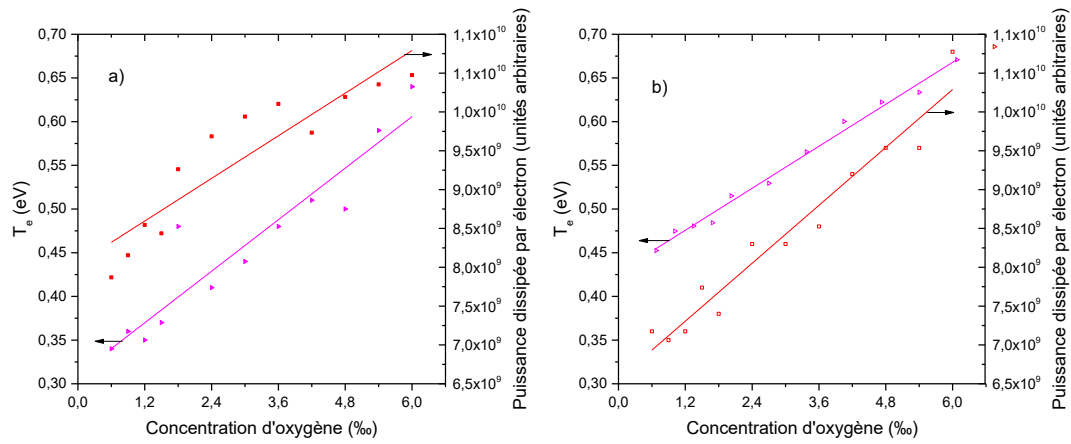


Figure 32 : Variation de la température électronique (en rouge) et de la puissance dissipée (en magenta) en fonction de l'augmentation de la concentration d'oxygène dans la décharge. En (a) est présenté le cas en plasma d'hélium avec ajout graduel d'oxygène et en (b) le cas d'un plasma d'hélium avec 80 ppm de HMDSO avec ajout graduel d'oxygène.

## Conclusions et perspectives

Le but premier de ce mémoire était de caractériser l'évolution spatio-temporelle d'une décharge à barrière diélectrique (DBD) à la pression atmosphérique dans un gaz d'hélium en régime homogène, mais présentant plusieurs pics de courant par demi-cycle de la tension appliquée. La caractérisation s'est aussi étendue à des situations en présence d'impuretés, en particulier l'argon, mais aussi l'oxygène diatomique et l'hexaméthylsiloxane. En ayant recours à des mesures électriques, de spectroscopie optique d'émission et d'absorption couplées à un modèle collisionnel-radiatif, plusieurs paramètres fondamentaux de la DBD ont été suivis tout au long d'un demi-cycle de décharge. Ceci inclut la température électronique, le courant de décharge (relié à la densité d'électrons) et la densité de métastables.

Plus particulièrement, pour être en mesure de suivre l'évolution temporelle de la température électronique, un modèle collisionnel-radiatif fut utilisé ayant comme entrée quatre raies d'émission optique de l'hélium issus des niveaux  $n=3$  ainsi que la densité de métastables ( $n=2$ ). Pour la population des niveaux émetteurs, ce modèle prend en compte l'excitation par impact électronique à partir du niveau fondamental, l'excitation par impact électronique via un niveau métastable, ainsi que les transferts d'excitation entre les trois niveaux triplets ( $3^3S$ ,  $3^3P$  et  $3^3D$ ) et les trois niveaux singulets ( $3^1S$ ,  $3^1P$  et  $3^1D$ ). Pour les pertes, il inclut les processus de désexcitations collisionnelles et radiatives. La température électronique fut ainsi calculée pour un cas en hélium pur présentant un seul pic de courant de décharge, puis deux cas 700 et 1100 ppm d'argon, caractérisés par plusieurs pics. L'analyse fut ensuite appliquée à une vaste gamme de conditions en présence de HMDSO (0 à 200 ppm environ), en présence d'oxygène

diatomique (0 à 6,7 % du flux de gaz incident) et ce dernier, avec et sans la présence de 80 ppm de HMDSO.

Dans le plasma d'hélium pur, les valeurs de  $T_e$  plus importantes en début de décharge puis chutent rapidement lorsque le courant monte, gage d'une transition d'un régime de Townsend vers un régime luminescent. De plus, la population de métastables monte significativement, ce qui indique que les processus par étape impliquant les métastables jouent un rôle plus important sur la physique de la décharge à plus forts courants.

C'est la présence d'impuretés qui joue un rôle important sur l'apparition du régime multi-pics. De plus, ces impuretés ont tendance à faire apparaître des pics de température électronique entre les décharges au fil d'un demi-cycle de la tension appliquée. Elles contribuent également à une baisse significative de la population de métastables par des processus de désexcitation collisionnelle.

Pour les travaux réalisés en présence de précurseurs pertinents pour le dépôt de couches minces, nous avons noté une augmentation de la température électronique avec la concentration d'oxygène diatomique, mais aussi d'hexaméthylsiloxane. Les mêmes comportements ont été obtenus pour la puissance absorbée en moyenne par électron, en excellent accord avec les prédictions de l'équation de transport de l'énergie des électrons.

Le travail effectué dans le cadre de ce mémoire pave la voie vers une meilleure compréhension de la physique des DBD destinées au dépôt de couches minces. En effet, dans le cadre de telles applications, on a par le passé souvent tenté de lier des caractéristiques de dépôt aux paramètres électriques (puissance absorbée ou dissipée, courant de décharge, etc.) et non à des paramètres fondamentaux directement liés à la physique de la décharge comme la température électronique, la densité électronique ou la densité d'atomes métastables. De tels

paramètres pourraient permettre une meilleure compréhension des modifications apportées à la cinétique de fragmentation du précurseur en phase gazeuse ou encore les interactions plasma-surfaces impliquées dans le dépôt. Dans le cas du mémoire, aucune tentative de liaison de ces dits paramètres aux propriétés physiques et chimiques de couches n'a été réalisée. De plus, comme le caractère multi-pics semblait très différent temporellement en fonction du type de précurseur, l'utilisation de d'autres molécules organosiliciées pourraient aussi être étudiée.

## Bibliographie

1. Riedl, B., Angel, C., Prégent, J., & Stafford, L. (2013). Wood surface modification by atmospheric-pressure plasma and effect on waterborne coating adhesion. , 2(1).
2. Busnel, F., Blanchard, V., Prégent, J., Stafford, L., Riedl, B., Blanchet, P., & Sarkissian, A. (2010). Modification of sugar maple (*Acer saccharum*) and black spruce (*Picea mariana*) wood surfaces in a dielectric barrier discharge (DBD) at atmospheric pressure. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 24(8-10), 1401-1413..
3. Blanchard, V., Blanchet, P., & Riedl, B. (2009). Surface energy modification by radiofrequency inductive and capacitive plasmas at low pressures on sugar maple: an exploratory study. *Wood and Fiber Science*, 41(3), 245-254.
4. Levasseur, O. , Stafford, L. , Gherardi, N. , Naudé, N. , Blanchard, V. , Blanchet, P. , Riedl, B. and Sarkissian, A. (2012), Deposition of Hydrophobic Functional Groups on Wood Surfaces Using Atmospheric-Pressure Dielectric Barrier Discharge in Helium-Hexamethyldisiloxane Gas Mixtures. *Plasma Processes Polym.*, 9: 1168-1175
5. Levasseur, O., Stafford, L., Gherardi, N., Naudé, N., Beche, E., Esvan, J., ... & Sarkissian, A. (2013). Role of substrate outgassing on the formation dynamics of either hydrophilic or hydrophobic wood surfaces in atmospheric-pressure, organosilicon plasmas. *Surface and Coatings Technology*, 234, 42-47.
6. Profili, J., Levasseur, O., Naudé, N., Chaneac, C., Stafford, L., & Gherardi, N. (2016). Influence of the voltage waveform during nanocomposite layer deposition by aerosol-assisted atmospheric pressure Townsend discharge. *Journal of Applied Physics*, 120(5), 053302.

7. Profili, J., Levasseur, O., Blaisot, J. B., Koronai, A., Stafford, L., & Gherardi, N. (2016). Nebulization of nanocolloidal suspensions for the growth of nanocomposite coatings in dielectric barrier discharges. *Plasma Processes and Polymers*, 13(10), 981-989.
8. Gangwar, R. K., Levasseur, O., Naudé, N., Gherardi, N., Massines, F., Margot, J., & Stafford, L. (2015). Determination of the electron temperature in plane-to-plane He dielectric barrier discharges at atmospheric pressure. *Plasma Sources Science and Technology*, 25(1), 015011.
9. Naudé, N., *Étude électrique de la physique d'une décharge de Townsend à la pression atmosphérique et de son interaction avec un générateur : modèle et expérience*. Thèse de génie électrique, 2005, Université Paul Sabatier, Toulouse III: Toulouse, France.
10. B. Eliasson and U. Kogelschatz, *Nonequilibrium volume plasma chemical processing*, *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 19, no. 6, pp. 1063-1077, Dec 1991.
11. Mangolini, L., Anderson, C., Heberlein, J., & Kortshagen, U. (2004). Effects of current limitation through the dielectric in atmospheric pressure glows in helium. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 37(7), 1021.
12. Luo, H., Liang, Z., Lv, B., Wang, X., Guan, Z., & Wang, L. (2007). Observation of the transition from a Townsend discharge to a glow discharge in helium at atmospheric pressure. *Applied Physics Letters*, 91(22), 221504.
13. Massines, F., & Gouda, G. (1998). A comparison of polypropylene-surface treatment by filamentary, homogeneous and glow discharges in helium at atmospheric pressure. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 31(24), 3411.
14. Gherardi, N. (1998). *Physico-chimie et régimes des décharges contrôlées par barrière diélectrique en mélanges azote-gaz oxydant-silane. Application à l'activation de surfaces*

- polymères et aux dépôts* (Doctoral dissertation, Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier).
15. Profili, J., Levasseur, O., Koronai, A., Stafford, L., & Gherardi, N. (2017). Deposition of nanocomposite coatings on wood using cold discharges at atmospheric pressure. *Surface and Coatings Technology*, 309, 729-737.
  16. BADAREU, E., & POPESCU, I. (1968). *Gaz ionises decharges electriques dans les gaz*. Paris, Bucarest, Dunod Meridiane.
  17. Ivković, S. S., Sretenović, G. B., Obradović, B. M., Cvetanović, N., & Kuraica, M. M. (2014). On the use of the intensity ratio of He lines for electric field measurements in atmospheric pressure dielectric barrier discharge. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47(5), 055204.
  18. Gibalov, V. I., & Pietsch, G. J. (2000). The development of dielectric barrier discharges in gas gaps and on surfaces. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 33(20), 2618.
  19. Lieberman, M. A., & Lichtenberg, A. J. (2005). *Principles of plasma discharges and materials processing*. John Wiley & Sons.
  20. G. Francis, *The glow discharge at low pressure*, in Encyclopedia of Physics, Gas Discharges II, vol. XXII, S. Flugge, Ed. Berlin, Germany: " Springer-Verlag, 1956, pp. 53–208.
  21. Massines, F., Rabehi, A., Decomps, P., Gadri, R. B., Ségur, P., & Mayoux, C. (1998). Experimental and theoretical study of a glow discharge at atmospheric pressure controlled by dielectric barrier. *Journal of Applied Physics*, 83(6), 2950-2957.
  22. Ivković, S. S., Obradović, B. M., Cvetanović, N., Kuraica, M. M., & Purić, J. (2009). Measurement of electric field development in dielectric barrier discharge in helium. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(22), 225206.

23. Moisan, M., & Pelletier, J. (2006). *Physique des plasmas collisionnels: application aux décharges haute fréquence*. EDP sciences.
24. Massines, F., Segur, P., Gherardi, N., Khamphan, C., & Ricard, A. (2003). Physics and chemistry in a glow dielectric barrier discharge at atmospheric pressure: diagnostics and modelling. *Surface and Coatings Technology*, 174, 8-14.
25. Luo, H., Liang, Z., Lv, B., Wang, X., Guan, Z., & Wang, L. (2007). Observation of the transition from a Townsend discharge to a glow discharge in helium at atmospheric pressure. *Applied Physics Letters*, 91(22), 221504.
26. Massines, F., Gherardi, N., Naudé, N., & Ségur, P. (2009). Recent advances in the understanding of homogeneous dielectric barrier discharges. *The European Physical Journal-Applied Physics*, 47(2).
27. Kozlov, K. V., Wagner, H. E., Brandenburg, R., & Michel, P. (2001). Spatio-temporally resolved spectroscopic diagnostics of the barrier discharge in air at atmospheric pressure. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 34(21), 3164.
28. Motret, O., Hibert, C., Pellerin, S., & Pouvesle, J. M. (2000). Rotational temperature measurements in atmospheric pulsed dielectric barrier discharge-gas temperature and molecular fraction effects. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 33(12), 1493.
29. Urabe, K., Morita, T., Tachibana, K., & Ganguly, B. N. (2010). Investigation of discharge mechanisms in helium plasma jet at atmospheric pressure by laser spectroscopic measurements. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43(9), 095201.
30. Van Gessel, A. F. H., Hrycak, B., Jasiński, M., Mizeraczyk, J., Van der Mullen, J. J. A. M., & Bruggeman, P. J. (2013). Temperature and NO density measurements by LIF and OES on an atmospheric pressure plasma jet. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46(9), 095201



31. Massines, F., Gherardi, N., Fornelli, A., & Martin, S. (2005). Atmospheric pressure plasma deposition of thin films by Townsend dielectric barrier discharge. *Surface and Coatings Technology*, 200(5), 1855-1861.
32. Qian, M., Ren, C., Wang, D., Zhang, J., & Wei, G. (2010). Stark broadening measurement of the electron density in an atmospheric pressure argon plasma jet with double-power electrodes. *Journal of Applied Physics*, 107(6), 063303.
33. Réseau Plasmas froids (France), Cardinaud, C., Marcos, G., Clergereaux, R., Lelièvre, G., Bourdon, A., & Mottin, S. (2012). Plasma et son environnement. (Plasmas froids.) Meudon: Mission Ressources et Compétences Technologiques [MRCT].
34. Massines, F., Gherardi, N., Naude, N., & Segur, P. (2005). Glow and Townsend dielectric barrier discharge in various atmosphere. *Plasma physics and controlled fusion*, 47(12B), B577.
35. Prégent, J., Vandsburger, L., Blanchard, V., Blanchet, P., Riedl, B., Sarkissian, A., & Stafford, L. (2015). Determination of active species in the modification of hardwood samples in the flowing afterglow of N<sub>2</sub> dielectric barrier discharges open to ambient air. *Cellulose*, 22(1), 811-827.
36. Cohen, C., Tannoudji, B. D., & Laloë, F. (1977). Quantum mechanics, vol. I and II. *Hermann and Wiley*.
37. Moisan, M., Kéroack, D., & Stafford, L. (2017). Physique atomique et spectroscopie optique. EDP sciences.
38. Pancheshnyi, S., Biagi, S., Bordage, M. C., Hagelaar, G. J. M., Morgan, W. L., Phelps, A. V., & Pitchford, L. C. (2012). The LXCat project: Electron scattering cross sections and swarm parameters for low temperature plasma modeling. *Chemical Physics*, 398, 148-153.

39. Akishev, Y. S., Dem'yanov, A. V., Karal'Nik, V. B., Pan'kin, M. V., & Trushkin, N. I. (2001). Pulsed regime of the diffusive mode of a barrier discharge in helium. *Plasma Physics Reports*, 27(2), 164-171.
40. Chen, B., Tan, Z., & Song, X. (2012). Study on multi-peak behavior of pulsed dielectric barrier discharges in atmospheric-pressure helium. *Vacuum*, 86(12), 1992-1997.
41. Sublet, A., Ding, C., Dorier, J. L., Hollenstein, C., Fayet, P., & Coursimault, F. (2006). Atmospheric and sub-atmospheric dielectric barrier discharges in helium and nitrogen. *Plasma Sources Science and Technology*, 15(4), 627.
42. Choi, Y. H., Kim, J. H., & Hwang, Y. S. (2006). One-dimensional discharge simulation of nitrogen DBD atmospheric pressure plasma. *Thin solid films*, 506, 389-395.
43. Zhang, Y., Gu, B., Peng, X., Wang, D., & Wang, W. (2008). Multiple current peaks and mode conversion of atmospheric pressure glow dielectric barrier discharge in helium. *Thin Solid Films*, 516(21), 7547-7554.
44. Mangolini, L., Orlov, K., Kortshagen, U., Heberlein, J., & Kogelschatz, U. (2002). Radial structure of a low-frequency atmospheric-pressure glow discharge in helium. *Applied physics letters*, 80(10), 1722-1724.
45. Zhang, Y., Gu, B., Peng, X., Wang, D., & Wang, W. (2008). Multiple current peaks and mode conversion of atmospheric pressure glow dielectric barrier discharge in helium. *Thin Solid Films*, 516(21), 7547-7554.
46. Golubovskii, Y. B., Maiorov, V. A., Behnke, J., & Behnke, J. F. (2002). Modelling of the homogeneous barrier discharge in helium at atmospheric pressure. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 36(1), 39.

47. Levasseur, O. (2017). *Étude de la dynamique de croissance de revêtements nanostructurés multifonctionnels sur le bois par plasmas froids à la pression atmosphérique*. Thèse de doctorat, Université de Montréal, Montréal, Canada.
48. Bronkhorst, H.-T.B.V., *CEM controlled evaporator and mixer*. Instruction manual, 1989.
49. Gherardi, N., & Massines, F. (2001). Mechanisms controlling the transition from glow silent discharge to streamer discharge in nitrogen. *IEEE Transactions on plasma science*, 29(3), 536-544.
50. Boisvert, J. S., Stafford, L., Naudé, N., Margot, J., & Massines, F. (2018). Electron density and temperature in an atmospheric-pressure helium diffuse dielectric barrier discharge from kHz to MHz. *Plasma Sources Science and Technology*, 27(3), 035005.
51. Petrov, G. M., Matte, J. P., Pérès, I., Margot, J., Sadi, T., Hubert, J., ... & Guerra, V. (2000). Numerical modeling of a He–N<sub>2</sub> capillary surface wave discharge at atmospheric pressure. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 20(2), 183-207.
52. Kuchenbecker, M., Bibinov, N., Kaemling, A., Wandke, D., Awakowicz, P., & Viöl, W. (2009). Characterization of DBD plasma source for biomedical applications. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(4), 045212.
53. Kozlov, K. V., Wagner, H. E., Brandenburg, R., & Michel, P. (2001). Spatio-temporally resolved spectroscopic diagnostics of the barrier discharge in air at atmospheric pressure. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 34(21), 3164.
54. Merche, D., Vandencastele, N., & Reniers, F. (2012). Atmospheric plasmas for thin film deposition: a critical review. *Thin Solid Films*, 520(13), 4219-4236.
55. Bárdos, L., & Baránková, H. (2010). Cold atmospheric plasma: sources, processes, and applications. *Thin Solid Films*, 518(23), 6705-6713.

56. Borcia, G., Anderson, C. A., & Brown, N. M. D. (2003). Dielectric barrier discharge for surface treatment: application to selected polymers in film and fibre form. *Plasma Sources Science and Technology*, 12(3), 335.
57. Agres, L., Segui, Y., Delsol, R., & Raynaud, P. (1996). Oxygen barrier efficiency of hexamethyldisiloxane/oxygen plasma-deposited coating. *Journal of applied polymer science*, 61(11), 2015-2022.
58. Vandsburger, L., Coulombe, S., & Meunier, J. L. (2013). Degradation of carbon nanotubes in oxygen glow discharges. *Carbon*, 57, 248-258.



