

Université de Montréal

**ÉTUDE ÉLECTRIQUE ET SPECTROSCOPIQUE D'UNE
DÉCHARGE NANOPULSÉE DANS L'HÉLIUM À LA PRESSION
ATMOSPHERIQUE**

par

Florence MONTPETIT

Département de Physique, Faculté des Arts et des Sciences

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

Août 2018

© Florence Montpetit, 2018

Résumé

Le présent mémoire est consacré à l'étude électrique et spectroscopique de décharges créées par des pulses répétitifs de l'ordre des nanosecondes à la pression atmosphérique dans l'hélium. Nous avons notamment pu extraire, à l'aide de mesures par spectroscopie optique d'émission et d'absorption couplées aux prédictions d'un modèle collisionnel-radiatif des niveaux $n=3$ de l'hélium, la distribution spatio-temporelle de la température des électrons dans ce type de plasmas. Plus particulièrement, nous avons d'abord réalisé des mesures d'imagerie dans l'espace inter-électrodes pour étudier le développement temporel d'une telle décharge dans un tube diélectrique. Nous avons noté que le pulse de tension rectangulaire mène à la création de deux pics de courant (et donc à deux décharges) correspondant à sa montée et à sa descente, respectivement. La mesure de l'intensité lumineuse permet l'observation du claquage de Townsend lors de la première décharge et l'obtention expérimentale du premier coefficient de Townsend pour la multiplication électronique. Cette première décharge, donnant lieu à l'apparition d'une lueur négative, ne comporte pas encore d'atomes métastables d'hélium ($n=2$). De plus, on obtient de très hautes valeurs de températures électroniques, en bon accord avec la forte luminosité de la décharge. Après un bref instant, l'émission d'hélium devient nulle et on note une augmentation importante de l'émission associée aux impuretés, un effet lié à l'augmentation de la population de métastables. Enfin, la deuxième décharge apparaît à la chute du pulse de tension. Son origine étant due à l'accumulation de charges sur le diélectrique, cette décharge est plus courte et plus faible du point de vue de sa luminosité. La présence de métastables associés à des mécanismes d'ionisation de type Penning donne aussi lieu à de plus faibles valeurs de températures électroniques.

Mots clés : Décharge pulsée, Nanopulse, Pression atmosphérique, Hélium, Température électronique, Densités d'atomes métastables, Spectroscopie, Modèle collisionnel-radiatif

Abstract

This thesis presents an electric and spectroscopic study of discharges created by repetitive nanosecond pulses at atmospheric pressure in helium. Using optical emission and absorption spectroscopy coupled with predictions from a collisional-radiative model of $n=3$ helium levels, the space-time distribution of the electron temperature was obtained in such plasmas. More specifically, imaging measures in the inter-electrode gap were first carried out to study the temporal evolution of a nanopulsed discharge in a dielectric tube. We have observed that the rectangular voltage pulse leads to the creation of two current peaks (therefore discharges) corresponding to its rise and fall, respectively. The light intensity measurements allow the observation of a Townsend breakdown during the first discharge and the experimental acquisition of Townsend's first coefficient for the electronic multiplication. This first discharge, resulting in the apparition of a negative glow, does not contain metastable helium atoms ($n=2$) yet. Also, very high electron temperatures are obtained, which concurs with the high luminosity from the discharge. Following a short period where there is no helium emission, a strong rise in emission from impurities is collected, a consequence of the metastable population increase. Finally, the second discharge appears at the fall of the voltage pulse. Its origin being the accumulation of charges on the dielectric, this discharge is shorter and weaker from a light intensity standpoint. Also, metastable presence linked to Penning ionization mechanisms leads to smaller values of electron temperature.

Key words: Pulsed discharge, Nanopulse, Atmospheric pressure, Helium, Electron temperature, Metastable number density, Spectroscopy, Collisional-radiative model

Table des matières

page

Résumé	3
Abstract	4
Tables des matières	5
Liste des tableaux	7
Liste des figures	8
Remerciements	9
Introduction générale	10
Chapitre 1 : Survol des régimes de décharge des plasmas froids à la pression atmosphérique	13
1.1 Décharge en courant continu : décharge de Townsend	13
<u>1.1.1 Avalanche électronique et création d'électrons secondaires</u>	15
<u>1.1.2 Claquage de Townsend</u>	18
1.2 Décharge produite par des champs oscillants à la pression atmosphérique: notions de temps et d'espace	22
<u>1.2.1 Excursion des électrons et des ions</u>	22
<u>1.2.2 Développement temporel de l'ionisation</u>	23
<u>1.2.3 Influence de la fréquence et régimes de décharges</u>	25
1.3 Revue de la littérature sur les plasmas froids à la pression atmosphérique	26
<u>1.3.1 Décharge à barrière diélectrique à basse fréquence</u>	26
<u>1.3.2 Décharge RF capacitive</u>	30
<u>1.3.3 Décharges nanopulsées</u>	34
1.4 Objectifs spécifiques du mémoire de maîtrise	38

Chapitre 2 : Montage expérimental et méthodes de caractérisation	40
2.1 Montage expérimental et diagnostics	40
2.2 Modèle collisionnel-radiatif des plasmas d'hélium	43
<u>2.2.1 Exemple de spectre d'émission optique des plasmas d'hélium</u>	43
<u>2.2.2 Principes généraux des modèles collisionnels-radiatifs</u>	46
<u>2.2.3 Mécanismes de population et de dépopulation des niveaux n=3 de l'hélium</u>	48
<u>2.2.4 Sections efficaces et taux de réaction</u>	50
<u>2.2.5 Détermination de la température électronique</u>	52
Chapitre 3 : Étude d'une décharge nanopulsée d'hélium à la pression atmosphérique	54
Conclusion	64
Références	67
Annexe 1 : Notes sur la désexcitation collisionnelle des atomes d'hélium n=3	72
Annexe 2 : Mesure de la densité des atomes d'hélium dans un niveau métastable par spectroscopie optique d'absorption	74
Annexe 3 : Étude spectroscopique de la fonction de distribution en énergie des électrons dans les décharges rf capacitives dans l'hélium à la pression atmosphérique	76

Liste des Tableaux

page

Tableau I. Liste des mécanismes de population et dépopulation
considérés dans le modèle collisionnel-radiatif

48-49

Liste des Figures

	page
Fig. 1. Schéma d'une décharge en courant continu.	13
Fig. 2. Régimes d'une décharge CC en fonction du courant.	14
Fig. 3. Valeur du 1 ^{er} coefficient de Townsend selon le champ électrique réduit.	17
Fig. 4. Coefficient d'émission d'électrons secondaires selon l'énergie des ions.	18
Fig. 5. Tension de claquage selon le produit pression-distance.	20
Fig. 6. Imagerie rapide d'une DBD et profil de lumière à travers l'espace inter-électrodes.	28
Fig. 7. Corrélation entre la tension au gaz, le courant de décharge et la température des électrons dans une DBD d'hélium.	29
Fig. 8. Distribution de l'intensité lumineuse dans une décharge rf capacitive à pression atmosphérique en hélium selon la densité de puissance.	31
Fig. 9. Énergie moyenne calculée des électrons dans un modèle de décharge capacitive en hélium selon la densité de courant et la position dans la décharge.	33
Fig. 10. Valeurs minimales et maximales de l'amplitude d'oscillation des électrons et des ions He_2^+ en fonction de la fréquence dans des décharges rf capacitive dans l'hélium.	34
Fig. 11. Courbes I-V et évolution temporelle de la densité électronique et de l'émission optique de He, OH et H_α dans une configuration « pin-to-pin » à pression atmosphérique dans les régimes à faible et à haute densité.	35
Fig. 12. Évolution temporelle de la densité et de la température des électrons, et du courant de décharge dans une configuration pointe-pointe en hélium à 200 Torr.	36
Fig. 13. : Évolution temporelle de la fonction de distribution en énergie des électrons dans une configuration pointe-pointe en hélium à 200 Torr.	38
Fig. 14. Montage expérimental utilisé.	41
Fig. 15. Exemple de spectre d'émission optique dans des plasmas d'hélium à la pression atmosphérique.	44
Fig. 16. Diagramme des niveaux d'énergie de l'hélium.	45
Fig. 17. Schéma des différents mécanismes de population et de dépopulation des niveaux émetteurs $n=3$ de l'hélium considérés dans le modèle.	49
Fig.18. Exemple de figure permettant d'obtenir une température électronique	53
Fig.19. Accord entre les valeurs expérimentales et théoriques selon la température électronique pour les singulets et les triplets	73

Remerciements

Ce mémoire n'aurait pas pu être accompli sans la participation, active ou non, d'un certain nombre de personnes.

En tête de ligne, j'aimerais remercier mon directeur de recherche Luc Stafford pour avoir suscité mon intérêt pour la physique des plasmas, d'abord dans son cours au baccalauréat, puis lors de mon stage d'été quelques mois plus tard. Sa passion évidente pour le domaine, sa curiosité et son enseignement hors pair m'ont inspirée à suivre ses traces et poursuivre le chemin des plasmas. En entretenant une ambiance motivante dans notre groupe de recherche, il a su m'encadrer avec confiance et encouragements pendant la durée entière de ce projet, et je l'en remercie.

J'aimerais aussi remercier Antoine Durocher-Jean pour avoir créé la base du modèle sur lequel j'ai tant travaillé et qui n'aurait pu exister sans cette poussée initiale. Sa patience, ses explications et pistes de solutions m'ont sauvé la vie plus d'une fois pendant les deux dernières années. Dans cette lancée, je remercie Jean-Sébastien Boisvert et Jacopo Profili avec qui j'ai travaillé à produire l'article inclus dans ce mémoire. Leur compétence et leur assiduité au travail m'ont fait découvrir un aperçu de leur monde de chercheurs postdoctoraux et j'ai été honorée d'en faire partie. Merci aussi au groupe de recherche de physique des plasmas pour l'ambiance agréable qui a régné dans notre couloir pendant ces années, et pour les réunions de groupe divertissantes même quand elles duraient plus de deux heures (c'est-à-dire la plupart du temps).

Finalement, je voudrais remercier les personnes qui m'ont soutenue personnellement au cours de ces deux dernières années chargées en émotions. Caroline, qui a toujours été présente pour moi à chaque instant que j'avais besoin d'elle. Le Girl Squad, pour son support d'exception et ses encouragements constants. William, pour la bouffée d'air frais qu'il m'apporte à chaque réunion. Enfin, merci à la famille qui m'a soutenue jusqu'au bout.

Introduction générale

Les plasmas sont la cible depuis plusieurs années d'un intérêt croissant pour leurs propriétés multiples, et sont par conséquent étudiés sous les formes polyvalentes qu'ils peuvent prendre. L'une de ces formes est lorsque le plasma est produit et entretenu à la pression atmosphérique, par opposition à une pression plus basse. L'intérêt principal de ces décharges à pression atmosphérique est leur application aisée pour la production et le dépôt de couches minces sur divers substrats, afin de donner à des matériaux une ou plusieurs propriétés nouvelles. En effet, le coût de ces installations est généralement inférieur aux montages nécessaires à l'entretien d'un plasma dans un environnement contrôlé : ceci est un atout majeur lors d'applications en industrie.

Les plasmas de laboratoire à la pression atmosphérique peuvent être regroupés sous deux catégories distinctes : les plasmas thermiques et les plasmas froids. Un plasma est dit thermique lorsqu'il est en équilibre thermodynamique, fortement ionisé et qu'une seule température (généralement élevée) permet de caractériser toutes les espèces s'y trouvant. À l'opposé, un plasma froid est un milieu hors équilibre thermodynamique, faiblement ionisé, dans lequel la température des électrons est très supérieure à celle des neutres et des ions, ces derniers se situant bien souvent près de la température ambiante. L'intérêt pour ce type de décharge réside dans sa facilité d'opération, et aussi son utilité lors de manipulations sur des substrats thermosensibles.

Les plasmas froids à la pression atmosphérique peuvent opérer dans différents régimes de décharges. Par exemple, la décharge à barrière diélectrique (DBD) est composée de deux électrodes recouvertes d'un (ou plusieurs) diélectrique(s) afin d'éviter le passage à l'arc et donc d'obtenir un plasma thermique. La tension alternative pouvant créer et entretenir ce type de décharge est souvent de l'ordre des kHz. Ce type de plasma peut aussi être créé avec des champs électriques de plus hautes fréquences, un régime dans lequel le plasma devient moins dépendant de la nature des

électrodes. La plus commune est la décharge dite de radio-fréquence (RF) capacitive produite par des champs électriques périodiques de l'ordre du MHz ou de la dizaine de MHz.

Au cours des dernières années, plusieurs auteurs se sont intéressés aux décharges créées par des pulses de l'ordre des nanosecondes, ou nanopulses, avec des fréquences de répétition de l'ordre du kHz. En effet, diverses études ont montré que ces décharges nanopulsées permettent une « efficacité énergétique » supérieure aux décharges entretenues par une tension alternative traditionnelle, par exemple pour le traitement des eaux [1,2], la catalyse [3] et le domaine biomédical [4,5]. De plus, les décharges nanopulsées s'avèrent particulièrement séduisantes pour le dépôt de couches minces du fait qu'elles permettent la décomposition collisionnelle de molécules (précurseurs). En effet, la fragmentation peut avoir lieu pendant le pulse de décharge et s'arrêter par la suite, laissant ainsi beaucoup de temps pendant le temps-mort pour les processus de surface et donc obtenir un meilleur contrôle de l'évolution des propriétés des dépôts [6].

Dans ce travail, nous nous intéressons à la physique des décharges produites par des pulses de l'ordre des nanosecondes. Les manipulations sont réalisées dans un gaz vecteur d'hélium qui s'avère particulièrement approprié pour des études spectroscopiques de pointe. En effet, combinée au modèle collisionnel-radiatif que j'ai développé, la spectroscopie optique d'émission permet d'obtenir l'évolution spatio-temporelle de la température électronique et donc de la dynamique de création et d'extinction du plasma.

Le premier chapitre de ce mémoire portera sur les éléments de théorie reliés aux régimes de décharge des plasmas froids à la pression atmosphérique produits par des champs électriques oscillants. Une brève revue de la littérature sur ces régimes sera présentée, ainsi que les observations pouvant être effectuées sur les paramètres fondamentaux de ces décharges selon leur type. Par la suite, le deuxième chapitre expliquera les détails du montage expérimental que nous avons mis au point, ainsi que les diagnostics électriques et optiques que nous avons développés. Ce chapitre se terminera sur le développement du modèle collisionnel-radiatif permettant l'analyse des

mesures de spectroscopie optique des plasmas froids d'hélium à la pression atmosphérique. Le troisième chapitre présentera les résultats obtenus sous la forme d'un article récemment soumis à Plasma Sources Science and Technology. Enfin, un retour sur les principales contributions apportées sera présenté, ainsi que plusieurs perspectives de recherches futures.

Chapitre 1 : Survol des régimes de décharge des plasmas froids à la pression atmosphérique

1.1 Décharge en courant continu : claquage de Townsend

Parmi toutes ses formes possibles, la version la plus simple d'un plasma de laboratoire est la décharge en courant continu (CC). En effet, cette dernière ne consiste qu'en l'application d'une différence de potentiel continue U entre deux électrodes métalliques séparées d'une distance d dans une chambre à vide où un gaz de pression p est présent (Fig. 1).

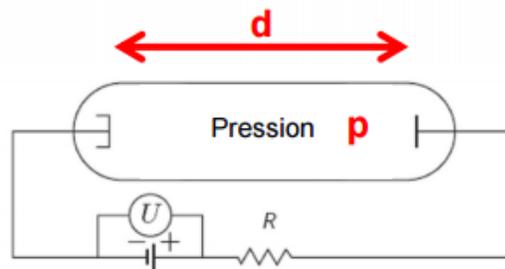


Fig. 1 : Schéma d'une décharge CC.

Le processus de création de ce type de décharge, ainsi que les régimes dans lesquels elle peut exister, sont décrits par la courbe courant-tension présentée à la figure 2 qui permet de caractériser ses différentes formes.

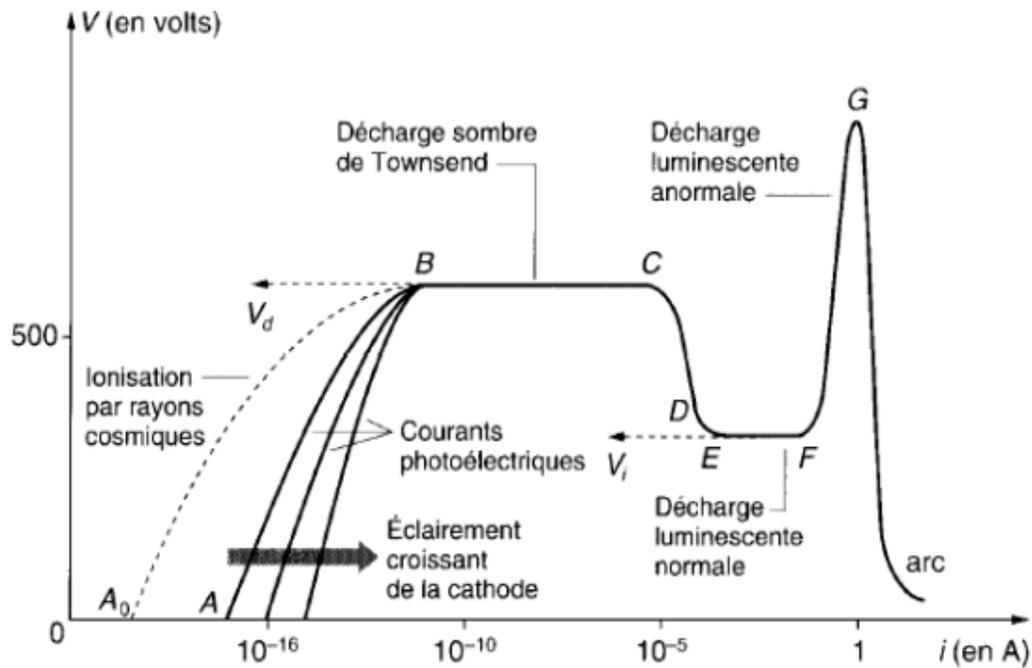


Fig. 2. Différents régimes d'une décharge CC en fonction du courant i qui circule [7].

Initialement, avant l'application d'une tension, il y a un certain nombre d'électrons déjà présents dont l'origine peut être associée à la radiation cosmique, la radioactivité, et quelques fois aux effets photoélectrique et/ou thermo-ionique si les électrodes sont éclairées et/ou chauffées. Ce sont ces électrons qui permettent l'amorçage de la décharge. Quand la tension augmente, certains électrons sont créés avec l'ionisation du gaz par impact électronique : le phénomène de **multiplication électronique** entre en jeu, produisant une augmentation significative du courant appelée claquage de Townsend. La multiplication électronique implique l'intervention de deux processus simultanés, un en volume (avalanche électronique) et l'autre en surface (création d'électrons secondaires).

1.1.1 Avalanche électronique et création d'électrons secondaires

L'avalanche électronique est associée au parcours de chaque électron dans le volume du plasma, lui permettant d'atteindre une énergie nécessaire pour ioniser un atome neutre et créer un autre électron, et ainsi de suite. On définit d'abord une condition d'ionisation : entre deux collisions, un électron avec une charge élémentaire e parcourant une distance x doit acquérir une énergie E_i (énergie d'ionisation) du champ électrique E telle que $eEx \geq E_i$. La probabilité p' qu'un électron fasse une collision avec un neutre sur une distance dx est donnée par

$$p'(dx) = \frac{dx}{\lambda}, \quad (1)$$

où $\lambda = \frac{1}{n\sigma}$ est le libre parcours moyen entre deux collisions électron-neutre, n étant la densité d'atomes neutres et σ la section efficace de ces collisions. Comme l'électron acquiert de l'énergie quand il ne fait *pas* de collision, c'est plutôt la probabilité contraire qu'on doit considérer, celle du libre parcours p sur la même distance dx , soit :

$$p(dx) = 1 - \frac{dx}{\lambda}. \quad (2)$$

Ceci mène à la probabilité de libre parcours p sur une distance $x=Kdx$, où K est un entier

$$p(dx_1 + dx_2 + \dots + dx_K) = \left[1 - \frac{dx_1}{\lambda}\right] \left[1 - \frac{dx_2}{\lambda}\right] \dots \left[1 - \frac{dx_K}{\lambda}\right] = \left[1 - \frac{x}{K\lambda}\right]^K \xrightarrow{K \rightarrow \infty} \exp\left[-\frac{x}{\lambda}\right]. \quad (3)$$

Dans ce contexte, on peut alors définir la probabilité dP qu'un électron soit accéléré sur une longueur $x=E_i/eE$, puis qu'il fasse une collision ionisante avec un atome neutre et ainsi produire un autre électron :

$$dP = \exp\left(-\frac{x}{\lambda_{tot}}\right) \Big|_{x=\frac{E_i}{eE}} \times \frac{dx}{\lambda_i}. \quad (4)$$

L'équation 4 correspond à la probabilité de libre parcours englobant toutes les collisions électron-neutre qui ralentissent l'électron λ_{tot} , même les collisions élastiques, multipliée par la probabilité

d'une collision ionisante λ_i , donc avec un seuil d'énergie E_i . D'un point de vue plus macroscopique, on peut écrire le processus d'avalanche électronique à partir de N électrons primaires

$$\frac{dN}{dx} = N \frac{dP}{dx} = \alpha N, \quad (5)$$

où on définit le premier coefficient de Townsend α :

$$\alpha = \frac{\exp\left(-\frac{E_i}{\lambda_{tot} e E}\right)}{\lambda_i}. \quad (6)$$

Ce coefficient de multiplication électronique associé aux processus collisionnels dans le volume de la décharge dépend évidemment de l'intensité du champ électrique appliqué E et du gaz formant le plasma, par ses différentes sections efficaces de collision et son énergie seuil pour l'ionisation. Plus simplement, il peut aussi être exprimé avec une dépendance selon la pression p

$$\frac{\alpha}{p} = A \exp\left(-\frac{B}{E/p}\right), \quad (7)$$

où A englobe le terme des collisions inélastiques avec seuil (ionisation) et B représente la contribution de toutes les collisions électron-neutre (élastiques et inélastiques). La figure 3 montre le coefficient α de différents gaz selon l'intensité du champ électrique réduit E/n_g . Rappelons que $1 \text{ Td} = 10^{-21} \text{ V}\cdot\text{m}^2$.

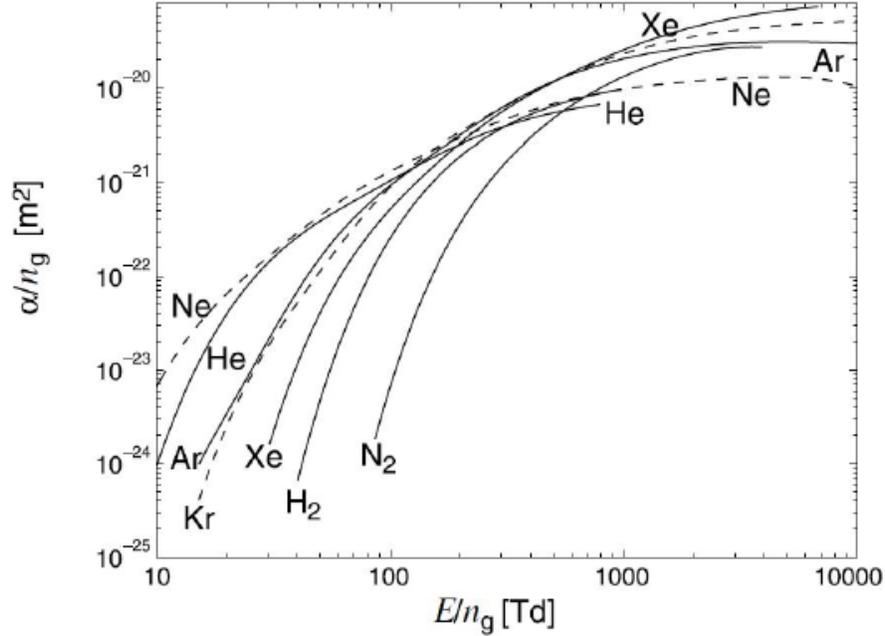


Fig. 3 : Valeur du 1^{er} coefficient de Townsend α selon le champ électrique réduit E/n_g pour le Néon (Ne), Hélium (He), Argon (Ar), Krypton (Kr), Xénon (Xe), Dihydrogène (H_2) et Diazote (N_2) [8].

La multiplication électronique peut aussi résulter de processus de surface. Par exemple, un électron secondaire peut être produit lorsque les ions créés par des processus collisionnels dans le volume frappent la cathode avec suffisamment d'énergie pour arracher un électron à cette dernière. On définit ainsi un coefficient d'émission d'électrons secondaires (ou 2^e coefficient de Townsend) qui dépend directement des propriétés de surface de la cathode tel que

$$\gamma = \frac{[\text{Nombre d'électrons secondaires}]}{[\text{Nombre d'ions incidents}]} . \quad (8)$$

La figure 4 présente quelques exemples de valeurs de γ pour diverses conditions opératoires (nature et énergie des ions, nature de la surface).

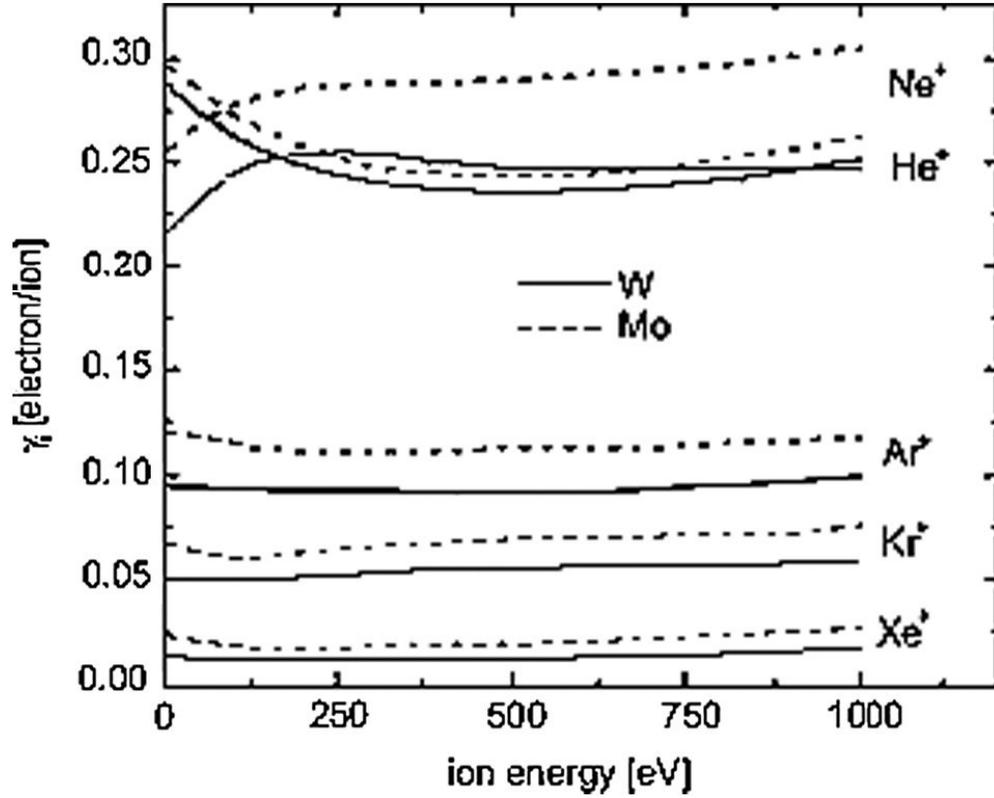


Fig. 4 : Coefficient d'émission d'électrons secondaires γ selon l'énergie des ions dans des gaz rares pour des surfaces propres et pures de molybdène (Mo) et de tungstène (W) [9].

1.1.2 Claquage de Townsend

En combinant les deux processus de multiplication électronique définis plus tôt, il est maintenant possible de caractériser l'évolution du courant de décharge avec ces phénomènes. Par la définition du premier coefficient de Townsend, on peut directement écrire

$$\frac{dN_e}{dx} = \alpha N_e \Leftrightarrow \frac{N_e}{N_e(0)} = \exp(\alpha x). \quad (9)$$

Dans ce contexte, chaque électron quittant la cathode et terminant son transit à une distance x entre la cathode et l'anode séparées par une distance d produit $[\exp(\alpha d) - 1]$ électrons et ions. Faisant

intervenir la création d'électrons secondaires, on peut alors définir la production de plusieurs générations d'espèces chargées à partir d'un seul électron initial par

$$N_e = 1 + [\exp(\alpha x) - 1] + [\gamma(\exp(\alpha x) - 1) \exp(\alpha x)] + [\gamma^2(\exp(\alpha x) - 1)^2 \exp(\alpha x)] + \dots \quad (10)$$

La somme de cette série donne, pour un seul électron de départ,

$$N_e = \frac{\exp(\alpha x)}{1 - \gamma [\exp(\alpha x) - 1]}. \quad (11)$$

Éventuellement, en condition de claquage, on a $N_e \rightarrow \infty$; la limite de (11) mène alors à l'expression mathématique du claquage de Townsend faisant intervenir les deux coefficients

$$\alpha(E,p) d = \ln \left(1 + \frac{1}{\gamma} \right) \quad (12)$$

ou encore, avec la définition de α donnée par (7)

$$A p d \exp \left(-\frac{B}{E/p} \right) = \ln \left(1 + \frac{1}{\gamma} \right). \quad (13)$$

L'équation 13 peut aussi être réécrite en termes de la différence de potentiel pour le claquage V_B :

$$V_B = E d = \frac{B p d}{\ln(A p d) - \ln \left(\ln \left(1 + \frac{1}{\gamma} \right) \right)}. \quad (14)$$

Ce cadre théorique pour le claquage de Townsend est décrit dans plusieurs ouvrages, dont [10,11].

Il conduit également à la célèbre courbe de Paschen associée à la tension de claquage en fonction du produit de la pression p et de la distance inter-électrodes d . Quelques exemples de courbe de Paschen pour différents gaz sont présentés à la figure 5.

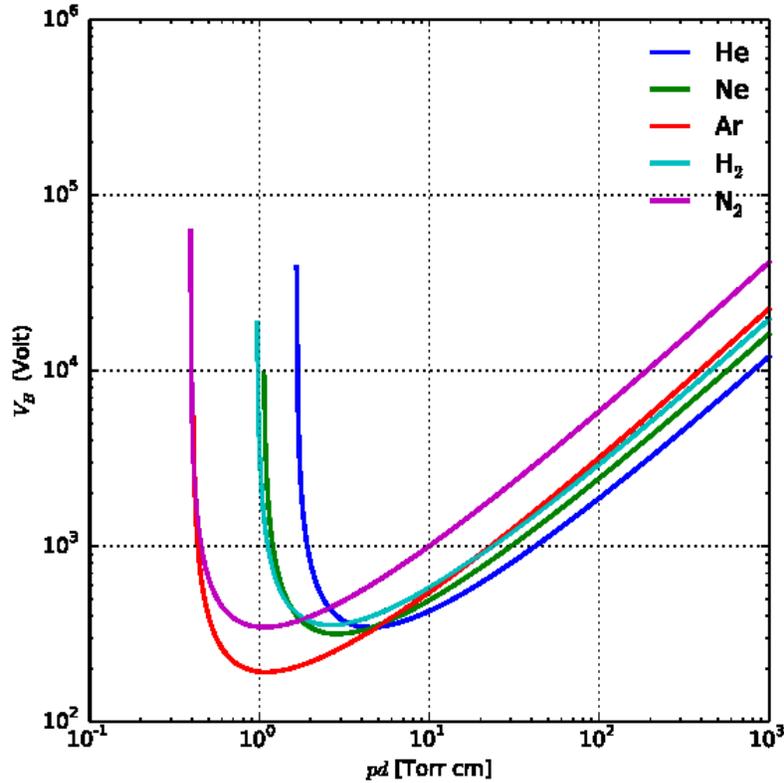


Fig. 5 : Tension de claquage (V_B) selon le produit pression-distance (pd) pour l'Hélium (He), le Néon (Ne), l'Argon (Ar), le Dihydrogène (H_2) et le Diazote (N_2) [12].

À l'évidence, la tension de claquage dépend fortement du produit pd . En effet, si le milieu est faiblement collisionnel (faible pd), il n'y a pas assez de collisions entre les espèces qui mènent à l'ionisation : il faut donc compenser avec des électrons plus énergétiques et la tension de claquage augmente. En revanche, si le produit pd est élevé, il y a tellement de collisions causées par la forte densité de particules neutres dans l'espace inter-électrodes que les électrons ne gagnent pas assez d'énergie cinétique entre ces dernières : la tension de claquage augmente encore. La tension de claquage minimale et optimale est propre à chaque gaz car elle est influencée par le seuil d'ionisation, la masse de l'atome et les sections efficaces, comme mentionné plus tôt. Il est toutefois pertinent de préciser que dans le cas des microdécharges, soit lorsque l'espace entre les électrodes

est de l'ordre des micromètres, la loi de Paschen devient invalide et un autre mécanisme de claquage intervient.

Un retour à la figure 2 montre qu'immédiatement après la montée en courant due au claquage de Townsend, la décharge arrive au régime dit de Townsend dans lequel le milieu n'est pas macroscopiquement neutre ($n_{ions} \gg n_{électrons}$). Ceci s'explique par les plus fortes vitesses de dérive et de diffusion des électrons par rapport à celles des ions positifs. Les faibles populations électroniques dans ce régime engendrent très peu d'excitation et donc d'émission lumineuse, d'où l'appellation décharge sombre de Townsend. 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 dite luminescente. 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). Dans ce régime, le nombre élevé de particules chargées permet aisément l'excitation par impact électronique des atomes et donc l'émission d'un grand nombre de photons. On note également une baisse de la tension nécessaire à l'entretien de la décharge. Selon les conditions, si le courant continue de monter, la décharge peut également basculer vers le régime d'arc [10]. Ce régime impliquant de fortes densités de courant et bien souvent de fortes températures est généralement fort dommageable pour les électrodes, en particulier lorsqu'elles sont recouvertes par des matériaux thermosensibles comme les polymères.

1.2 Décharge produite par des champs électriques oscillants à la pression atmosphérique : notions de temps et d'espace

1.2.1 Excursion des électrons et des ions

Une des propriétés fondamentales des plasmas est le retour des charges à leur position d'équilibre (ou de neutralité) après une perturbation, par exemple à la suite d'une collision. Ceci est dû au comportement collectif des ions et des électrons. Tel un oscillateur harmonique, les charges vont revenir à leur position initiale avec une fréquence ω_p (15) qui leur est propre [11]. Sans collisions, cette fréquence est :

$$\omega_{p \text{ ions}} = \sqrt{\frac{n_{\text{ions}} e^2}{m_{\text{ions}} \epsilon_0}} \quad \omega_{p \text{ électrons}} = \sqrt{\frac{n_{\text{électrons}} e^2}{m_{\text{électrons}} \epsilon_0}}. \quad (15)$$

De manière générale, la fréquence des ions est inférieure à celle des électrons puisque la masse des ions est largement supérieure à celle des électrons. Par exemple, pour un plasma classique, $\omega_{p \text{ ions}} \approx 10^6$ Hz et $\omega_{p \text{ électrons}} \approx 10^9$ Hz.

Si le champ électrique alimentant le plasma est un champ oscillant tel que $E(x, t) = E_0 \cos(\omega t)$, où ω est la pulsation, les espèces peuvent répondre différemment au champ selon leur fréquence d'oscillation propre. Si la fréquence du champ E est inférieure à celle des charges, les deux espèces répondent au champ électrique instantané, et donc dépendent du temps. Au contraire, si la fréquence du champ est supérieure à la pulsation des ions mais inférieure à celle des électrons, les électrons répondent au champ instantané, alors que les ions répondent au champ moyen. Ceci crée alors un « fond continu » d'ions immobiles.

La résolution de l'équation du mouvement sans collisions (16) d'une particule chargée de masse m_i et de charge q_i fait apparaître la distance parcourue par une espèce i dans le plasma avec un champ électrique oscillant de fréquence ω , soit son excursion x_i

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = q_i \left[\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \frac{d\mathbf{r}}{dt} \times \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) \right] = q_i [\mathbf{E}_0(\mathbf{r}) \cos(\omega t)] \quad (16)$$

$$x_i = -\frac{q_i E_0}{m_i \omega^2} \cos(\omega t) \quad (17)$$

Encore une fois, l'excursion des ions est inférieure à celle des électrons, étant donnée leur masse largement supérieure.

Si l'excursion des espèces chargées est supérieure à la distance inter-électrodes d , la multiplication électronique peut s'effectuer par les processus de volume et de surface, régis par les coefficients de Townsend α et γ , respectivement. Si l'excursion des ions est inférieure à la distance d , ces derniers ne peuvent pas se rendre à la cathode et ainsi provoquer la génération d'électrons secondaires (γ). La multiplication électronique se fait donc seulement par avalanche électronique dans le volume mais aussi au voisinage des électrodes (α). Enfin, si l'excursion des ions et des électrons est inférieure à d , les particules chargées ne voient plus les gaines : la multiplication électronique se fait uniquement par avalanche électronique dans le volume (α).

1.2.2 Développement temporel de l'ionisation

Suite à l'application d'une tension de claquage appropriée V_B , la décharge n'apparaît pas instantanément : ce phénomène possède deux causes, qui sont liées aux retards statistique et de formation. Plus précisément, le temps de retard statistique est associé à la probabilité de l'apparition, pendant l'application de la tension, d'un électron provenant du rayonnement extérieur pouvant provoquer le commencement de la décharge. Ce temps de retard est typiquement déterminé par des mesures expérimentales à la suite de plusieurs amorçages subséquents et mesurés temporellement. Il dépend entre autres du volume de gaz contenu entre les électrodes et de la nature de ces dernières. Par exemple, pour des électrodes de fer, nickel, cuivre ou tungstène, la fréquence

d'apparition est de l'ordre de 10^5 - 10^6 électrons par seconde pour des champs électriques de l'ordre de 10^7 V/m [10].

Le retard de formation correspond au temps nécessaire pour que la décharge, une fois amorcée, se propage dans tout le volume entre les électrodes. Il existe deux types de retards de formation, chacun associé à un processus de multiplication électronique. Pour l'avalanche électronique, en revenant à l'expression du coefficient α , on peut écrire

$$\frac{n_e}{n_{e0}} = \exp(\alpha x) = \exp(\alpha u_e t), \quad (18)$$

où $u_e = \frac{q_e}{m_e \nu_{e-n}} E$ est la vitesse d'entraînement des électrons dans le champ E (ν_{e-n} étant la fréquence des collisions électrons-neutre). Il est donc possible de définir un temps de formation $T_{f,a}$ associé à l'avalanche électronique tel que

$$T_{f,a} = \frac{1}{\alpha u_e}. \quad (19)$$

À la pression atmosphérique dans l'hélium, avec une température des espèces neutres de 300 K, on a typiquement des valeurs de l'ordre de 10^{-10} s pour des champs électriques de 10^5 V/m [13]. Pour la génération d'électrons secondaires, le temps de formation $T_{f,g}$ est donné par le temps nécessaire pour qu'un ion atteigne la cathode après avoir parcouru une distance d et donc engendre la formation d'électrons. Il dépend de la vitesse d'entraînement des ions u_{ions}

$$T_{f,g} = \frac{d}{u_{ions}}. \quad (20)$$

À nouveau, à la pression atmosphérique dans l'hélium, on a typiquement 10^{-8} s pour une DBD séparée par un espace de 2 mm avec un champ électrique de l'ordre de 10^5 V/m [14].

1.2.3 Influence de la fréquence et régimes de décharges

Dans les plasmas de très basse fréquence, la fréquence de collisions électron-neutre (transfert d'énergie) est beaucoup plus élevée que la fréquence d'oscillation du champ électrique. Ainsi, le nombre de collisions pendant une période du champ est tellement grand que le transfert d'énergie du champ aux particules chargées a lieu à chaque instant de la période du champ. Les propriétés du plasma sont donc associées à la valeur instantanée de l'amplitude du champ électrique qui varie en fonction du temps : le plasma est **non stationnaire**.

Cependant, comme la fréquence de transfert d'énergie du champ vers les particules chargées est très supérieure à la fréquence d'oscillation du champ, ces particules, dans un court intervalle de temps, ne subissent presque pas les oscillations du champ électrique. Ceci peut engendrer le maintien d'un plasma **quasi-stationnaire** dans un intervalle de temps spécifique.

Dans les plasmas de haute fréquence, quand la fréquence de transfert d'énergie est comparable à la fréquence du champ appliqué, les collisions entre les espèces arrivent à des moments différents de la période du champ, d'une période à l'autre. Ainsi, les propriétés du plasma dépendent de la valeur moyenne de l'amplitude du champ : le plasma est **stationnaire**.

Dans les plasmas de très haute fréquence, les espèces chargées ne subissent que la variation rapide du champ électrique : elles ne font qu'osciller dans le temps de sorte qu'aucun transfert net d'énergie ne peut s'effectuer du champ au plasma. Dans ces plasmas, le transfert d'énergie survient par d'autres processus, dits des mécanismes d'absorption non collisionnels [15].

Tous les mécanismes décrits précédemment peuvent être associés à des régimes de décharge (ou conditions de chauffage). Dans le cas des plasmas produits par des champs électriques RF (typiquement de l'ordre du MHz ou de la dizaine de MHz), on identifie souvent ces divers régimes comme Ω , γ et α selon les propriétés du plasma, l'intensité du champ électrique ainsi que sa fréquence d'excitation.

Le chauffage ohmique, associé au régime Ω (parfois aussi appelé α) dans les plasmas rf, correspond à l'absorption collisionnelle. C'est le mécanisme « de base » qui régit le transfert d'énergie dans un plasma stationnaire, lorsque la fréquence de transfert d'énergie est comparable à la fréquence d'oscillation du champ appliqué. Malgré son nom, c'est ce régime qui est associé au 1^{er} coefficient de Townsend α , car il fait référence aux processus d'ionisation en volume.

Le régime γ se produit dans les plasmas RF lorsque le chauffage est dominé par les électrons secondaires associés au 2^e coefficient de Townsend γ : l'excursion des ions doit leur permettre de se rendre aux gaines au voisinage des électrodes.

Le chauffage stochastique, associé au mode α dans les plasmas RF, correspond au transfert d'énergie aux électrons lorsque ces derniers sont réfléchis par « collision » avec les champs électriques des gaines en mouvement de décélération. Le mode α est uniquement possible quand l'excursion des électrons est assez grande pour leur permettre de se rendre aux gaines au voisinage des électrodes. Ce mode est plus souvent observé à basse pression [16].

1.3 Revue de la littérature sur les plasmas froids à la pression atmosphérique

1.3.1 Décharge à barrière diélectrique à basse fréquence

Dans les plasmas froids à la pression atmosphérique alimentés par des champs électriques de basse fréquence, typiquement de l'ordre du kHz ou de la dizaine de kHz, les électrodes sont généralement recouvertes d'un diélectrique pour éviter le passage vers l'arc électrique [17,18,19]. On parle alors de décharges à barrières diélectriques (DBD). Comme la pulsation du champ est inférieure à la pulsation propre des ions et des électrons (liées à leur fréquence plasma, \sim MHz pour les ions et \sim GHz pour les électrons), les deux espèces répondent au champ électrique instantané. De plus, comme la fréquence de transfert d'énergie du champ vers les particules chargées (\sim 100 MHz pour les électrons dans l'hélium à la pression atmosphérique) est très supérieure à la fréquence

d'oscillation du champ (kHz ou dizaine de kHz), les particules chargées, dans un court intervalle de temps, ne subissent presque pas les oscillations du champ électrique (plasma quasi-stationnaire). Finalement, comme l'excursion des ions et des électrons dans le champ est supérieure à la distance inter-électrodes, la multiplication électronique peut s'effectuer via les processus α (ionisation par collisions dans le volume et au voisinage des électrodes) et γ (génération d'électrons secondaires par bombardement de la cathode). Dans ce régime, le claquage devient analogue au claquage de Townsend obtenu dans les décharges en courant continu ; la transition entre les différents régimes présentés à la figure 2 peut alors s'effectuer à chaque demi-cycle de la tension appliquée.

Pour illustrer ce phénomène, la figure 6 présente l'évolution du profil lumineux dans l'espace inter-électrodes dans une DBD d'hélium à différents instants de période d'oscillation du champ électrique appliqué [17]. 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 Townsend, on remarque une intensité lumineuse plus importante près de l'anode. En suivant temporellement l'augmentation du courant, 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 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.

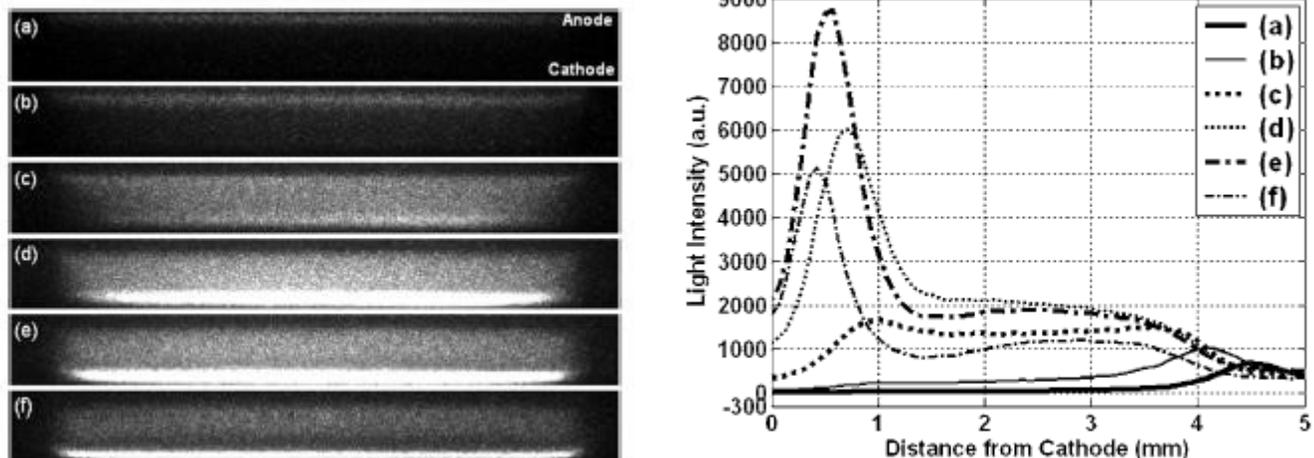


Fig. 6 : Imagerie rapide d'une DBD et profil de lumière à travers l'espace inter-électrodes à différents instants croissants du courant de décharge (a)-(f) dans l'hélium à 30 kHz [17].

Tel que mentionné précédemment, le passage du régime de Townsend vers la décharge luminescente se reconnaît par une variation de la distribution spatiale et temporelle de l'intensité lumineuse, du potentiel entre les deux électrodes, mais aussi de la température des électrons. Pour illustrer ce phénomène, la figure 7 présente les résultats de mesures électriques (caractéristique courant-tension) et spectroscopiques (analyses détaillées de l'intensité des raies d'hélium couplées avec un modèle collisionnel-radiatif) dans une DBD d'hélium [19]. On remarque tout d'abord que la tension au gaz chute avec l'augmentation progressive du courant de décharge, ce qui est cohérent avec le changement du régime de Townsend au régime luminescent 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.

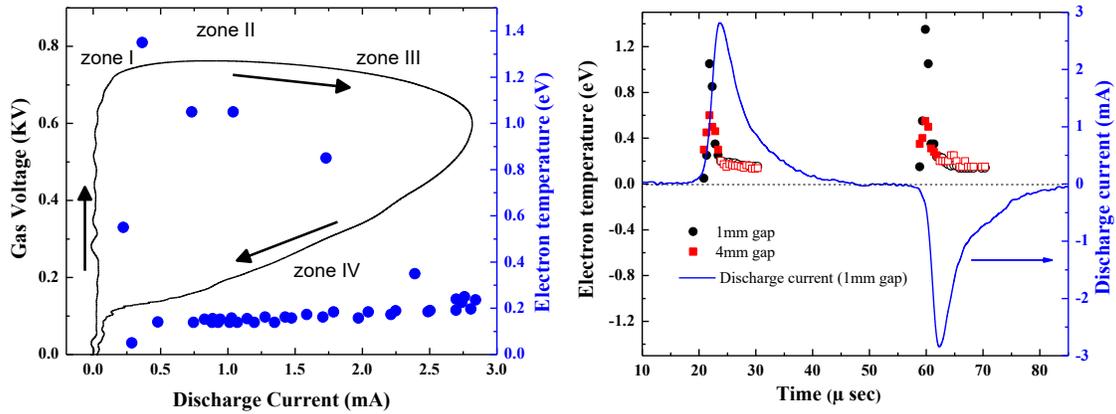


Fig. 7 : Corrélation entre la tension au gaz, le courant de décharge et la température des électrons dans une DBD d'hélium produite à une fréquence de 12 kHz (gauche). La zone I correspond à une décharge non auto-entretenu tandis que la zone 2 réfère au régime de Townsend. Finalement, la zone 3 correspond à la transition du régime de Townsend au régime luminescent, la zone 4 étant le régime d'extinction de la décharge. Ces valeurs sont extraites de mesures résolues temporellement sur tout le cycle de la décharge (droite) [19].

La modification de la tension au gaz avec l'augmentation du courant de décharge se manifeste également sur le comportement de la température des électrons dans les DBD. En effet, la figure 7 montre que T_e est beaucoup plus important dans les premiers instants de la décharge, soit durant le régime de Townsend (zones 1 et 2 dans la Figure 7), avant de décroître lors de la transition vers le régime luminescent (passage de la zone 2 vers la zone 3 dans la figure 7). 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 impliquant les atomes métastables d'hélium 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

[19]. Finalement, la valeur de T_e semble demeurer relativement constante durant la période d'extinction de la décharge (zone 4 dans la figure 7).

1.3.2 Décharge RF capacitive

Plusieurs auteurs se sont intéressés à la physique des plasmas froids produits par des champs électriques de plus hautes fréquences que celles utilisées dans les DBD. Ceci inclut les décharges rf capacitives produites par des champs électriques de l'ordre du MHz ou de la dizaine de MHz (voir, par exemple, les références [20,21,22]). Dans ces conditions, les électrons répondent au champ électrique instantané alors que les ions sont tributaires de la valeurs moyenne de l'amplitude du champ. Tel que discuté précédemment, selon la fréquence d'excitation et l'amplitude du champ électrique, divers régimes de décharges peuvent être identifiés, communément appelés Ω , γ et α . Pour illustrer ce phénomène, la figure 8 présente le profil lumineux dans l'espace inter-électrodes (2 mm) d'une décharge rf capacitive dans l'hélium à 13.56 MHz en fonction de la puissance absorbée ou dissipée dans le plasma [21].

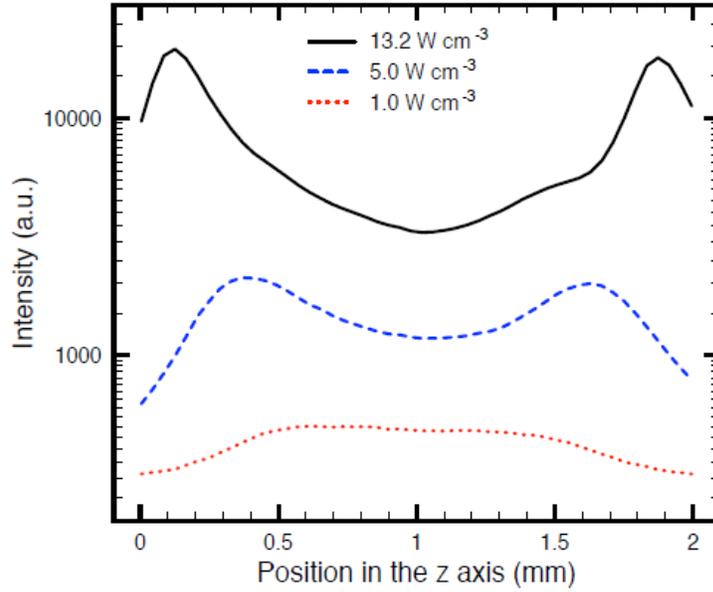


Fig. 8 : Distribution de l'intensité lumineuse dans une décharge rf capacitive à pression atmosphérique en hélium selon la densité de puissance. Les positions 0 et 2 mm font référence aux électrodes [21].

Dans un premier temps, on note sur la figure 8 une augmentation significative de l'intensité lumineuse avec la puissance, ce qui s'explique assez naturellement par une augmentation significative de la densité d'électrons [22]. De plus, à basse puissance, le profil lumineux est maximum au centre du plasma alors que les maximums se déplacent vers les parois à plus hautes puissances. Ces résultats sont cohérents avec une transition du régime Ω au régime γ lorsque la puissance augmente. En effet, à basse puissance, c'est-à-dire avec une faible amplitude de la tension appliquée, l'excursion des électrons dans l'espace inter-électrodes est inférieure à 2 mm de sorte que la multiplication électronique s'effectue uniquement par les processus α , en particulier ceux associés au champ électrique de maintien dans le volume du plasma. Au contraire, à plus forte puissance et donc plus forte amplitude de la tension appliquée, l'excursion devient comparable,

voire supérieure à l'espace inter-électrodes de 2 mm. Dans ce régime, la multiplication électronique par les processus α peut résulter du champ électrique de maintien dans le volume du plasma mais aussi du champ électrique dans les gaines au voisinage des électrodes. Dans certains cas, le fonctionnement de la décharge peut aussi devenir lié aux électrons secondaires émis à partir de collisions à l'interface plasma-électrode.

D'autres auteurs ont également proposé des modèles physiques des décharges rf capacitives dans l'hélium basés sur la résolution des trois premières équations de transport des électrons (conservation des particules, conservation de la quantité de mouvement et conservation de l'énergie). Dans certains cas, ces équations peuvent être couplées avec d'autres équations de bilan des particules, par exemple celle pour les atomes d'hélium dans un niveau métastable et celle pour les ions He_2^+ [22]. Ce type d'approche permet d'obtenir de manière auto-cohérente plusieurs paramètres fondamentaux de ces décharges, en particulier la densité et la température des électrons, et les populations des métastables et des ions positifs (atomiques et dimères). Tel qu'attendu, toutes ces densités augmentent lors du passage du régime Ω au régime γ . De plus, comme le montre la figure 9, une augmentation significative de l'énergie moyenne des électrons (liée à la température des électrons dans le cas d'une distribution de Maxwell-Boltzmann) est observée au voisinage de la cathode lors du passage du régime Ω au régime γ avec l'augmentation du courant de décharge. Ces variations spatiales de T_e n'ont toutefois jamais été validées expérimentalement.

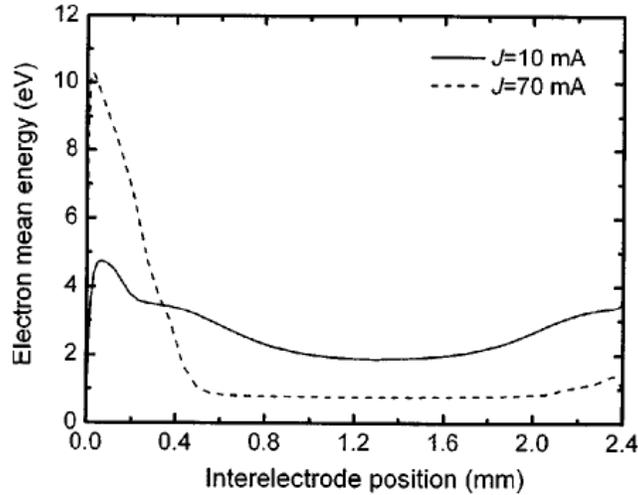


Fig. 9 : Énergie moyenne calculée des électrons dans un modèle de décharge capacitive en hélium selon la densité de courant et la position dans la décharge [22].

Ainsi, la transition entre les régimes Ω et γ a été beaucoup étudiée dans la littérature [23-31]. À la lumière de récentes études [32-35], il a aussi été montré que la présence de barrières diélectriques comme dans les plasmas de basse fréquence de type DBD n'influence pas le comportement physique de la décharge. L'impact de ces barrières se répercute essentiellement sur le coefficient d'émission d'électrons secondaires qui n'intervient que dans le régime γ .

Plus récemment, une étude assez détaillée couplant plusieurs diagnostics électriques et spectroscopiques a été réalisée dans les décharges rf capacitives en fonction de la fréquence d'excitation [36]. Dans ce cas, plusieurs régimes de décharge ont pu être répertoriés en comparant les valeurs de l'excursion des ions et des électrons, les dimensions de la gaine et la distance inter-électrodes. Un sommaire des principales observations pour ces divers régimes est présenté à la figure 10.

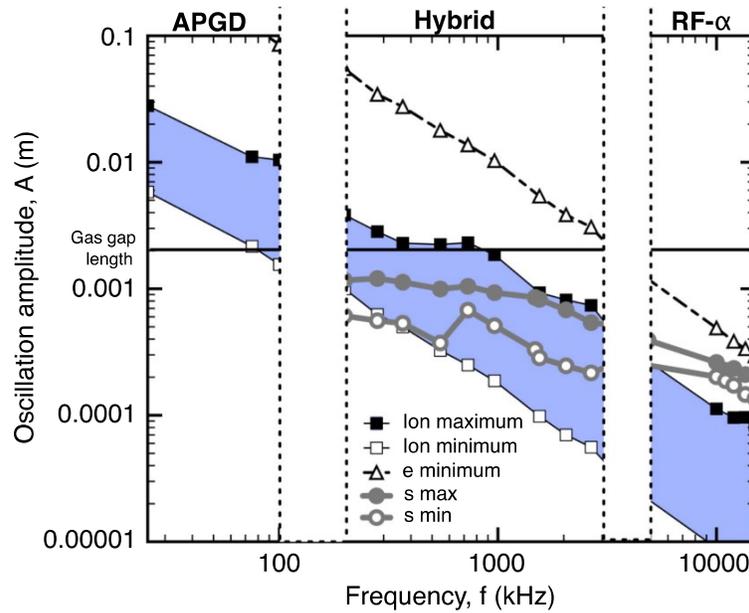


Fig. 10 : Valeurs minimales et maximales de l'amplitude d'oscillation des électrons et des ions He_2^+ en fonction de la fréquence dans des décharges rf capacitive dans l'hélium. Les valeurs minimales et maximales des tailles de gaine sont aussi représentées [36].

1.3.3 Décharges nanopulsées

En lien avec le développement de nouvelles applications des plasmas froids à la pression atmosphérique, par exemple pour le traitement des eaux [1,2], la catalyse [3] et le domaine biomédical [4,5], plusieurs auteurs ont exploré la physico-chimie des décharges produites par des pulses nanosecondes avec des fréquences de répétition de l'ordre du kHz. Dans l'hélium, les travaux sont néanmoins beaucoup moins nombreux (voir, par exemple, [37-40]). En effectuant un bref survol de la littérature scientifique correspondante, on constate que la majorité des travaux ont été réalisés dans des configurations « pointe-pointe », c'est-à-dire deux électrodes cylindriques métalliques très minces placées face à face, souvent en présence d'impuretés d'eau H_2O [37]. Dans l'ensemble, les mesures électriques révèlent deux régimes différents de décharge selon l'amplitude

de la tension appliquée : un mode dit à faible densité et un mode dit à haute densité (Fig. 11). Le régime à faible densité est typiquement observé à des tensions inférieures à 3 kV pour une distance inter-électrodes de 2 mm et n'implique qu'un seul pic de courant, situé vers la fin du pulse de la tension appliquée. Le régime à haute densité montre un très large pic de courant qui donne lieu à deux pics d'émission des espèces, suggérant l'apparition de deux décharges distinctes suite à la montée et à la descente du pulse de la tension appliquée. Dans les deux cas, on note des densités électroniques significatives entre 10^{21} et 10^{22} m⁻³. Ces dernières ont été obtenues à l'aide de l'élargissement Stark de la raie H_β [41]. Dans ces travaux [37,38], des mesures de fluorescence induite par laser ont également été utilisées pour obtenir le profil temporel de la population des OH et de la température du gaz. Pour cette dernière, les auteurs indiquent des valeurs jusqu'à 700 K selon les conditions opératoires. Aucune donnée n'est néanmoins fournie sur l'évolution de la température des électrons dans ce type de plasmas. De plus, les mesures sont réalisées localement alors que des écarts considérables sont attendus dans l'espace inter-électrodes.

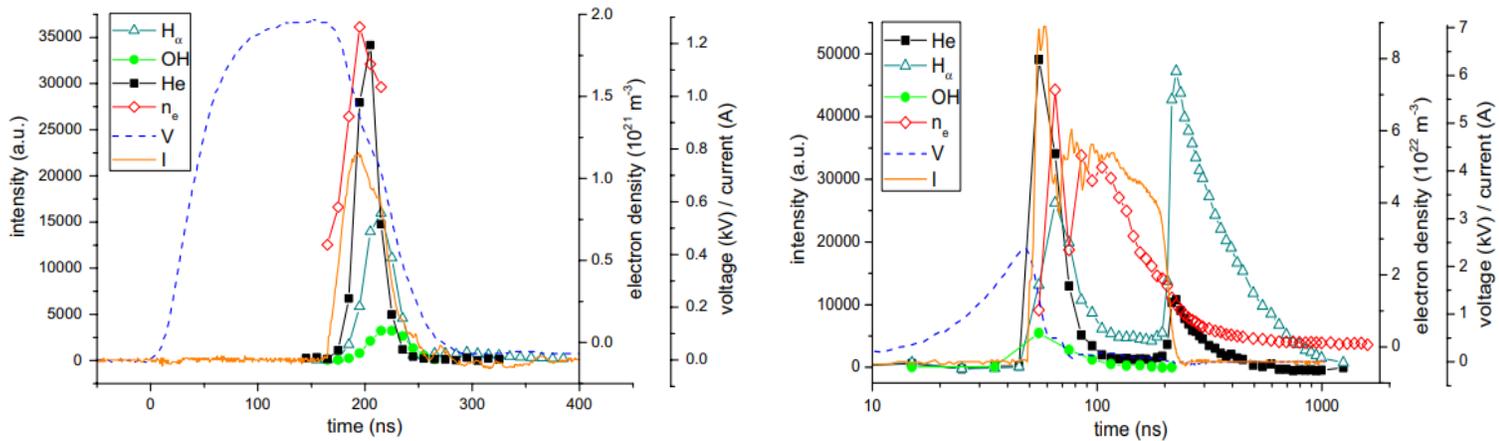


Fig. 11 : Courbes I-V et évolution temporelle de la densité électronique et de l'émission optique de He, OH et H_α dans une configuration « pin-to-pin » à pression atmosphérique dans les régimes à faible densité (gauche) et à haute densité (droite) [37].

Une autre étude s'est intéressée aux décharges dans l'hélium en configuration pointe-pointe, mais à plus basse pression (200 Torr) [39]. Les auteurs rapportent notamment des mesures de densité et de température électronique obtenues par diffusion Thomson [42]. Les résultats sont présentés à la figure 12.

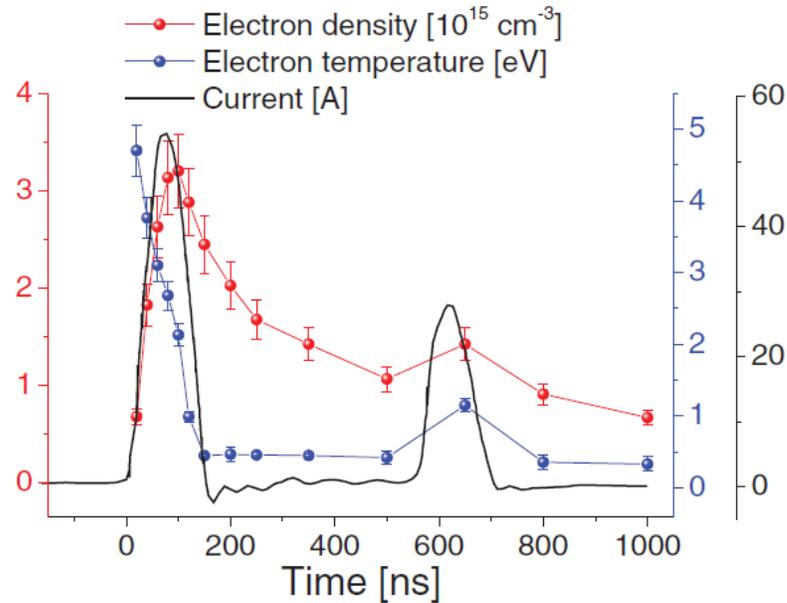


Fig. 12 : Évolution temporelle de la densité et de la température des électrons, et du courant de décharge dans une configuration pointe-pointe en hélium à 200 Torr [39].

On note à la figure 12 que la densité électronique augmente rapidement sur les premiers ~ 100 ns, avec une valeur maximale à $3.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Ce pic de densité coïncide également dans le temps avec celui du courant de décharge. Par la suite, les deux quantités diminuent. Quant à la température électronique, les valeurs démarrent assez hautes autour de 4.0 eV puis diminuent fortement au cours du pulse de décharge jusqu'à environ 0.3 eV à la fin du premier pic de courant. La densité et la température des électrons augmentent ensuite légèrement au cours du deuxième pic

de décharge, les valeurs étant significativement plus basses que lors du premier pic. Par la suite, les deux quantités diminuent sur une période d'environ $3 \mu\text{s}$.

Dans leur travail, les auteurs notent également que la décroissance de la température des électrons est beaucoup plus rapide que celle de leur densité. Ceci s'explique par le fait que les électrons perdent de l'énergie dans la majorité de leurs interactions avec les atomes d'hélium, avec des échelles de temps beaucoup plus courtes que celles associées aux réactions de recombinaison à deux et trois corps impliquant les particules chargées [39].

Les auteurs ont également publié des mesures de fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE) obtenues par diffusion Thomson. Les résultats sont présentés à la figure 13. On note que la FDEE s'approche grandement d'une distribution de Maxwell-Boltzmann, en excellent accord avec les prédictions de modèles cinétiques basés sur la résolution de l'équation de Boltzmann [39]. On note également dans le travail cité que la présence des collisions électron-électron dans le modèle cinétique joue un rôle crucial dans l'obtention d'une distribution de Maxwell-Boltzmann. Cependant, les mesures et analyses sont entièrement réalisées à 200 Torr, ce qui s'éloigne considérablement des conditions de pression atmosphérique utilisées dans les applications. De plus, aucune mesure n'est présentée dans une configuration plan-plan avec des diélectriques sur les électrodes métalliques comme celle utilisée pour le dépôt de couches minces fonctionnelles et multifonctionnelles par décomposition en phase gazeuse de précurseurs [6].

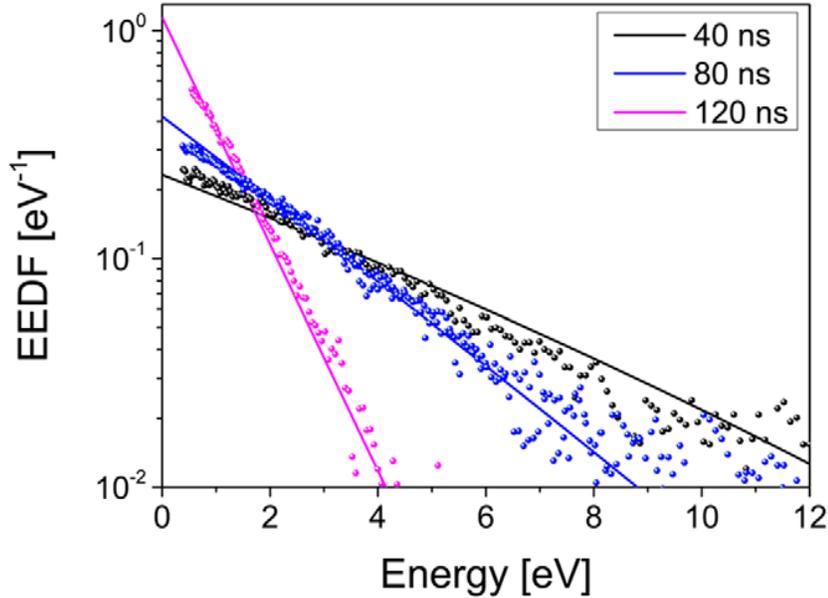


Fig. 13 : Évolution temporelle de la fonction de distribution en énergie des électrons dans une configuration pointe-pointe en hélium à 200 Torr [39].

1.4 Objectifs spécifiques du mémoire de maîtrise

C'est en réponse au survol de la littérature scientifique présenté dans ce chapitre que nous avons conçu les objectifs spécifiques de ce mémoire de maîtrise. Plus précisément, nous désirons effectuer une étude électrique et spectroscopique plus avancée des décharges nanopulsées dans des conditions similaires à celles utilisées dans les DBD à basse fréquence pour le dépôt de couches minces fonctionnelles et multifonctionnelles [44,45]. Plus précisément, nous désirons obtenir un portrait complet des paramètres fondamentaux du plasma, en particulier la densité et la température des électrons, et ce en fonction du temps et dans tout l'espace inter-électrodes. Dans ce contexte, nous avons d'abord mis au point un nouveau générateur pour la création de plasmas en régime nanopulsé avec des fréquences de répétition de l'ordre du kHz. Par la suite, inspirés des travaux récents réalisés dans le groupe de physique des plasmas de l'Université de Montréal sur les analyses

spectroscopiques des plasmas d'hélium, nous avons raffiné un modèle collisionnel-radiatif pour ce type de plasma afin d'obtenir la température des électrons. Au chapitre suivant, nous décrivons le réacteur pour la production de plasmas nanopulsés ainsi que les principales méthodes de mesure et d'analyse. Les résultats de notre étude sur les décharges nanopulsées dans l'hélium sont ensuite présentés au chapitre 3.

Chapitre 2 : Montage expérimental et méthodes de caractérisation

2.1 Montage expérimental et diagnostics

Le montage utilisé (Fig. 14) consiste en un tube de silice fondue de 4 mm de diamètre extérieur et 2 mm de diamètre intérieur dans lequel un flux d'hélium circule. Dans ce travail, l'hélium provient d'une bouteille *Praxair* à ultra haute pureté (UHP 99.999%). Du côté de la valve d'entrée, le tube est connecté à une jauge de type baratron *MKS 722B* permettant de mesurer la pression dans le plasma. Du côté de la valve de sortie, le tube est relié à une pompe mécanique *Adixen ACP15*. Cette pompe permet d'atteindre un vide résiduel de l'ordre de 0.01 Torr. Dans le but de réduire les impuretés, le tube est initialement pompé à la pression minimale du système puis traversé par un flux d'hélium constant durant plusieurs minutes. Ensuite, la valve de sortie est utilisée pour réduire graduellement la vitesse de pompage jusqu'à l'obtention de valeurs de pression voisines de la pression atmosphérique dans le tube. Enfin, les deux valves sont fermées pour maintenir la pression constante tout au long de l'expérience. Le système est donc opéré en mode statique plutôt qu'avec un débit continu de gaz.

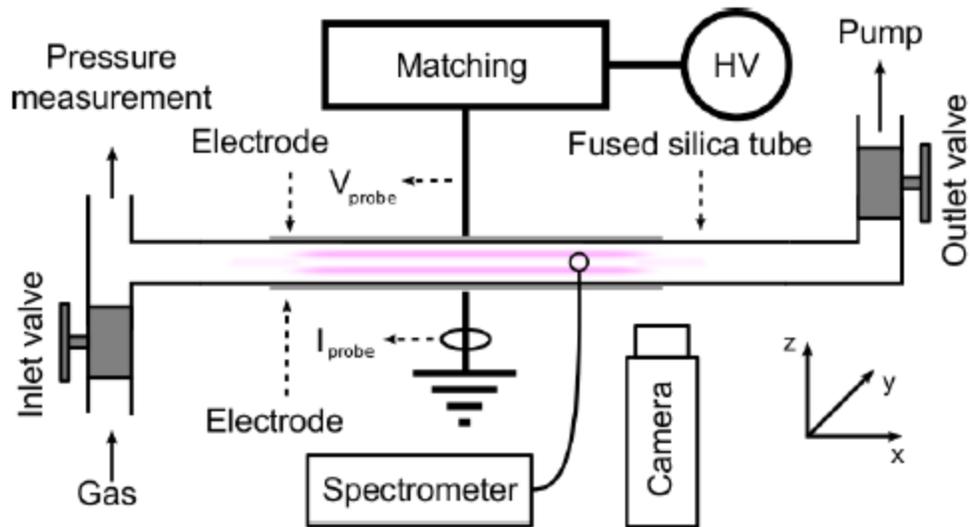


Fig. 14 : Montage expérimental utilisé. La différence entre le montage radio fréquence et le montage nanoseconde se trouve dans la source du champ électrique appliqué [21]

Le champ électrique est appliqué au gaz au moyen de deux électrodes linéaires métalliques *Electro-Science Laboratory 9916*, peintes sur les faces externes opposées du tube et couvrant une surface d'environ 2 mm x 25 cm de chaque côté. Cette configuration permet l'obtention d'un couplage capacitif sans électrodes directement en contact avec le gaz. Des mesures ont été prises sous deux régimes différents de production de la décharge : une tension sinusoïdale radio fréquence et une tension composée de pulses répétitifs de l'ordre des nanosecondes.

Pour les mesures en radio fréquence, l'électrode du haut est connectée à une alimentation électrique de 13.56 MHz *RF Power Product RF10* par le biais d'un ensemble de type L inversé non commercial, alors que l'électrode du bas est mise à la terre. La tension est mesurée par une sonde haute tension *Tektronix PA6015A* et le courant, grâce à un transformateur de courant *Pearson 2877* près de l'électrode mise à la terre. La puissance est calculée à partir de l'intégrale sur une période

entière du produit du courant et de la tension mesurés. La densité de puissance est obtenue en divisant la puissance mesurée par le volume de gaz délimité par l'aire des électrodes (0.8 cm^3).

Pour le montage « nanoseconde », seule la source de tension est modifiée : le générateur de pulses est couplé à une source haute tension (20 kV) et faible courant (2 mA), à une capacitance de 4000 pF et un interrupteur Behlke HTS 201-10-GSM. Ce système permet d'obtenir des pulses rectangulaires bien définis, de 100 ns à quelques μs de largeur. Le temps de montée se situe entre 5 et 15 ns, alors que celui de descente entre 20 et 50 ns. La fréquence de répétition des pulses est de 1 kHz. Dans cette configuration, la tension est mesurée avec une sonde haute tension (bande passante de 75 MHz; temps de montée de 5 ns) et le courant est obtenu avec la chute de potentiel aux bornes d'une résistance de 50Ω placée en série avec le plasma. Des valeurs de courant similaires ont été obtenues avec une sonde de courant de bande passante de 100 MHz et de temps de montée de 3.5 ns. L'ensemble des mesures est enregistré sur un oscilloscope DPO 5204B (bande passante de 2 GHz avec un taux d'échantillonnage de 2.5 Gb/s).

Quant à l'émission optique de la décharge, elle est déterminée par deux méthodes non intrusives : (i) la spectroscopie pour l'obtention de spectres d'émission résolus dans le temps en fonction de la longueur d'onde en intégrant sur tout l'espace inter-électrodes et (ii) l'imagerie avec une caméra matricielle intensifiée pour l'obtention d'images résolues dans le temps et dans l'espace inter-électrodes en intégrant sur tout le spectre. Des mesures d'imagerie résolues temporellement et spatialement mais sur une gamme de longueurs d'onde restreinte peuvent également être obtenues en plaçant un filtre optique devant la caméra matricielle intensifiée.

Plus précisément, les spectres d'émission optique ont été recueillis par une fibre optique à 15 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) ayant 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 d'une caméra matricielle 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 mesure pour les expériences correspondaient à 100 à 5000 accumulations par acquisition selon l'émission, et des acquisitions de durée de 10 à 100 ns ont été recueillies pour couvrir une plage de 20 μs afin de voir l'évolution temporelle d'une impulsion entière. Quant aux images de la décharge, elles ont été enregistrées avec une caméra matricielle intensifiée *Andor PCI iCCD (DH520-18F-01)*. La caméra est positionnée pour recevoir la lumière provenant à la fois de la région des électrodes et la région s'étendant au-delà des électrodes dans le plan du tube (voir Fig. 14). Cette caméra peut être équipée de filtres optiques ne laissant passer qu'une longueur d'onde : ceci permet de recueillir l'intensité lumineuse de chaque raie d'hélium de manière individuelle.

2.2 Modèle collisionnel-radiatif des plasmas d'hélium

2.2.1 Exemple de spectre d'émission optique des plasmas d'hélium

La figure 15 présente un exemple de spectre d'émission optique obtenu dans un plasma froid d'hélium à la pression atmosphérique. On note que la majeure partie de l'émission dans le visible résulte d'émission de raies atomiques. L'émission de ces raies provient de transitions de niveaux excités vers des niveaux de plus basse énergie (voir la figure 16 pour le diagramme de Grotrian de l'hélium). On note que les raies atomiques présentées à la figure 15 correspondent principalement aux transitions optiques issues des niveaux He $n=3$, comprenant 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 . La figure 16 montre également deux niveaux He $n=2$ situés à 19.8 et 20.6 eV au-dessus du niveau fondamental. 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.

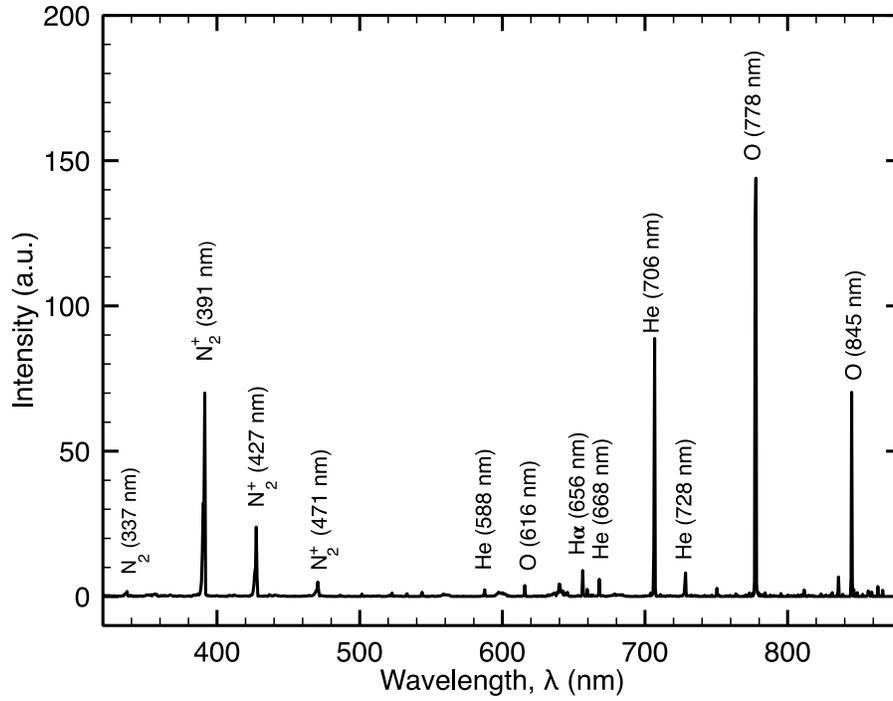


Fig. 15 : Exemple de spectre d'émission optique dans des plasmas d'hélium à la pression atmosphérique. Les raies visibles correspondant à l'hélium sont celles à 587.6 nm, 667.8 nm, 706.5 nm et 728.1 nm. On note aussi des émissions associées aux impuretés, soit N₂⁺ (391.4 nm et 427 nm) et O (777.5 nm et 844.6 nm).

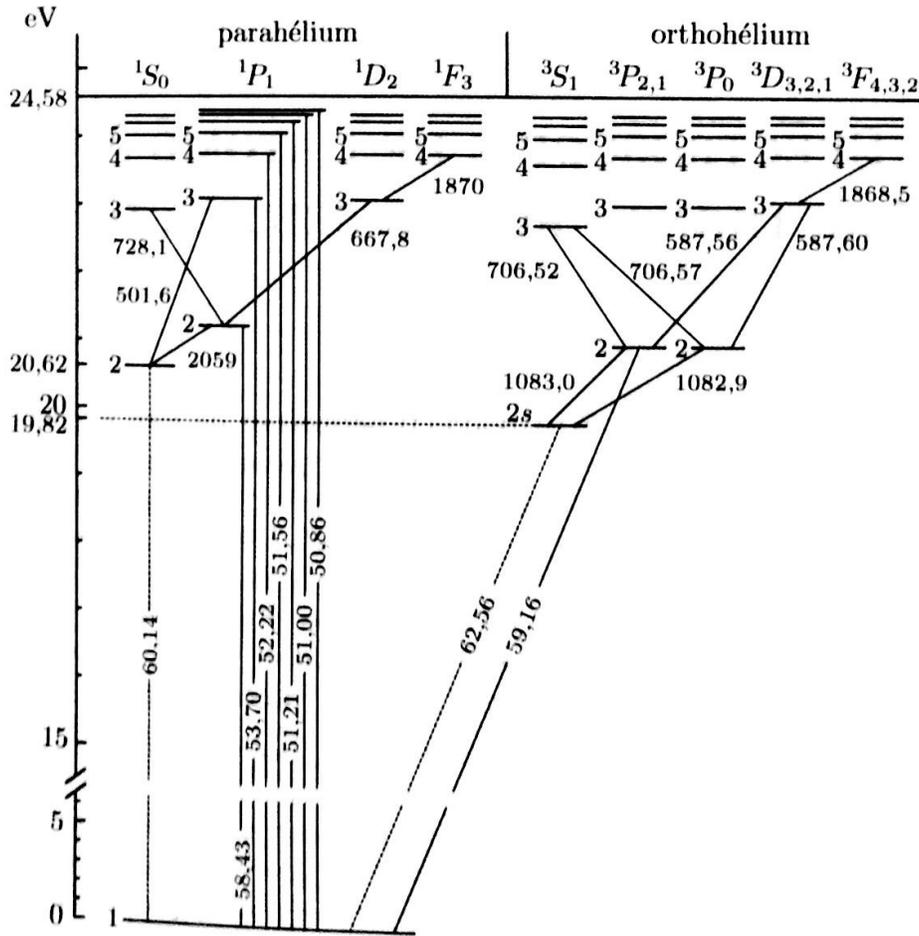


Fig. 16 : Diagramme des niveaux d'énergie de l'hélium [46].

D'un point de vue théorique, l'intensité d'une raie d'émission optique est décrite par la fonction de réponse du spectromètre utilisé pour enregistrer le spectre $f(\lambda)$, le coefficient d'Einstein pour l'émission spontanée de la transition du niveau i vers le niveau j de l'atome A_{ij} , ainsi que la densité du niveau émetteur n_i , soit :

$$I(\lambda) = f(\lambda) A_{ij} n_i. \quad (21)$$

La fonction de réponse pour un montage expérimental donné est obtenue à partir d'une lampe de référence dont le spectre est connu et fourni par le fabricant :

$$f(\lambda) = \frac{I_{mesurée}}{I_{fournie}} . \quad (22)$$

Ainsi, en connaissant la fonction de réponse et le coefficient d'Einstein associé à la raie observée, la population des niveaux excités peut être extraite à partir d'un spectre expérimental. Comme nous le verrons à la section suivante, ces résultats, lorsque couplés aux prédictions d'un modèle collisionnel-radiatif adéquat, peuvent fournir de manière non intrusive plusieurs informations fondamentales sur la décharge, en particulier la température des électrons.

2.2.2 Principes généraux des modèles collisionnels-radiatifs

Plusieurs modèles collisionnels-radiatifs ont été développés pour décrire les spectres d'émission optique dans les plasmas hors équilibre thermodynamique à la pression atmosphérique (voir, par exemple, [47,48]). Le modèle que nous avons utilisé dans ce travail est basé sur des travaux antérieurs réalisés dans des DBD d'hélium à basse fréquence [19]. Ce modèle permet la recreation théorique du spectre en calculant la densité des niveaux émetteurs selon les conditions opératoires, puis en produisant des intensités de raie théoriques selon l'équation 21. Le plasma étant hors équilibre thermodynamique, ce sont les équations de bilan des particules qui vont déterminer la densité des niveaux émetteurs de l'hélium

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (n\vec{v}) = G_n - P_n , \quad (23)$$

avec n la densité du niveau émetteur étudié, $n\vec{v}$ le flux de particules, G_n les gains par collisions du niveau émetteur et P_n les pertes par collisions de ce même niveau.

Dans ce travail, on considère un plasma quasi stationnaire : la fréquence de collisions entre les espèces par seconde est très supérieure à la fréquence d'oscillation du champ électrique appliqué (voir chapitre 1). Par conséquent, $\frac{\partial n}{\partial t} = 0$. De plus, par le nombre élevé de collisions dans le plasma,

il est possible de négliger les processus de transport comparativement aux processus collisionnels. Ainsi, l'équation 23 devient :

$$G_n = P_n. \quad (24)$$

Les termes de l'équation 24 s'expriment comme une combinaison de tous les processus collisionnels et radiatifs menant à la population et à la dépopulation du niveau émetteur n . Par exemple, une réaction décrite par l'équation 25 serait simultanément considérée comme un gain pour les espèces C et D et une perte pour les espèces A et B.



Ces gains et pertes sont définis par

$$G_{C,D} = k n_A n_B \quad P_{A,B} = -k n_A n_B, \quad (26)$$

où k représente le taux de réaction et n_A, n_B les populations des espèces A et B . Dans le cas d'un processus de désexcitation radiative décrit par (27),

$$E_i \rightarrow E_j + \frac{hc}{\lambda}, \quad (27)$$

avec $\frac{hc}{\lambda}$ l'énergie du photon émis par la réaction, la perte d'énergie E_i du niveau i associée à cette réaction peut s'écrire comme

$$P_{E_i} = -A_{ij} n_{E_i} \quad (28)$$

où A_{ij} est le coefficient d'Einstein pour l'émission spontanée associé à la réaction (27).

2.2.3 Mécanismes de population et de dépopulation des niveaux n=3 de l'hélium

Une liste des mécanismes de population et de dépopulation ainsi que la référence de la section efficace associée pour les niveaux émetteurs n=3 de l'hélium sont présentées au tableau I. Les réactions sont également illustrées à la figure 17. Le modèle que nous avons utilisé dans ce mémoire prend donc en compte la création d'un niveau n=3 par la collision entre un électron et un atome dans son niveau fondamental (excitation directe) et la création d'un niveau n=3 par la collision entre un électron et un niveau métastable 2¹S ou 2³S (excitation par étape). Quant à la désexcitation des niveaux émetteurs n=3, elle est attribuée à l'émission spontanée ou à des processus de désexcitations collisionnelles (*quenching*). Ceci inclut les collisions avec les atomes d'hélium vers un niveau 2¹S ou 2³S ou encore vers un autre niveau n=3 (transfert d'excitation).

Type de réaction	Réactions	Référence
Gains de populations d'un niveau n=3 par collisions entre un électron et le niveau fondamental	$\text{He} + e^- = \text{He}[3^1\text{S}] + e^-$	[47]
	$\text{He} + e^- = \text{He}[3^1\text{P}] + e^-$	[47]
	$\text{He} + e^- = \text{He}[3^1\text{D}] + e^-$	[47]
	$\text{He} + e^- = \text{He}[3^3\text{S}] + e^-$	[47]
	$\text{He} + e^- = \text{He}[3^3\text{P}] + e^-$	[47]
	$\text{He} + e^- = \text{He}[3^3\text{D}] + e^-$	[47]
Gains de populations d'un niveau n=3 par collisions entre un électron et un niveau métastable 2 ¹ S ou 2 ³ S	$\text{He}[2^1\text{S}] + e^- = \text{He}[3^1\text{S}] + e^-$	[47]
	$\text{He}[2^1\text{S}] + e^- = \text{He}[3^1\text{P}] + e^-$	[47]
	$\text{He}[2^1\text{S}] + e^- = \text{He}[3^1\text{D}] + e^-$	[47]
	$\text{He}[2^1\text{S}] + e^- = \text{He}[3^3\text{S}] + e^-$	[47]
	$\text{He}[2^1\text{S}] + e^- = \text{He}[3^3\text{P}] + e^-$	[47]
	$\text{He}[2^1\text{S}] + e^- = \text{He}[3^3\text{D}] + e^-$	[47]
	$\text{He}[2^3\text{S}] + e^- = \text{He}[3^1\text{S}] + e^-$	[47]
	$\text{He}[2^3\text{S}] + e^- = \text{He}[3^1\text{P}] + e^-$	[47]
	$\text{He}[2^3\text{S}] + e^- = \text{He}[3^1\text{D}] + e^-$	[47]
	$\text{He}[2^3\text{S}] + e^- = \text{He}[3^3\text{S}] + e^-$	[47]
	$\text{He}[2^3\text{S}] + e^- = \text{He}[3^3\text{P}] + e^-$	[47]
	$\text{He}[2^3\text{S}] + e^- = \text{He}[3^3\text{D}] + e^-$	[47]
Gains de populations d'un niveau n=3 par collisions entre un neutre et un autre niveau n=3	$\text{He}[3^1\text{P}] + \text{He} = \text{He}[3^1\text{S}] + \text{He}$	[49]
	$\text{He}[3^1\text{P}] + \text{He} = \text{He}[3^1\text{D}] + \text{He}$	[49]
	$\text{He}[3^1\text{D}] + \text{He} = \text{He}[3^1\text{S}] + \text{He}$	[49]
	$\text{He}[3^1\text{D}] + \text{He} = \text{He}[3^1\text{P}] + \text{He}$	[49]
	$\text{He}[3^3\text{P}] + \text{He} = \text{He}[3^3\text{S}] + \text{He}$	[49]
	$\text{He}[3^3\text{P}] + \text{He} = \text{He}[3^3\text{D}] + \text{He}$	[49]
	$\text{He}[3^3\text{D}] + \text{He} = \text{He}[3^3\text{S}] + \text{He}$	[49]

	$\text{He}[3^3\text{D}] + \text{He} = \text{He}[3^3\text{P}] + \text{He}$	[49]
Pertes de populations d'un niveau n=3 par émission spontanée	$\text{He}[3^1\text{S}] = h\nu_{728.1\text{nm}} + \text{He}[2^1\text{P}]$	[50]
	$\text{He}[3^1\text{P}] = h\nu_{501.6\text{nm}} + \text{He}[2^1\text{S}]$	[50]
	$\text{He}[3^1\text{D}] = h\nu_{667.8\text{nm}} + \text{He}[2^1\text{P}]$	[50]
	$\text{He}[3^3\text{S}] = h\nu_{706.5\text{nm}} + \text{He}[2^3\text{P}]$	[50]
	$\text{He}[3^3\text{P}] = h\nu_{388.9\text{nm}} + \text{He}[2^3\text{S}]$	[50]
	$\text{He}[3^3\text{D}] = h\nu_{587.6\text{nm}} + \text{He}[2^3\text{P}]$	[50]
Pertes de populations d'un niveau n=3 par collision avec le niveau fondamental (en bloc)	$\text{He}[3^1\text{S}] + \text{He} = \text{He}[\text{x}] + \text{He}$	[51]
	$\text{He}[3^1\text{D}] + \text{He} = \text{He}[\text{x}] + \text{He}$	[51]
	$\text{He}[3^1\text{P}] + \text{He} = \text{He}[\text{x}] + \text{He}$	[51]
	$\text{He}[3^3\text{S}] + \text{He} = \text{He}[\text{x}] + \text{He}$	[51]
	$\text{He}[3^3\text{P}] + \text{He} = \text{He}[\text{x}] + \text{He}$	[51]
	$\text{He}[3^3\text{D}] + \text{He} = \text{He}[\text{x}] + \text{He}$	[51]

Tableau I : Liste des mécanismes de population et dépopulation considérés dans le modèle ainsi que les références où ont été trouvées les sections efficaces permettant de calculer chacun des taux de réaction.

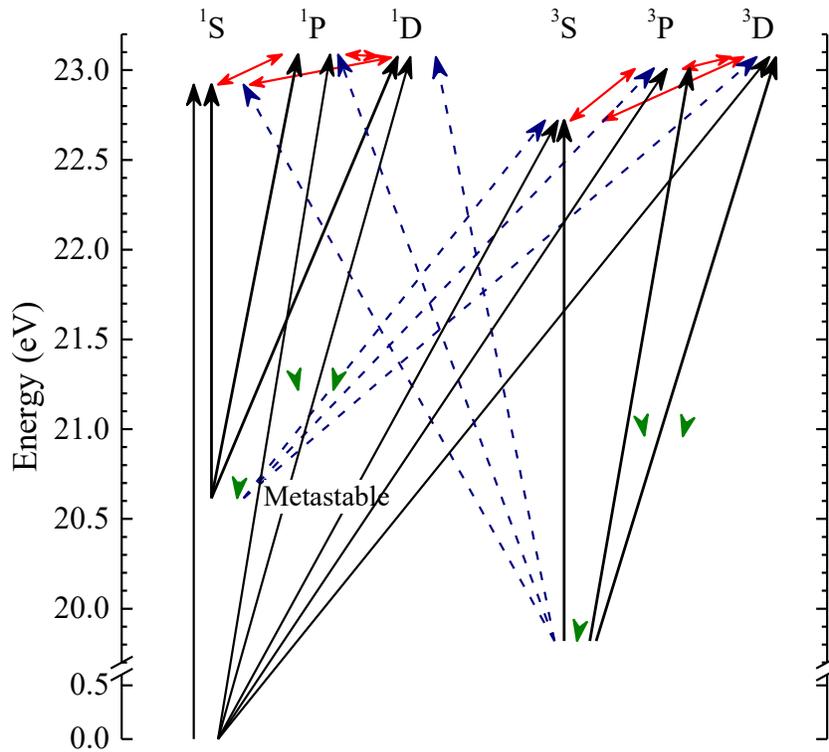


Fig. 17 : Schéma des différents mécanismes de population et de dépopulation des niveaux émetteurs n=3 de l'hélium considérés dans le modèle.

2.2.4 Sections efficaces et taux de réaction

Comme les équations de bilan font intervenir les taux de réaction des gains et des pertes des niveaux $n=3$ de l'hélium, il est nécessaire de définir ceux-ci :

$$k = \langle \sigma v \rangle \quad (29)$$

Ici, σ est la section efficace pour le processus considéré, v est la vitesse des particules dans le centre de masse et le symbole $\langle \ \rangle$ représente la valeur moyenne sur toute la fonction de distribution en énergie des particules dans le plasma. Dans le cas des collisions électron-neutre, comme le plasma est hors équilibre thermodynamique, il est possible de considérer les particules neutres comme étant au repos par rapport aux électrons, ceux-ci devenant la seule espèce considérée. L'équation 29 peut être alors réécrite en considérant maintenant l'énergie cinétique des électrons avec une fonction de distribution en énergie des électrons $f(E)$ de type Maxwell-Boltzmann associée à une température des électrons T_e .

$$k(T_e) = \sqrt{\frac{2}{m_e}} \frac{\int_0^\infty \sigma(E) f(E) E dE}{\int_0^\infty f(E) E^{1/2} dE} \quad (30)$$

Pour les collisions électron-neutre, le taux de réaction devient dans ces conditions seulement une fonction de T_e . Par analogie, dans le cas des collisions ne faisant intervenir que des atomes neutres (par exemple une collision entre des particules α et β), comme les processus de désexcitation collisionnels et les transferts d'excitation, le taux de réaction devient simplement fonction de la température du gaz T_g qui peut s'écrire comme [11] :

$$k(T_g) = \sigma \langle v_{\alpha\beta} \rangle \cdot \sqrt{\frac{T_g}{300}} = \sigma \sqrt{\left(\frac{2k_B T_\alpha}{m_\alpha}\right) + \left(\frac{2k_B T_\beta}{m_\beta}\right)} \cdot \sqrt{\frac{T_g}{300}} = \sigma \cdot 2 \sqrt{\frac{k_B T_g}{m_g}} \cdot \sqrt{\frac{T_g}{300}}, \quad (31)$$

où nous avons supposé des collisions entre particules identiques de masse m_g . Des précisions additionnelles sur les taux de réaction pour les réactions de désexcitation collisionnelle sont fournies à l'annexe 1.

En revenant à l'équation 23, l'expression pour la densité d'un niveau émetteur $n=3$ de l'hélium devient donc, une fois tous les processus de population et de dépopulation considérés et identifiés dans le tableau I, à l'état stationnaire :

$$\begin{aligned} \frac{dn_i}{dt} &= 0 \\ &= \underbrace{k_1(T_e) n_e n_{He}}_1 + \underbrace{\left[k_2(T_e) n_e n_{He2^1S} + k_3(T_e) n_e n_{He2^3S} \right]}_2 + \underbrace{\sum_{j \neq i} \left[k_{4ji}(T_g) n_{He} n_j \right]}_3 - \\ &\quad \underbrace{\sum_{j \neq i} \left[k_{5ji}(T_g) n_{He} n_i \right]}_4 - \underbrace{A_{ik} n_i}_5 \end{aligned} \quad (32)$$

Les réactions représentées dans l'équation 32 sont l'excitation directe (1), l'excitation par étape (2), les transferts d'excitation (3), la désexcitation collisionnelle (4) et enfin l'émission spontanée (5). Ainsi, la densité d'un niveau émetteur dépend de la densité électronique n_e , de la température du gaz T_g , de la température électronique T_e , des densités des autres niveaux émetteurs n_j et de la densité des niveaux métastables n_{He2^1S} et n_{He2^3S} .

Il est possible d'éliminer certaines de ces dépendances, par exemple en posant $T_g = 300$ K pour les conditions opératoires utilisées et en utilisant la loi des gaz parfaits pour déterminer la densité d'atomes neutres n_g à partir de la pression d'opération. De plus, en considérant des rapports d'intensité de raies spectrales théoriques plutôt que des intensités de raie individuelles, d'autres dépendances s'éliminent. En particulier, comme la densité d'électrons intervient dans chacun des termes, le recours à des rapports de raies élimine la dépendance en n_e . De plus, en effectuant des rapports de raies entre niveaux singulets d'une part, et entre niveaux triplets d'autre part, il devient possible d'éliminer les rapports de populations entre les niveaux 2^1S et 2^3S (les réactions d'inter-combinaison peuvent être négligées). Dans ce contexte, on se retrouve avec un système d'équations couplées pour les 3 niveaux singulets et les 3 niveaux triplets avec uniquement deux paramètres inconnus, la température des électrons et la densité d'atomes dans un niveau métastable

donné. Pour cette dernière quantité, nous avons eu recours à des mesures de spectroscopie optique d'absorption . Plus de détails sont fournis à l'annexe 2.

2.2.5 Détermination de la température électronique

Tel que mentionné précédemment, en couplant les prédictions du modèle collisionnel-radiatif décrit précédemment avec des mesures de spectroscopie optique d'absorption, il est possible de calculer des rapports de raies entre les niveaux singulets et triplets en fonction d'un seul paramètre ajustable, la température des électrons. Ainsi, en comparant les valeurs de rapport de raies des niveaux triplets et singulets mesurés expérimentalement avec celles prédites par le modèle en fonction de la température des électrons, il devient alors possible de déterminer T_e avec un niveau de précision très élevé. Un exemple est présenté à la figure 18. Dans ces mesures, nous avons eu accès à 3 intensités de raies issues des niveaux triplets et 3 intensités de raies issues des niveaux singulets (voir Fig. 17). Ainsi, 3 rapports de raies ont pu être obtenus pour les triplets et 3 autres pour les singulets. Les résultats sont présentés par les lignes pointillées sur la figure 18. Nous avons évidemment calculé les mêmes rapports pour le modèle. Dans les conditions opératoires présentées, la densité d'atomes dans un niveau métastable obtenue par spectroscopie optique d'absorption était de 10^{20} m^{-3} . Dans les deux cas, triplets et singulets, on note que la seule valeur de température électronique qui satisfait à l'ensemble des rapports de raies est 1.25 eV. L'incertitude sur cette valeur est donnée par la zone hachurée, ce qui correspond à environ 0.5 eV pour les conditions illustrées.

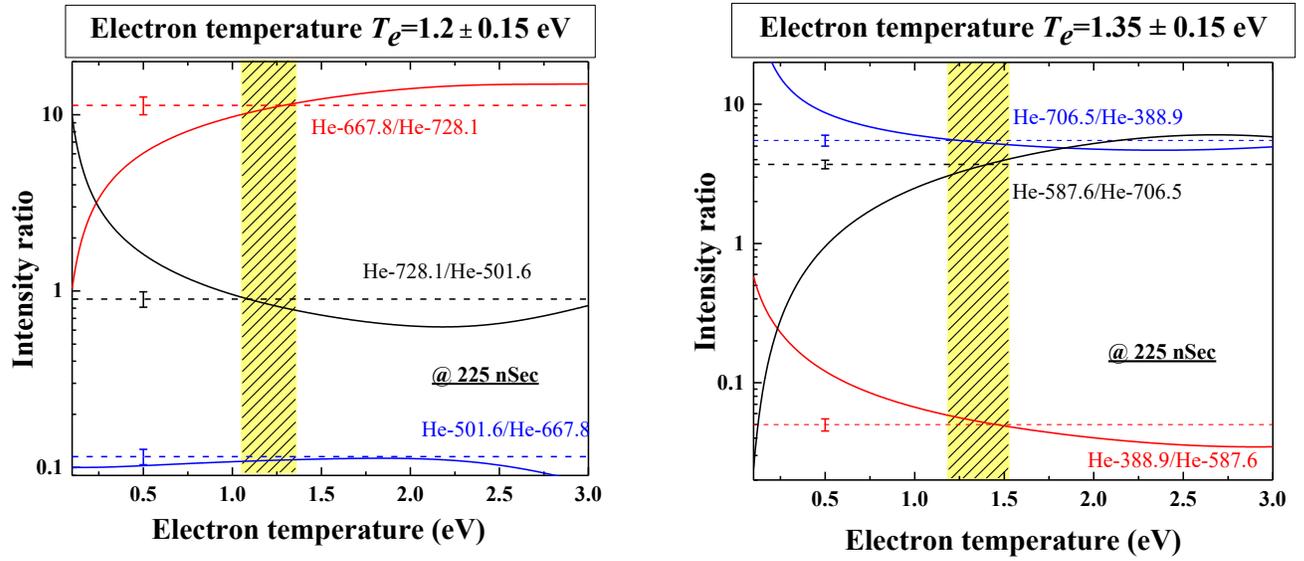


Fig. 18 : Exemple montrant comment obtenir une température électronique en combinant des mesures de rapports de raies pour des niveaux singulets (droite) et triplets (gauche) dans un plasma d'hélium avec les prédictions de notre modèle collisionnel-radiatif.

Chapitre 3 : Étude d'une décharge nanopulsée d'hélium à la pression atmosphérique

En réponse aux objectifs établis au chapitre 1 et en utilisant les méthodes de mesure et d'analyse décrites au chapitre 2, ce chapitre est consacré à l'étude spécifique d'une décharge nanopulsée d'hélium à la pression atmosphérique produite dans un tube diélectrique. L'évolution spatio-temporelle des propriétés de cette décharge est présentée sous divers aspects, soit l'intensité lumineuse, la densité d'atomes métastables $\text{He}(2^3\text{S})$ et la température électronique. De ces résultats, nous pouvons tirer des conclusions générales sur la physique de ces décharges.

Les travaux réalisés sont présentés sous la forme d'un article récemment soumis à Plasma Sources Science and Technology. Pour ce travail, le montage a été réalisé par le stagiaire postdoctoral Jean-Sébastien Boisvert. La mise au point du générateur pour la création de nanopulses ainsi que l'enregistrement des courbes courant-tension ont été effectués par le stagiaire postdoctoral Jacopo Profili. Enfin, la mesure des atomes d'hélium dans un niveau métastable a été mise en place par Jean-Sébastien Boisvert en collaboration avec le stagiaire d'été Pierre-Gabriel Rozon. Ma contribution à cet article fut la prise de mesures d'imagerie et de spectroscopie optique d'émission ainsi que leur analyse pour la détermination de la température électronique. Pour ce faire, j'ai mis au point le modèle collisionnel-radiatif décrivant les populations des niveaux $n=3$ de l'hélium. J'ai aussi rédigé le premier jet de l'article.

En parallèle avec les travaux dans les décharges nanopulsées, j'ai aussi été impliquée dans des mesures et analyses de la fonction de distribution en énergie des électrons dans les décharges rf capacitives en combinant la spectroscopie optique d'émission et d'absorption. Ces travaux font partie d'un article que nous comptons soumettre prochainement à Plasma Sources Science and Technology. Le premier jet du manuscrit est présenté à l'annexe 3.

Generation and characterization of a diffuse nanosecond pulsed dielectric barrier discharge in helium at atmospheric pressure

Florence Montpetit, Jean-Sébastien Boisvert, Jacopo Profili, Pierre-Gabriel Rozon, Luc Stafford

Département de physique, Université de Montréal, Montréal, H3T 1J4, Canada

E-mail: luc.stafford@umontreal.ca

Received xxxxxx

Accepted for publication xxxxxx

Published xxxxxx

Abstract

A nanosecond pulsed discharge is generated in a plane-parallel configuration at atmospheric pressure. The discharge is sustained inside a fused silica tube acting as dielectric barriers. Current and voltage waveforms are typical of nanosecond pulsed dielectric barrier discharges as two discharge pulses are observed following the rise and the fall of the applied voltage. While the first discharge pulse is found to ignite following the Townsend breakdown mechanism, its evolution is typical of the nanosecond pulsed glow discharge, that is a cathode directed wave followed by a fast return wave potential redistribution. However, some features reveal a rather weak and diffuse nature. The density of helium atoms in a metastable state is measured to be at a maximum value of $2 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$ long after the applied voltage fall. The maximum electron density is estimated about $9 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$ and the gas voltage is found approximately equal to 720 V. A collisional-radiative model coupled with optical emission spectroscopy is also used to find the time and space-resolved electron temperature. The electron temperature is found to reach about 7.5 eV during the first current peak and about 2.5 eV during the second one.

Keywords: nanosecond, pulsed, dielectric barrier discharge, helium, electron temperature

1. Introduction

Driven by an ever-growing number of applications and the availability of specialized power supplies, low-temperature nanosecond pulsed discharges at atmospheric pressure have grown interest in recent years \cite{Adamovich2017}. The main advantage of nanosecond pulses is to generate high electron density and high electron temperature discharges with the ability to keep the plasma near-room temperature. Such a feature is essential for enhanced plasma chemistry with high energy efficiency \cite{Becker2004}. With the possibility to sustain a discharge in various atmospheres such as helium, argon but also air and other molecular gases, nanosecond pulsed discharges found great uses in various applications.

Chemical synthesis \cite{Locke2011, Pai2013}, plasma medicine \cite{Robert2009, Liu2017, Chernets2015}, and material processing \cite{Massines2012, Fanelli2017} are among the possibilities.

At atmospheric pressure, to benefit fully from efficient conditions for the plasma chemistry providing quick electron heating, high voltage should be applied to the gas during only about 10 ns. Longer application of the electric field typically yields transient spark discharges which comes with higher electron density, higher gas temperature but less energy efficiency \cite{Janda2011, Pai2013}. Generation of a high-voltage pulse width of about 10 ns is typically done either by a specialized high-voltage pulser \cite{Iza2009, Pai2010, Verreycken2012} or by a pulsed DC generator combined with a dielectric barrier within the field applicator \cite{

Williamson2006, Shao2010, Song2012a, Rusterholtz2012}. In the latter case, the presence of the dielectric barrier stops the electrons from circulating into the external circuit and allows them to screen the electric field applied to the gas within a few nanoseconds \cite{Walsh2007}, a principle akin to the one of typical dielectric barrier discharges (DBD) \cite{Kogelschatz2003, Massines2009}. Although less prone to applications, using helium as the plasma forming gas facilitates investigations of the basic discharge physics. Recent studies on atmospheric pressure nanosecond pulsed discharges in helium have revealed the high electron density and energy that arise during the first few nanoseconds of the discharge \cite{Roettgen2016, Carbone2016}. However, most investigations have been performed on 1D in pin-to-pin configurations that lead to high energy constricted discharges \cite{Wang2018}.

In this work, optical and electrical diagnostics are used to investigate the underlying physics of a nanosecond pulsed discharge generated between dielectric barriers in helium at atmospheric pressure. In section 2, the experimental apparatus is described along with the diagnostic methods. Section 3 contains the space and time-resolved evolution of the electron temperature and the evolution of the metastable density during the nanosecond discharge cycle. Finally, section 4 aims to provide a deeper interpretation of the discharge mechanisms.

2. Experimental setup and methods

2.1 Experimental setup

The experimental apparatus, described in detail in a previous work \cite{Boisvert2018a}, is shown in Figure 1. The discharge is generated inside a fused silica tube (4 and 2 mm diameter for the outer and inner diameters, respectively). On the inlet side, a capacitive manometer (MKS 722B) is used to measure the gas pressure. On the outlet side, a mechanical pump (Adixen ACP15) controls the pressure and gas flow rate. Before the experiments, the whole system is pumped to a residual vacuum of the order of 0.01 Torr and purged for a few minutes.

The electric field is applied to the gas by two linear metal electrodes which are painted on the opposite external faces of the tube and covering a surface of 2 mm x 20 cm on each side. This configuration allows an electric field distribution very similar to the one produced by a plane-parallel DBD. The high voltage is fed to the electrodes by a non-commercial sub microsecond pulse generator. This system is built from a high-voltage (20 kV) low-current (2 mA) DC power supply (Spellman RHR20PN30) coupled with a 4000 pF capacitor (TDK Corporation 445-3908-ND) and a high voltage push-pull switch (Behlke HTS 201-10-GSM). The pulsed generator can provide well-defined rectangular pulses, with a minimum pulse width of 340 ns. Current and voltage waveforms are obtained from a high-voltage probe (Tektronix P6017A with

a bandwidth of 75 MHz and a rise time of 5 ns) and a current transformer (Pearson 2877 with a bandwidth of 200 MHz and a rise time of 2 ns) connected to a digital oscilloscope (Tektronix DPO 5204B).

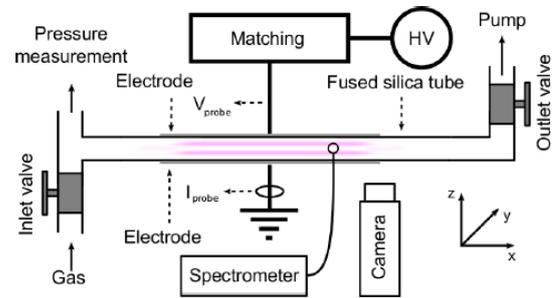


Figure 1. Experimental apparatus. The electrode length is 20 cm along the x axis and the gas gap between the electrodes (along the z axis) is 2 mm. The light intensity is recorded in the x - z plane by spectrometers and a camera (maximum depth of 2 mm along the y axis) while the absorption measurements are performed along the x axis.

Pictures of the discharge are recorded with an iCCD camera (Andor PCI ICCD DH520-18F-01). To record the time, space and spectrally resolved light emissions from the discharge, selected band-pass filters (Edmund optics, OD4 with 10 nm FWHM) are consecutively placed in front of the camera lens. As shown in Figure 1, the camera is positioned to collect the light coming from the inter-dielectric zone in the x - z plane. Similar to the camera measurements, optical emission spectra are captured in the electrode region and collected by an optical fibre placed directly towards the tube. This fibre is connected either to an all-in-one spectrometer (Avantes AvaSpec-2048 equipped with a CCD 2048-pixel detector) that records low resolution (330 to 850 nm) spectra or a high-resolution spectrometer system equipped with a monochromator (Princeton Instrument Acton SP2750i) and an iCCD camera (Princeton instrument PI-Max 7467).

2.2 Operating conditions

For the experiment described in this work, all the operation parameters are fixed. The discharge cell is filled with helium (Praxair UHP 99.999%) at a fixed pressure of 500 Torr with a fixed flow of 0.5 L/min. The applied voltage is fixed at 3 kV with a pulse width of 340 ns and a pulse repetition frequency of 1 kHz. The current and voltage waveforms corrected for their inherent delays are shown in Figure 2. The voltage waveform exhibits an almost perfect trapezoid shape with a rise rate of 60 V/ns. The current waveform displays two current peaks corresponding to the rise and fall of the voltage, a behaviour typical of nanosecond pulsed discharges sustained in a plane-parallel DBD configuration \cite{Williamson2006, Walsh2007}. As expected from sub microsecond pulses in the presence of dielectric barriers, the current associated to the

discharge only lasts about 10 ns \cite{Machala2014}. Let us note that the time B between the rise of the voltage and the rise of the first current peak is 40 ns, which is the same as the time C corresponding to delay between the fall of the voltage and the rise of the second current peak. The rise time of the current to its maximum is 35 ns.

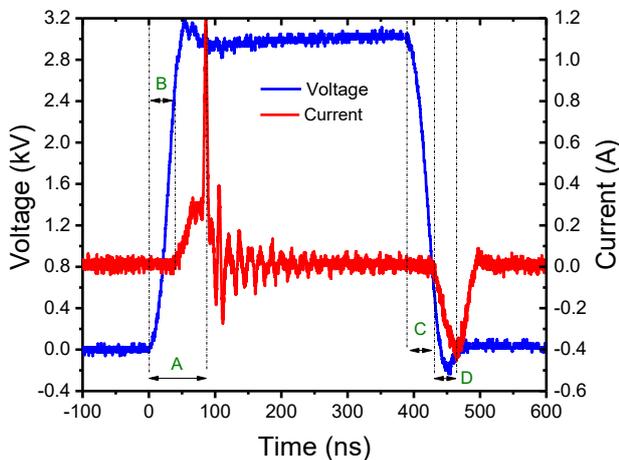


Figure 2. Measured current and voltage waveforms at an applied voltage of 3 kV, a pulse width of 340 ns and a pulse repetition frequency of 1 kHz.

A typical example of optical emission spectroscopy (OES) result is shown in Figure 3. As the spectrum is recorded with a long exposure (2 s) and is corrected by the response curve of the optical system, it is possible to notice the similarity with typical atmospheric pressure glow discharges (APGD) in helium \cite{Boisvert2017}. Still, let us break down some important features of the optical emission spectrum. First, as they are of fundamental importance in order to obtain the electron temperature, the four typical helium transitions observed in low-temperature atmospheric pressure plasmas are present. These are the He($3^3D \rightarrow 2^3P$) at 587.5 nm, the He($3^1D \rightarrow 2^1P$) at 667.8 nm, the He($3^3S \rightarrow 2^3P$) at 706.5 nm and the He($3^1S \rightarrow 2^1P$) at 728.1 nm, usually recognized to assess either the presence of high-energy electrons, of helium metastable atoms or of molecular helium ions (via recombination process) \cite{Nersisyan2004a}. It is also possible to observe the strong oxygen lines at 777.5 and 844.6 nm. These oxygen transitions are most likely due to the presence of helium metastable atoms \cite{Boisvert2016}. Molecular emission bands are also observed in the spectrum, namely the important N_2^+ ($B_2\Sigma_u^+ \rightarrow X_2\Sigma_g^+$) ($\lambda = 391.4$ nm) that weighs the role of the air microleaks in the plasma forming gas. Hence, even if microleaks of air are only of the order of 10 ppm, the resulting Penning mixture is known to contribute strongly to the discharge development. In fact, in typical APGD, about 10 ppm of nitrogen admixture should be sufficient to shift the main dominant ion from He_2^+ to N_2^+ .

Like the oxygen lines, the emission of N_2^+ molecular band assesses very efficient quenching of the helium metastable atoms by air impurities.

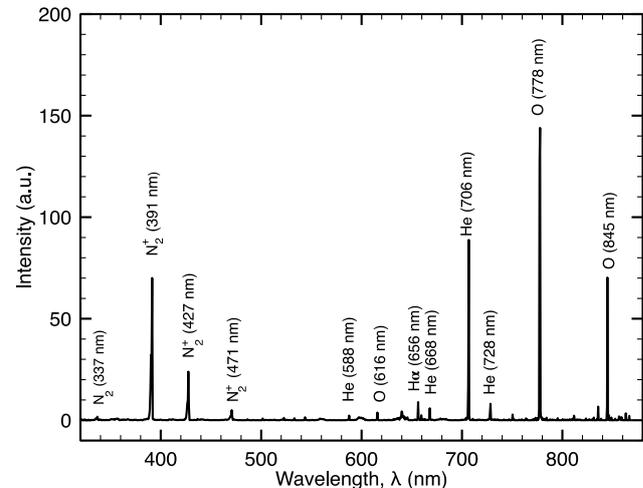


Figure 3. Typical spectrum of the nanosecond pulsed discharge. The low-resolution spectrometer was used with an exposure of 2 s so that time-averaged emissions are recorded. The intensity is corrected by the response curve of the whole optical system.

2.3 Diagnostics methods

He(2^3S) metastable atoms play a fundamental role in the discharge dynamics of helium APGD. As their energy level is at 19.8 eV, He(2^3S) atoms are the favoured pathway for Penning ionization. In order to measure their time-resolved density, laser absorption spectroscopy is utilized. The method employed is very similar to the common diode laser absorption method \cite{Tachibana2005, Niermann2010, Douat2016}. However, a broadband polarized single mode Keopsys fibre laser (model CYFL-GIGA-10-LP-1083) is used instead of the diode lasers. In the present configuration, the laser light passes through the whole length of the discharge (20 cm) along the x axis 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 \cite{Boisvert2017a}, the width of the Keopsys fibre laser line is comparable to the absorption linewidth. Therefore, the relationship between the absorber density and the absorption measurement must account for this linewidth. This relation depends on both absorption and emission linewidths. Therefore, the method developed by Mitchell and Zemansky [16] and adapted later for atmospheric pressure plasmas [17] is needed. The He(2^3S) metastable atoms density as a function of the absorption measurement then is given by

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

Equation 1

where ϵ_0 is the vacuum permittivity, e and m_e are the electron

charge and mass, c is the speed of light, $f_{ik} = 0.059$ is the oscillator strength of the ($2^3S \rightarrow 2^3P, J=0$) absorption line, $\Delta\nu_D$ is the Doppler broadening of the plasma, k_0 is the absorption coefficient at the frequency ν_0 , $l = 20$ cm is the length of the discharge in the absorption axis, and β , ω and γ are defined exactly as they were in a previous work \cite{Boisvert2017a}. The only difference with our previous work is the laser broadening (known to be 2 GHz with a gaussian profile) that is needed for the calculation of $k_0 l$ and the ΣT_{nm} that holds into account the polarization of the laser light. Tuning the laser on the 1083 nm ($2^3S_1 \rightarrow 2^3P_0, J=0$) absorption line, ΣT_{nm} is equal to 1/3 for linearly polarized laser light \cite{Larat1991}.

In addition to the He(2^3S) metastable time-resolved measurement, the time and space-resolved electron energy is investigated through OES coupled with a collisional-radiative (CR) model. The CR model was introduced in earlier works and solves the particle balance equation for the 6 emitting helium $n=3$ levels \cite{Stafford2016}. In the present case, only the He($3^1D \rightarrow 2^1P$) emitting at 667.8 nm and the He($3^1S \rightarrow 2^1P$) emitting at 728.1 nm are considered. In any case, the model considers population processes by electron impact with the ground state helium atom to populate $n=3$ levels, electron impact with an excited $n=2$ state to populate $n=3$ levels, as well as $n=3$ excited atom-neutral collisions to populate another $n=3$ level (excitation transfer processes). The model also considers the following depopulation processes of helium $n=3$ states: spontaneous emission and collisional quenching by ground state helium atoms and impurities. For these calculations, T_e is the only adjustable parameter, the metastable atom density, the neutral density ($n_g = 2.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) and the gas temperature ($T_g = 300$ K) being input parameters. Theoretical line ratios are then computed for each considered T_e and compared to the experimental ones. The electron temperature for which the theoretical and experimental ratios are the same is then identified as the correct temperature. Let us note that the CR model assumes a Maxwellian electron energy distribution function (EEDF) which was found to be a reasonable approximation in nanosecond pulsed discharges at atmospheric pressure \cite{Machala2014,Roettgen2016}. The time and space-resolved OES measurements are obtained from iCCD camera imaging recorded consecutively with two bandpass filters. The filters on the camera allow the collection of the light intensity from He($3^1D \rightarrow 2^1P$) and He($3^1S \rightarrow 2^1P$) transitions emitting at 667.8 and 728.1 nm respectively. The filtered camera intensity calibration for each wavelength is performed using time and space-averaged pictures recorded with both filters and compared with the corresponding values of long exposure emission line intensities recorded by the spectrometer and corrected by its response curve (spectra similar to the one in Figure 3).

3. Results

3.1 Evolution of the nanosecond pulsed discharge

The time and space-resolved light emission from the discharge is shown in Figure 4. The high voltage is applied to the electrode above the position 2.0 mm, making this electrode the anode during the first portion of the pulse cycle. Let us note that although Figure 4 only displays one dimension in space (the light distribution along the inter-dielectric z axis), the discharge always appeared diffuse for the investigated pulse width and applied voltage, even if the camera is set for single shot acquisition.

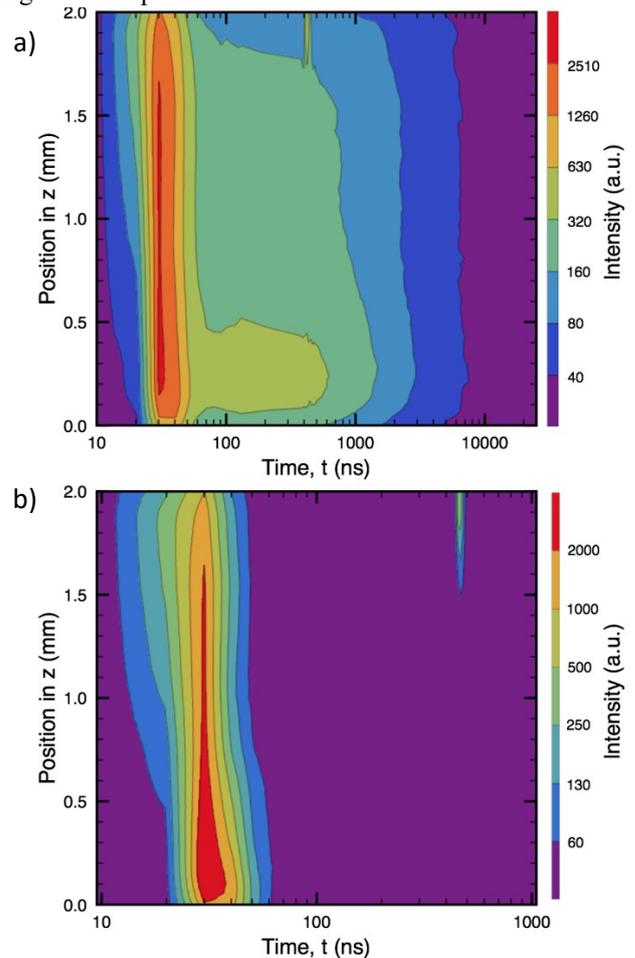


Figure 4. Distribution of the light intensity during the nanosecond pulsed discharge cycle. The exposure is 10 ns with 100 accumulations. The high-voltage is applied to the electrode residing above the position 2.0 mm. a) Spectrally-integrated (from 180 to 800 nm), b) He($3^1D \rightarrow 2^1P$) transition at 667.8 nm.

During the first instants, the light emission is rather weak and is found to increase from the cathode towards the anode. This is true for both the integrated light emission (Figure 4a) and the helium transition (Figure 4b) implying that most of the discharge emission is from helium excited states. This behaviour suggests that the discharge undergoes a Townsend breakdown \cite{Raizer1991}, a feature similar to the APGD

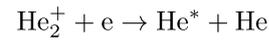
observed in helium DBD at atmospheric pressure \cite{Massines2009} or nanosecond pulsed discharges in air in the corona mode \cite{Pai2010a}. The Townsend breakdown will be discussed more in depth in section 4.1.

The more intense light emission on the anode side only lasts for about 10 ns. After this breakdown phase, the light intensity rises very quickly (<10 ns) and becomes maximum closer to the cathode side (for the integrated light intensity as well as for the helium only), indicating the transition to a glow discharge behaviour. While being much faster than in an APGD, this feature is very similar to the one occurring in a helium DBD \cite{Massines1998a}, that is the transition to the subnormal glow discharge. It is also a feature akin to the transition to the glow mode of atmospheric pressure air nanosecond pulsed discharges \cite{Pai2009}. Once this light distribution is reached, the integrated light emission starts to display a different behaviour than its helium counterpart. While the spatial distribution of the helium light emission falls quickly after reaching its maximum value (a behaviour expected from the short duration of the current peak observed in Figure 2), the integrated light emission keeps a glow-like distribution during the remaining high-voltage pulse.

At the end of the applied voltage pulse, Figure 2 suggests that a reversed polarity discharge should be ignited. In fact, Figure 4b clearly shows a second increase of the helium light emission. However, this secondary light emission is much less intense than the first light emission peak observed during the voltage rise. As shown in Figure 4a, this second increase of the light emission is so weak that it does not disturb the decrease of the previous emission peak. In addition, during the fall of the applied voltage, the light intensity only increases on the high-voltage electrode side. As the polarity should be reversed by the accumulation of electrons on the dielectric surface of the high-voltage side, the light emission is maximum on the cathode side again.

3.2 Long lived species

As illustrated by Figure 4, the light emission during the discharge is mainly due to helium. This suggests that most other emissions observed in the spectrum of Figure 3 are produced after the discharge pulse. To investigate this behaviour, the evolution of He(2³S) density during and after the high-voltage pulse is shown in Figure 5. First, the maximum density is reached about 4 μs after the first discharge. This result suggests He(2³S) metastable atoms are massively populated after the discharge pulse, a feature also observed in a plasma jet sustained by nanosecond pulses \cite{Douat2016} and supported by modelling \cite{Claustre2017}. Assuming He₂⁺ is the dominant ion, which is the case in atmospheric pressure helium discharges in the presence of few impurities \cite{Martens2008}, He(2³S) is likely to be populated by the recombination of He₂⁺ with electrons via reactions

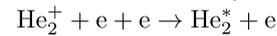


Equation 2



Equation 3

where He* is either He(2³S) metastable state or He(2³P) excited state \cite{Santos2014}. To support this population pathway, Figure 5 also shows the evolution of the He₂ emission band at 640 nm, as this emission should also be dependent on the molecular ion density via



Equation 4

This molecular ion density should be high during the instants following the discharge pulse, knowing that the electrons should last for few microseconds \cite{Zhu2012, Wang2018}. From Figure 5, it is clear that He₂ emission is well synchronized with the discharge pulse. It is even possible to observe its emission increase during the second discharge pulse. In addition, the main impurities present in the gas and in the spectrum of Figure 3, namely N₂⁺ and O, have their emission intensity rising long after the first discharge peak. This concurs with those excited species' dependence on the helium metastable atoms \cite{Massines1999}.

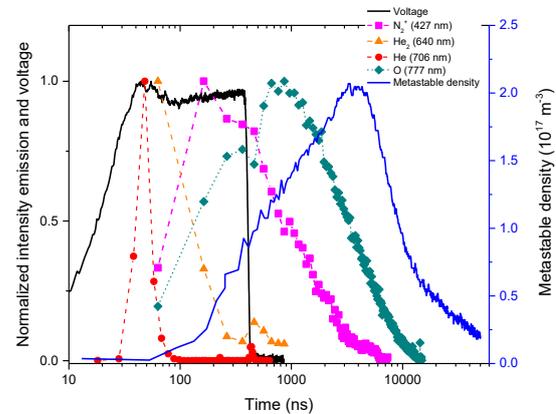


Figure 5. Evolution of selected OES transitions, as well as and metastable He(23S) density. The emission lines are recorded with exposure time 10 ns to 100 ns with accumulation from 100 to 5000 depending on the emission strength. The time resolution of the He(2³S) density is given by the photodetector (<100 ns).

Another remarkable feature of Figure 5 is the relatively low absolute value of the maximum density reached by the He(2³S) curve of $2 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$. This value is about 2 orders of magnitude below the value reported in a helium plasma jet sustained by nanosecond pulses \cite{Douat2016}. In fact, this value is much closer to those reported in helium DBD \cite{Nersisyan2004, Boisvert2017a}, a feature likely

attributable to the relatively low applied voltage (3 kV) in the present configuration.

3.3 Time and space-resolved electron energy

As suggested by the strong helium emission, the electron energy should be high during the discharge pulse. Moreover, typical nanosecond pulsed discharges are reported to have high electron temperatures during the initial phase \cite{Iza2009, Chen2012a, Roettgen2016}. Figure 6 displays the time and space-resolved evolution of the electron temperature for the first discharge peak. During the first instants for which light emission is recorded, the temperature increases towards the anode up to a value of about 2.5 eV. Once the discharge light emission increases towards the cathode, T_e reaches values as high as 7.5 eV on the cathode side. After 20 ns, the electron temperature decreases rapidly before falling below the detection level.

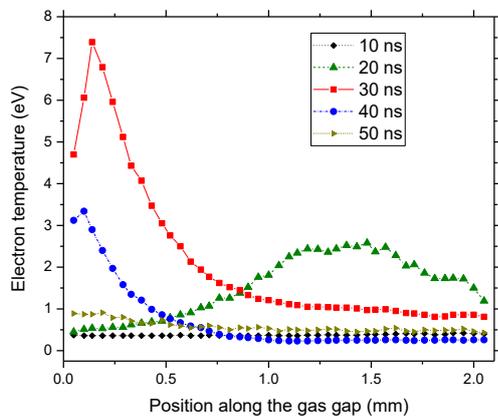


Figure 6. Electron temperature of the first discharge peak over time. The temperature is obtained from $\text{He}(3^1D \rightarrow 2^1P) / \text{He}(3^1S \rightarrow 2^1P)$ intensity ratio coupled to the CR model. Exposure of the camera measurements is 10 ns with 100 accumulations.

Similarly to Figure 6, Figure 7 shows the time and space-resolved electron temperature during the second discharge peak. As no helium emission is recorded between the two discharge peaks, it is not possible to record T_e during that time. However, as T_e falls at about 0.3 eV after the first discharge peak, it should remain a similar value during the recombination phase, a value akin to the one reported near the end of the cycle of helium APGD \cite{Stafford2016}. As suggested by the light distribution in Figure 4, when the second discharge peak emerges, few helium emission is recorded. Hence, the resulting T_e is consequent and the maximum temperature reaches only about 2.5 eV on the cathode side. This higher value is also restricted to the region very close to the dielectric surface and the time during which T_e is above the base value of 0.3 eV lasts only about 20 ns. The behaviour of this whole nanosecond pulsed discharge

cycle is very similar to the one reported by the modelling of a nanosecond pulsed dielectric barrier discharge in air \cite{Soo2013}.

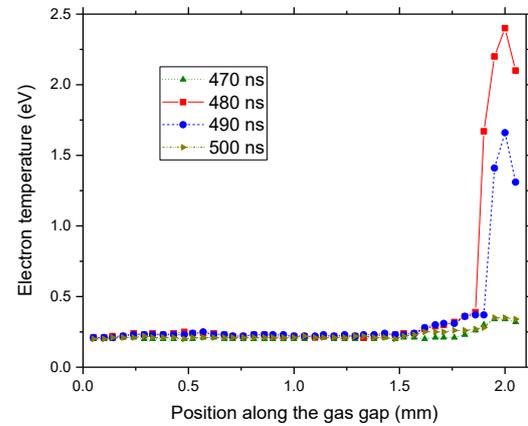


Figure 7. Electron temperature of the second discharge peak over time. The temperature is obtained from $\text{He}(3^1D \rightarrow 2^1P) / \text{He}(3^1S \rightarrow 2^1P)$ intensity ratio coupled to the CR model. Exposure of the camera measurements is 10 ns with 100 accumulations.

4. Discussion

$\text{He}(3^1D \rightarrow 2^1P)$ emission distribution shown in Figure 4 suggested that the breakdown occurs following the Townsend mechanism. In fact, in such a situation, not only the emission intensity should be higher on the anode side but it should also increase exponentially towards the anode. To verify this feature, the normalized integrated intensity of $\text{He}(3^1D \rightarrow 2^1P)$ transition at 667.8 nm during the first discharge peak is shown in Figure 8.

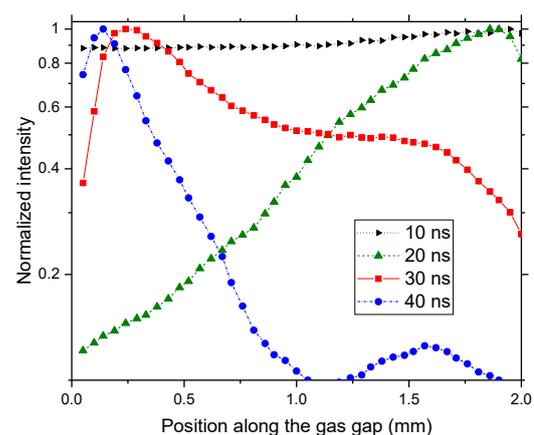


Figure 8. Normalized integrated intensity of $\text{He}(3^1D \rightarrow 2^1P)$ transition at 667.8 nm during the first discharge peak. The same data as those presented in Figure 4 are used.

Consequent with a Townsend breakdown, the first emission is growing exponentially towards the anode positioned at 2.0 mm. Only 10 ns afterwards, the maximum intensity is recorded on the cathode side and the spatial distribution is no longer exponential. In fact, during the first discharge peak, the electron temperature reaches above 2 eV (Figure 6) and no helium metastable atoms are detected (Figure 5). In such conditions, the He(3^1D) state should be populated by direct electron impact on the helium ground state. Hence, the He($3^1D \rightarrow 2^1P$) emission line (667.8 nm) should be directly proportional to the electron density. Since He($3^1D \rightarrow 2^1P$) intensity as a function of the position along the gas gap increases exponentially (as seen by the green line in the semi-log graph), it is possible to write

$$I_{\text{He}} \propto e^{\alpha z}$$

Equation 5

As this light emission is recorded during the first nanoseconds of the discharge, space charge density should be low in the gas and the electric field should be uniform and given by V_g/d . As a result, the α factor in the exponential of Equation 5 should correspond to the first Townsend coefficient \cite{Raizer1991}. For a given gas mixture, the first Townsend coefficient is a function of the reduced electric field: from the Lisbon database \cite{Lisbon2007}, α can be given as a function of the reduced electric field. In Figure 9 the voltage is shown as a function of α for a pressure of 500 Torr, a gas gap of 2 mm and a gas temperature of 300 K. Hence, a α coefficient of 1200 m^{-1} corresponds to a gas voltage of 720 V.

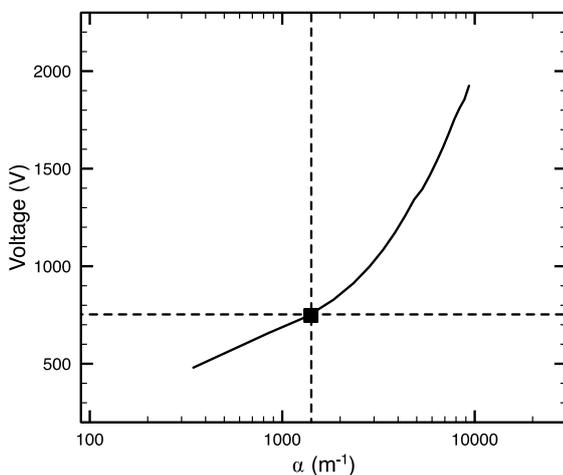


Figure 9. Gas voltage as a function of α for a pressure of 500 Torr, a gas gap of 2 mm and a gas temperature of 300 K. Data extracted from the Lisbon database \cite{Lisbon2007}, giving the first Townsend coefficient $\alpha=1200 \text{ m}^{-1}$ and the gas voltage $V_g=720 \text{ V}$.

A gas voltage as low as 720 V is consequent with the slow breakdown development observed in Figure 4 and associated to the Townsend breakdown mechanism. This voltage is

slightly below the classical breakdown voltage in helium at atmospheric pressure \cite{Lieberman2005} but is comparable to the gas voltage amplitude in the same apparatus when a sinusoidal waveform in the kilohertz frequency range is used \cite{Boudriau2018}. Hence, contrary to most nanosecond discharges that undergo streamer breakdown or breakdown through a fast ionization wave \cite{Machalat2014}, the breakdown is not obtained in a high state of overvoltage.

Let us note that this gas voltage is found in good agreement with a simple model of the voltage drop across the dielectric surfaces. Assuming a constant applied voltage of 3 kV in the absence of a gas discharge, the total capacity of the system (C_{tot}) is equal to the total charge on the electrodes (Q) divided by the applied voltage (V_a). The capacity of the gas (C_g) is equal to the total charge (Q) divided by the gas voltage (V_g). Hence, the gas voltage should be given by

$$V_g = \frac{C_{\text{tot}} V_a}{C_g}$$

Equation 6

where $C_{\text{tot}} = 6 \text{ pF}$ and $C_g = 30 \text{ pF}$ were measured using a network analyser (HP 8753C) and its value should be about 600 V.

From the gas voltage, it is possible to obtain an approximation of the electron density during the discharge peak. This parameter can be given by \cite{Kruger2002}

$$n_e = \frac{j}{e \mu_e E}$$

Equation 7

where j is the discharge current density during the discharge pulse, e is the electron charge, $\mu_e = 0.17 \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ is the electron mobility in helium at 500 Torr \cite{Raizer1991} and $E = 360 \text{ kV m}^{-1}$ is the amplitude of the gas voltage during the discharge pulse. In this situation, the electron density is about $9 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$. This value is relatively low compared to other nanosecond pulsed discharges but is consequent with the diffuse nature of the discharge and its low value of metastable density.

5. Conclusion

In this work, a helium nanosecond pulsed dielectric barrier discharge was generated at atmospheric pressure. The applied voltage, pulse width and pulse repetition frequency were fixed to 3 kV, 340 ns and 1 kHz respectively. Such a configuration allows the sustaining of a low-temperature diffuse discharge. Current and voltage waveforms are typical of nanosecond pulsed dielectric barrier discharges as two discharge pulses are observed following the rise and the fall of the applied voltage. Time and space-resolved optical spectroscopy coupled with a collisional-radiative model allows the determination of the electron temperature, which is found to reach as high as 7.5 eV during the first discharge peak. As the memory effect of

the first peak on the second is strong, the maximum electron temperature is lower during the second peak at 2.5 eV.

Through the means of absorption spectroscopy, the density of helium atoms in a metastable state was found to reach a maximum density $2 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$, a relatively low value for nanosecond pulsed discharges. The gas voltage was also found equal to the low value of 720 V and the maximum electron density was about $9 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$. All those measured values are significantly lower than typical nanosecond pulsed discharges, illustrating the diffuse and weak nature of this nanosecond discharge. In fact, the light distribution and the electron temperature during the first discharge peak indicate a Townsend breakdown. Then, the discharge develops as the typical glow mode of the nanosecond pulsed discharge: a cathode-directed wave that propagates during about 10 ns, followed immediately by a return wave of potential redistribution that travels much faster.

Future works will focus on the influence of control parameters such as the pulse length and frequency on the memory effect and the ability to control the plasma parameters like the metastable density as well as the electron temperature and density.

Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) of Canada, and the “Fonds de Recherche du Québec Nature et Technologies” for their financial support. They also thank Joëlle Margot for lending them her equipment.

References

- [1] Adamovich I, Baalrud S D, Bogaerts A, Bruggeman P, Cappelli M, Colombo V, Czarnetzki U, Ebert U, Eden J, Favia P et al. 2017 *Journal of Physics D: Applied Physics* 50 323001
- [2] Becker K, Kogelschatz U, Schoenbach K and Barker R 2004 *Non-Equilibrium Air Plasmas at Atmospheric Pressure Series in Plasma Physics and Fluid Dynamics* (Taylor & Francis) ISBN 9780750309622
- [3] Locke B R and Shih K Y 2011 *Plasma Sources Science and Technology* 20 034006
- [4] Pai D Z, Ostrikov K K, Kumar S, Lacoste D A, Levchenko I and Laux C O 2013 *Scientific reports* 3 1221
- [5] Robert E, Barbosa E, Dozias S, Vandamme M, Cachoncinlle C, Viladrosa R and Pouvesle J M 2009 *Plasma processes and polymers* 6 795–802
- [6] Liu Z, Xu D, Liu D, Cui Q, Cai H, Li Q, Chen H and Kong M G 2017 *Journal of Physics D: Applied Physics* 50 195204
- [7] Chernets N, Kurpad D S, Alexeev V, Rodrigues D B and Freeman T A 2015 *Plasma Processes and Polymers* 12 1400–1409
- [8] Massines F, Sarra-Bournet C, Fanelli F, Naudé N and Gherardi N 2012 *Plasma Processes and Polymers* 9 1041–1073
- [9] Fanelli F and Fracassi F 2017 *Surface and Coatings Technology* 322 174–201
- [10] Janda M, Martisovits V and Machala Z 2011 *Plasma Sources Science and Technology* 20 035015
- [11] Iza F, Walsh J L and Kong M G 2009 *IEEE Transactions on Plasma Science* 37 1289–1296
- [12] Pai D Z, Lacoste D A and Laux C O 2010 *Plasma Sources Science and Technology* 19 065015
- [13] Verreycken T, Van der Horst R, Baede A, Van Veldhuizen E and Bruggeman P 2012 *Journal of Physics D: Applied Physics* 45 045205
- [14] Williamson J M, Trump D D, Bletzinger P and Ganguly B N 2006 *Journal of Physics D: Applied Physics* 39 4400
- [15] Shao T, Yu Y, Zhang C, Zhang D, Niu Z, Wang J, Yan P and Zhou Y 2010 *IEEE Transactions on dielectrics and electrical insulation* 17
- [16] Song S, Guo Y, Choe W, Zhang J, Zhang J and Shi J 2012 *Physics of Plasmas* 19 123508
- [17] Rusterholtz D 2012 *Nanosecond repetitively pulsed discharges in atmospheric pressure air* Ph.D. thesis PhD Thesis
- [18] Walsh J L and Kong M G 2007 *Applied Physics Letters* 91 251504
- [19] Kogelschatz U 2003 *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 23(1) 1–46 ISSN 0272-4324
- [20] Massines F, Gherardi N, Naudé N and Ségur P 2009 *The European Physical Journal-Applied Physics* 47 22805
- [21] Roettgen A, Shkurenkov I, Simeni M S, Petrishchev V, Adamovich I and Lempert W 2016 *Plasma Sources Science and Technology* 25 055009
- [22] Carbone E, Schregel C, Luggenhölscher D and Czarnetzki U 2016 *On the role of helium molecules in atmospheric pressure discharges* APS Meeting Abstracts
- [23] Wang X, Stockett P, Jagannath R R, Bane S and Shashurin A 2018 *Plasma Sources Science and Technology*
- [24] Boisvert J S, Vidal F and Margot J 2018 *Physics of Plasmas (1994-present)* 25 083514
- [25] Boisvert J S, Margot J and Massines F 2017 *Plasma Sources Science and Technology* 26 035004
- [26] Nersisyan G and Graham W G 2004 *Plasma Sources Science and Technology* 13 582
- [27] Boisvert J S, Margot J and Massines F 2016 *Journal of Physics D: Applied Physics* 49 325201
- [28] Tachibana K, Kishimoto Y and Sakai O 2005 *Journal of Applied Physics* 97 123301
- [29] Niermann B, Bo'ke M, Sadeghi N and Winter J 2010 *The European Physical Journal D* 60 489–495
- [30] Douat C, Kacem I, Sadeghi N, Bauville G, Fleury M and Puech V 2016 *Journal of Physics D: Applied Physics* 49 285204
- [31] Boisvert J S, Sadeghi N, Margot J and Massines F 2017 *Journal of Applied Physics* 121 043302
- [32] 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
- [33] Gangwar R K, Lévassieur O, Naudé N, Gherardi N, Massines F, Margot J and Stafford L 2016 *Plasma Sources Science and Technology* 25 015011
- [34] Machala Z, Pai D Z, Janda M and Laux C O 2014 *Low-Temperature Plasma Technology* (Taylor & Francis Group) chap Atmospheric Pressure Nanosecond Pulsed Discharge Plasmas

- [35] Raizer Y P, Kisin V I and Allen J E 1991 Gas discharge physics vol 1 (Springer-Verlag Berlin)
- [36] Pai D Z, Lacoste D A and Laux C O 2010 Journal of Applied Physics 107 093303
- [37] Massines F, Rabehi A, Decomps P, Gadri R, Ségur P and Mayoux C 1998 Journal of Applied Physics 83 2950–2957
- [38] Pai D Z, Stancu G D, Lacoste D A and Laux C O 2009 Plasma Sources Science and Technology 18 045030
- [39] Claustre J, Boukandou-Mombo C, Margot J, Matte J and Vidal F 2017 Plasma Sources Science and Technology 26 105005
- [40] Martens T, Bogaerts A, Brok W and Dijk J 2008 Applied Physics Letters 92 041504
- [41] Santos M, Noel C, Belmonte T and Alves L 2014 Journal of Physics D: Applied Physics 47 265201
- [42] Zhu X M, Walsh J L, Chen W C and Pu Y K 2012 Journal of Physics D: Applied Physics 45 295201
- [43] Ricard A, Décomps P and Massines F 1999 Surface and Coatings Technology 112 1–4
- [44] Nersisyan G, Morrow T and Graham W 2004 Applied physics letters 85 1487–1489
- [45] Chen B, Tan Z and Song X 2012 IEEE Transactions on Plasma Science 40 1103–1109
- [46] Soo Bak M and Cappelli M A 2013 Journal of Applied Physics 113 113301
- [47] IST-Lisbon database Retrieved on December 21 2017 URL www.lxcat.net
- [48] LiebermanMandLichtenbergA2005PrinciplesofPlasmaDischargesandMaterialsProcessing (Wiley) ISBN 9780471720010
- [49] Boudriau V, Boisvert J S B, Rozon P G, Montpetit F and Stafford L 2018 Journal of Physics D: Applied Physics
- [50] Kruger C H, Laux C O, Yu L, Packan D M and Pierrot L 2002 Pure and applied chemistry 74 337–347

Conclusion

Dans ce mémoire, les bases théoriques et expérimentales ont d'abord été fournies pour permettre la compréhension de la physique derrière les décharges produites par des champs électriques de basses fréquences (décharges à barrière diélectrique), des champs électriques rf (décharges capacitives en modes Ω , γ et α), ainsi que des nanopulses répétitifs (décharges nanopulsées). En effectuant une revue de la littérature scientifique correspondante, en particulier pour les plasmas froids dans l'hélium à la pression atmosphérique, il a été constaté qu'il existe très peu d'information sur le comportement de la température des électrons dans ce type de plasmas. En réponse à ce défi scientifique, nous avons élaboré un modèle collisionnel-radiatif des décharges d'hélium à la pression atmosphérique qui, lorsque couplé à des mesures résolues temporellement et spatialement de spectroscopie optique d'émission et d'absorption, permet d'extraire la distribution spatio-temporelle de la température électronique (en supposant une fonction de distribution en énergie de type Maxwell-Boltzmann) dans ce type de plasmas.

Plus particulièrement, le modèle que nous avons mis au point permet la résolution des populations des niveaux excités de l'hélium ($n=3$) en prenant en considération la création d'un tel niveau par collision entre un électron et un atome dans son niveau fondamental (excitation directe), par collision entre un électron et un niveau $n=2$ (excitation par étape), et par collision entre un autre niveau $n=3$ et le niveau fondamental (transfert d'excitation). Le modèle prend aussi en compte la perte d'un niveau $n=3$ par émission spontanée et par collision avec un neutre vers soit un autre niveau $n=3$ (transfert d'excitation) ou vers un niveau $n=2$ (désexcitation collisionnelle). Suite à l'obtention des densités des niveaux excités, il a été possible de reconstruire un spectre synthétique avec des rapports d'intensité de raies entre les niveaux singulets et triplets. La comparaison entre ces ratios calculés par le modèle et les ratios dérivés des mesures de spectroscopie optique

d'émission nous a permis d'obtenir des valeurs fiables de T_e sur une gamme étendue de conditions opératoires.

Plus particulièrement, l'approche que nous avons mise au point a été utilisée entre autres pour décrire la physique de décharges nanopulsées d'hélium à la pression atmosphérique produites dans un tube diélectrique. Le pulse de tension rectangulaire de 340 ns et 3 kV donne lieu à deux pics de courants légèrement décalés, associés à la montée et à la tombée de la tension. La lumière totale de la décharge ainsi que l'émission des raies spectrales He-587 nm et He-667 nm sont collectées à l'aide de filtres et permettent d'analyser leur évolution spatio-temporelle. La décharge débute ainsi à la cathode, se déplace rapidement à travers l'espace de 2 mm entre les électrodes jusqu'à l'anode, puis retransverse vers la cathode où la lumière reste fortement concentrée pendant environ 50 ns avant de s'éteindre. Un deuxième pic de lumière, plus court et plus faible, apparaît ensuite à l'anode qui est devenue une cathode après la chute du pulse de tension, suite à l'accumulation de charges sur le tube diélectrique. Les mesures de spectroscopie optique d'absorption sur les atomes métastables He(2^3S) révèlent une montée significative de leur population après le pulse de tension, leur densité maximale atteignant jusqu'à $2 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$. Ces densités mesurées sont ensuite utilisées comme paramètres d'entrée dans le modèle collisionnel-radiatif qui, combiné avec les intensités mesurées des raies issues des niveaux $n=3$ de l'hélium, permet d'obtenir l'évolution temporelle de la température électronique. Comme attendu, cette température suit un profil similaire à celle de l'intensité lumineuse : le premier pic atteint un bref maximum de 7 eV pendant 20 ns à la cathode, supportant la formation d'une lueur négative à cet endroit. Le deuxième pic plus modeste atteint 2.5 eV pendant 10 ns à la nouvelle cathode (ancienne anode). L'analyse de la lumière provenant de la décharge montre une croissance exponentielle à ses premiers instants, ce qui est associé à un claquage de Townsend. La littérature permet l'obtention expérimentale du premier coefficient de Townsend $\alpha = 1220 \pm 170 \text{ m}^{-1}$ et d'une tension au gaz de 720 V.

Parmi les multiples perspectives de recherche permettant d'approfondir cette étude, il serait tout d'abord pertinent de caractériser davantage la décharge créée. Pour ce faire, il est possible de varier la longueur du pulse de tension et d'observer les effets sur la lumière produite, la densité de métastables et la température électronique. Des résultats préliminaires montrent que l'effet mémoire permettant la création d'une deuxième décharge finit éventuellement par diminuer avec la longueur du pulse. En gardant le même taux de répétition de 1 kHz, une augmentation de la longueur du pulse suggère que l'homogénéité du premier pulse est compromise par rapport à celle du deuxième : étant donnée la fréquence constante, l'effet mémoire semble maintenant associé au premier pic qui est plus rapproché temporellement du deuxième (d'un cycle précédent). Par contre, une très grande augmentation de la longueur du pulse de tension indique que les deux décharges ne sont plus homogènes : l'effet mémoire est bel et bien perdu. Des mesures préliminaires montrent aussi l'effet d'un changement de fréquence : plus cette dernière est faible, plus la décharge est globalement homogène. Ainsi, il devrait être possible dans le futur de caractériser plus complètement cette décharge nanopulsée en hélium dans le tube diélectrique avec non seulement les changements dans l'intensité lumineuse de la décharge, mais aussi quant à la densité des atomes métastables et la température électronique en utilisant le modèle collisionnel-radiatif mis au point dans ce mémoire.

Références

- [1] Verreycken T, Van Der Horst RM, Baede AHFM, Van Veldhuizen EM, Bruggeman PJ. *Time and spatially resolved LIF of OH in a plasma filament in atmospheric pressure HeH₂O*. J Phys D Appl Phys. 2012;45(4).
- [2] Verreycken T, Van Der Horst RM, Sadeghi N, Bruggeman PJ. *Absolute calibration of OH density in a nanosecond pulsed plasma filament in atmospheric pressure He-H₂O: Comparison of independent calibration methods*. J Phys D Appl Phys. 2013;46(46).
- [3] Ricard A., Décomps P, Massines F. *Kinetics of radiative species in helium pulsed discharge at atmospheric pressure*. Surf Coatings Technol. 1999;112(1–3):1–4.
- [4] Ayan H, Fridman G, Gutsol AF, Vasilets VN, Fridman A, Friedman G. *Nanosecond-pulsed uniform dielectric-barrier discharge*. IEEE Trans Plasma Sci. 2008;36(2 PART 2):504–8.
- [5] Chernets N, Kurpad D S, Alexeev V, Rodrigues D B, and Freeman T A 2015 Plasma Processes and Polymers 12(12) 1400–1409
- [6] Petty JD, Huckins JN, David A. (12) Patent Application Publication (10) Pub . No .: US 2002/0187020 A1. 2002;1(19).
- [7] Chapitre 1- Les plasmas : définitions générales [http://dspace.univ-tlemcen.dz/bitstream/112/5161/4/chapitre_1_Les_plasmas_definitions_generales.pdf]
- [8] Marić D, Radmilović-Radenović M, Petrović ZL. *On parametrization and mixture laws for electron ionization coefficients*. Eur Phys J D. 2005;35(2):313–21.
- [9] Muhl S, Pérez A. *The use of hollow cathodes in deposition processes: A critical review*. Thin Solid Films [Internet]. 2015;579:174–98.
- [10] E. Badareu, I. Popescu, *Gaz ionisés*, Editions Dunod, Paris, 1965
- [11] M. Moisan, J. Pelletier (2006), *Physiques des Plasmas Collisionnels, Application aux Décharges Haute Fréquence*, EDP Science, Coll. Grenoble Sciences
- [12] Krishnavedala - Own work, CC BY-SA 4.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=35233450>
- [13] Helium AP. Journal of Physics B : *Atomic and Molecular Physics Related content Effective collision frequency of electrons in noble gases*. 1981;

- [14] Giles MJ. *The effect of ion-electron collisions on the motion of an ion cloud*. Planet Space Sci. 1972;20(1):25–40.
- [15] M. A. Liebermann, A. J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Material Processing*, 2nd editions, Wiley-interscience (2005)
- [16] J.-M. Rax (2005), *Physique des plasmas :Cours et applications*, Dunod, Sciences Sup
- [17] Bazinette, R. (2016). *Effet de la forme d'excitation électrique sur une décharge contrôlée par barrière diélectrique (DBD) à la pression atmosphérique et application au dépôt de couche mince* (Docteur, spécialité physique des plasmas froids et applications, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau)
- [18] Sublet A, Ding C, Dorier JL, Hollenstein C, Fayet P, Coursimault F. *Atmospheric and sub-atmospheric dielectric barrier discharges in helium and nitrogen*. Plasma Sources Sci Technol. 2006;15(4):627–34.
- [19] Gangwar RK, Levasseur O, Naudé N, Gherardi N, Massines F, Margot J, et al. *Determination of the electron temperature in plane-to-plane He dielectric barrier discharges at atmospheric pressure*. Plasma Sources Sci Technol [Internet]. 2016;25(1):15011.
- [20] Boisvert, J.-S. (2016). *Transition des basses fréquences aux hautes fréquences d'une décharge à barrière diélectrique en hélium à la pression atmosphérique* (Ph. D. en physique, Université de Montréal)
- [21] Boisvert J, Vidal F, Margot J. *Generation of a long uniform low-temperature RF discharge in helium up to atmospheric pressure*. :1–8.
- [22] Shi JJ, Kong MG. *Mechanisms of the α and γ modes in radio-frequency atmospheric glow discharges*. J Appl Phys. 2005;97(2):1–7.
- [23] J. Park, I. Henins, H. Herrmann, G. Selwyn et R. Hicks, « *Discharge phenomena of an atmospheric pressure radio-frequency capacitive plasma source* », Journal of Applied Physics, vol. 89, no. 1, p. 20–28, 2001.
- [24] S. Y. Moon, W. Choe et B. Kang, « *A uniform glow discharge plasma source at atmospheric pressure* », Applied physics letters, vol. 84, no. 2, p. 188–190, 2004.
- [25] M. Moravej, X. Yang, G. Nowling, J. Chang, R. Hicks et S. Babayan, « *Physics of high-pressure helium and argon radio-frequency plasmas* », Journal of applied physics, vol. 96, no.

12, p. 7011–7017, 2004.

[26] M. Moravej, X. Yang, M. Barankin, J. Penelon, S. Babayan et R. Hicks, « *Properties of an atmospheric pressure radio-frequency argon and nitrogen plasma* », *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 15, no. 2, p. 204, 2006.

[27] S. Y. Moon, J. Rhee, D. Kim, B. Gweon et W. Choe, « *Capacitive discharge mode transition in moderate and atmospheric pressure* », *Current Applied Physics*, vol. 9, no. 1, p. 274–277, 2009.

[28] D. W. Liu, F. Iza et M. G. Kong, « *Electron heating in radio-frequency capacitively coupled atmospheric-pressure plasmas* », *Applied Physics Letters*, vol. 93, no. 26, p. 261503, 2008.

[29] S. Wan-Li, W. De-Zhen et M. G. Kong, « *Simulation of radio-frequency atmospheric pressure glow discharge in γ mode* », *Chinese Physics*, vol. 16, no. 2, p. 485, 2007.

[30] T. Hemke, D. Eremin, T. Mussenbrock, A. Derzsi, Z. Donkó, K. Dittmann, J. Meichsner et J. Schulze, « *Ionization by bulk heating of electrons in capacitive radio frequency atmospheric pressure microplasmas* », *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 22, no. 1, p. 015012, 2013.

[31] D. Eremin, T. Hemke et T. Mussenbrock, « *Nonlocal behavior of the excitation rate in highly collisional rf discharges* », *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 24, no. 4, p. 044004, 2015.

[32] J. Shi et M. G. Kong, « *Large-volume and low-frequency atmospheric glow discharges without dielectric barrier* », *Applied Physics Letters*, vol. 86, no. 9, p. 091502–091502, 2005.

[33] N. Balcon, A. Aanesland et R. Boswell, « *Pulsed rf discharges, glow and filamentary mode at atmospheric pressure in argon* », *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 16, no. 2, p. 217, 2007.

[34] N. Balcon, L. Boufendi, O. GREMI, J.-P. Boeuf, É. Moreau, P. LEA, A. Rousseau, P. G. Hagelaar et S. P. Power, *Atmospheric pressure Radio Frequency discharges, diagnostic and numerical modeling*. Thèse doctorat, Australian National University, 2007.

[35] N. Balcon, G. Hagelaar et J. Boeuf, « *Numerical model of an argon atmospheric pressure rf discharge* », *Plasma Science, IEEE Transactions on*, vol. 36, no. 5, p. 2782–2787, 2008.

[36] Boisvert JS, Stafford L, Naudé N, Margot J, Massines F. *Electron density and temperature in*

an atmospheric-pressure helium diffuse dielectric barrier discharge from kHz to MHz. Plasma Sources Sci Technol. 2018;27(3).

[37] Verreycken T, Van Der Horst RM, Baede AHFM, Van Veldhuizen EM, Bruggeman PJ. *Time and spatially resolved LIF of OH in a plasma filament in atmospheric pressure HeH₂O*. J Phys D Appl Phys. 2012;45(4).

[38] Verreycken T, Van Der Horst RM, Sadeghi N, Bruggeman PJ. *Absolute calibration of OH density in a nanosecond pulsed plasma filament in atmospheric pressure He-H₂O: Comparison of independent calibration methods*. J Phys D Appl Phys. 2013;46(46).

[39] Roettgen A, Shkurenkov I, Simeni Simeni M, Petrishchev V, Adamovich I V., Lempert WR. *Time-resolved electron density and electron temperature measurements in nanosecond pulse discharges in helium*. Plasma Sources Sci Technol. IOP Publishing; 2016;25(5).

[40] Ricard a., Décomps P, Massines F. *Kinetics of radiative species in helium pulsed discharge at atmospheric pressure*. Surf Coatings Technol. 1999;112(1–3):1–4.

[41] GigososMA, GonzalezMA and Cardenoso V 2003 Spectrochim. Acta B 58 1489–504

[42] Van de Sande M. 2002. *Laser scattering on low temperature plasmas. High resolution and stray light rejection*. PhD Dissertation Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, The Netherlands

[44] Levasseur O, Stafford L, Gherardi N, Naudé N, Blanchard V, Blanchet P, et al. *Deposition of hydrophobic functional groups on wood surfaces using atmospheric-pressure dielectric barrier discharge in helium-hexamethylsiloxane gas mixtures*. Plasma Process Polym. 2012;9(11–12):1168–75.

[45] Levasseur O, Kumar Gangwar R, Profili J, Naudé N, Gherardi N, Stafford L. *Influence of substrate outgassing on the plasma properties during wood treatment in He dielectric barrier discharges at atmospheric pressure*. Plasma Process Polym. 2017;14(8):1–7.

[46] M. Moisan, D. Kéroack, L. Stafford (2016), *Physique atomique et spectroscopie optique*, EDP Science, Coll. Grenoble Sciences

[47] Santos M, Nôl C, Belmonte T, Alves LL. *Microwave capillary plasmas in helium at atmospheric pressure*. J Phys D Appl Phys. 2014;47(26).

- [48] Belmonte T, Cardoso RP, Henrion G, Kosior F. *Collisional-radiative modelling of a helium microwave plasma in a resonant cavity*. J Phys D Appl Phys. 2007;40(23):7343–56.
- [49] Wellenstein HF, Robertson WW. *Collisional relaxation processes for the $n=3$ states of helium. I. Excitation transfer by normal atoms and by electrons*. J Chem Phys. 1972;56(3):1072–6
- [50] W. L. Wiese and J. R. Fuhr. *Accurate atomic transition probabilities for hydrogen, helium, and lithium*. J. Phys. Chem. Ref. Data 38, 565–726 (2009); Erratum: 38, 1129 (2009)
- [51] Dubreuil B, Catherinot A. *Quenching and excitation transfer in the $n=3$ helium sublevels in a low-pressure glow discharge*. Phys Rev A. 1980;21(1):188–99.
- [52] Boisvert JS, Sadeghi N, Margot J, Massines F. *Influence of the excitation frequency on the density of helium metastable atoms in an atmospheric pressure dielectric barrier discharge*. J Appl Phys. 2017;121(4).
- [53] A. Mitchell and M. Zemansky, Resonance Radiation and Excited Atoms, The Cambridge Series of Physical Chemistry (University Press, 1961)
- [54] E. Castaños-Martínez et M. Moisan, « *Absorption spectroscopy measurements of resonant and metastable atom densities in atmospheric-pressure discharges using a low-pressure lamp as a spectral-line source and comparison with a collisional-radiative model* », Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy, vol. 65, no. 3, p. 199–209, 2010

Annexe 1 : Notes sur la désexcitation collisionnelle des atomes d'hélium n=3

Les différentes références disponibles pour les sections efficaces de désexcitation collisionnelle pour l'hélium dans les niveaux n=3 ont causé quelques problèmes lors de l'élaboration du modèle collisionnel-radiatif utilisé dans ce travail de maîtrise. En effet, au fil des années, différentes valeurs ont été utilisées dans les modèles collisionnels-radiatifs publiés dans la littérature scientifique. Ceci ne cause pas vraiment de problèmes à priori, mais il s'avère après considération que ces valeurs sont toutes extrêmement différentes. Les sections efficaces de ces processus ayant une très forte influence sur le comportement des populations relatives des niveaux n=3 de l'hélium, il était primordial de s'assurer de la justesse des valeurs incluses dans le modèle pour obtenir des températures électroniques les plus précises possibles.

Dans ce contexte, nous avons enregistré des spectres d'émission optique dans une décharge à barrière diélectrique en hélium avec une pression variant de 150 à 750 torr. Dans chaque situation, nous avons imposé que les rapports de raies des niveaux singulets fournissent les mêmes valeurs de températures électroniques que celles obtenues des rapports de raies des niveaux triplets. Seulement deux rapports de raies étaient disponibles lors de ces manipulations. En effet, les raies He-308 nm et He-501 nm étaient trop faibles pour être détectées dans la gamme de conditions opératoires étudiées. De plus, à basse pression, nous avons supposé que le plus faible niveau de collisions ferait en sorte que la contribution des processus de désexcitation collisionnelle deviendrait moins importante par rapport aux processus de désexcitation radiative.

L'objectif était ainsi de créer, à partir des énormes écarts entre les sources de sections efficaces de désexcitation collisionnelle des niveaux He n=3 [49] et [51], un « entre-deux » avec des termes de correction permettant l'obtention d'une température semblable pour les singulets et les triplets, peu importe la pression. Il a été trouvé que la référence [51] donnait toujours des

températures avec un écart de moins de 20%, visible à la figure 19. Ici, le rapport de raies expérimental est divisé par le rapport de raie théorique : lorsque la valeur de ce rapport devient égale à 1, alors il y a accord entre la théorie et l'expérience à une température donnée. Ceci peut être fait pour les singulets ainsi que pour les triplets. Ainsi, ce sont les valeurs publiées dans cet ouvrage qui ont été utilisées en tout temps, sans facteur de correction.

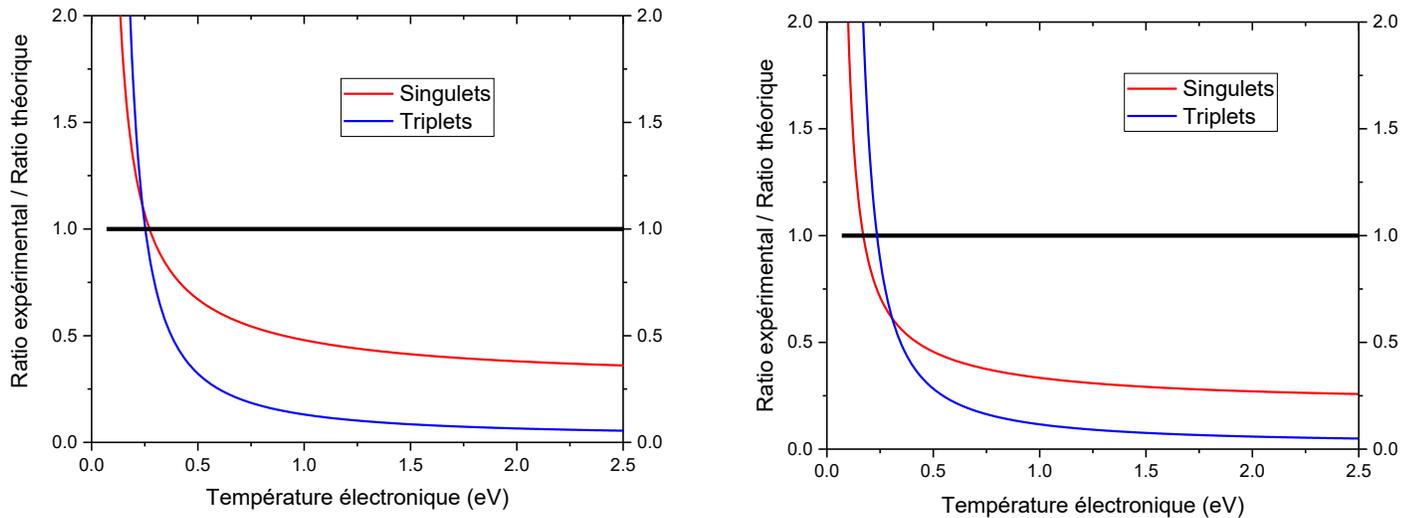


Fig. 19 : Accord entre les valeurs expérimentales et théoriques selon la température électronique pour les singulets et les triplets pour 150 Torr (gauche) et 750 Torr (droite). L'intersection avec la droite $y=1$ donne des températures semblables pour les rapports entre les triplets et des singulets dans les deux cas.

Annexe 2 : Mesure de la densité des atomes d'hélium dans un niveau métastable par spectroscopie optique d'absorption

Tel que mentionné au chapitre 2, le modèle collisionnel-radiatif que nous avons mis au point dans ce travail utilise comme paramètre d'entrée la densité d'atomes d'hélium dans un niveau métastable 2^3S . Une façon de mesurer cette densité est par l'illumination de la décharge par une source lumineuse émettant à des longueurs d'onde pouvant être absorbées par les métastables, puis en quantifiant le degré d'absorption. Pour les décharges nanopulsées, ces mesures ont été effectuées par la spectroscopie d'absorption laser. La méthode utilisée est très similaire à celle reportée dans [20,52]. Cependant, au lieu d'une diode laser, nous avons eu recours à une fibre laser polarisée à large bande Keopsys (modèle CYFL-GIGA-10-LP-1083). Pour les analyses, nous avons utilisé la méthode développée par Mitchell et Zemansky [53]. Celle-ci a toutefois été adaptée pour le cas particulier des plasmas froids à la pression atmosphérique [54].

Plus précisément, le laser est ajusté à la transition $\text{He}(2^3P \rightarrow 2^3S)$ ($\lambda = 1083\text{nm}$). À partir du profil Voigt d'absorption attendu, la densité d'atomes métastables $\text{He}(2^3S)$ est donnée par (1).

$$n_i = \frac{2\epsilon_0 m_e c}{\pi e^2 \sqrt{\ln 2}} \frac{\Delta\nu_D}{f_{ik} \sum T_{nm}} \frac{k_0 l}{l} \beta \int_0^\infty \int_{-\infty}^\infty \frac{e^{-y^2} dy}{\beta^2 + (\omega - y)^2} d\omega \quad (1)$$

$$\beta = \frac{\Delta\nu_L}{\Delta\nu_D} \sqrt{\ln 2}, \quad y = \frac{2\delta}{\Delta\nu_D} \sqrt{\ln 2}, \quad \omega = \frac{2(\nu - \nu_0)}{\Delta\nu_D} \sqrt{\ln 2}.$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide, e et m_e la charge et la masse de l'électron, c la vitesse de la lumière $f_{ik} = 0.059$ est la force d'oscillateur de la transition ($2^3S \rightarrow 2^3P$), $\Delta\nu_D$ est l'élargissement Doppler, k_0 est le coefficient d'absorption à la fréquence ν_0 , $l=20$ cm est la longueur de la décharge dans l'axe

d'absorption et $\sum T_{nm}$ est $1/3$ pour le laser polarisé linéairement. β , ω et γ sont définis dans [54], avec $\Delta\nu_L$ la largeur à mi-hauteur du pic d'absorption et δ une variable d'intégration.

Annexe 3 : Étude spectroscopique de la fonction de distribution en énergie des électrons dans les décharges rf capacitives dans l'hélium à la pression atmosphérique

L'article suivant présente les résultats d'une étude spectroscopique de la fonction de distribution en énergie des électrons dans les décharges rf capacitives dans l'hélium à la pression atmosphérique. Pour ce travail, j'ai contribué à l'analyse des raies d'hélium issues des niveaux He $n=3$ en ayant recours au modèle collisionnel-radiatif mis au point dans le cadre de cette maîtrise.