

Université de Montréal

**Étude fondamentale d'une Décharge à Barrière Diélectrique en  $N_2$  à la  
pression atmosphérique en régime de Townsend**

*Par*

Naomi de Mejanes

Département de physique

Faculté des arts et des sciences

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

Août 2019

© Naomi de Mejanes, 2019

## Résumé

L'objectif de ce mémoire de maîtrise est de caractériser une Décharge à Barrière Diélectrique (DBD) à la pression atmosphérique dans l'azote en régime homogène. L'objectif est d'une part de mettre en évidence les différents paramètres fondamentaux de ces décharges (température électronique, densité électronique, densité d'espèces excitées et métastables) mais aussi leurs évolutions spatio-temporelles.

Dans ce contexte une électrode fractionnée a été réalisée afin de caractériser la décharge le long du flux de gaz et des mesures de spectroscopie d'émission optique résolues spatialement et temporellement ont été utilisées afin d'étudier la physico-chimie de ces décharges.

Des variations de tension de claquage et de courant de décharge ont pu être observées entre l'entrée et la sortie du réacteur plasma. Cette variation a pu être reliée à une modification de la population de métastables d'azote  $N_2(A)$  le long du flux de gaz. De plus, aucune variation significative de la température électronique n'a été relevé.

Dans ce travail, des effets d'étalement de la décharge de Townsend ont été mis en évidence grâce à une méthode simple et rapide d'estimation de la surface de décharge. La décharge s'initie d'abord en sortie à cause d'une plus forte population d'espèces énergétiques par rapport à l'entrée. Les mauvaises estimations de surface de décharge conduisent à de mauvaises estimations des valeurs des capacités du circuit équivalent et donc à des paramètres électriques tels que le courant de décharge et la tension appliquée au gaz erronés. Ceci peut donner lieu à de mauvaises interprétations de la physique des DBD. La méthode proposée peut s'appliquer avec ou sans électrode fractionnée ainsi qu'en présence d'espèces réactives appropriées pour le dépôt de couches minces fonctionnelles et multifonctionnelles.

**Mots-clés :** DBD, Décharge homogène, Pression atmosphérique, Caractéristiques courant tension, Spectroscopie d'émission optique, Circuit équivalent, Effet mémoire

## **Abstract**

The objective of this master thesis is to characterize a Dielectric Barrier Discharge (DBD) at atmospheric pressure in nitrogen gas in a homogeneous regime. The objective is on the one hand to highlight the different fundamental parameters of these discharges (electronic temperature, electronic density, density of excited and metastable species) but also their spatio-temporal evolutions.

In this context a structured electrode was made to characterize the discharge along the gas flow lines as well as optical emission spectroscopy measurements to study the physical chemistry of these discharges.

Variations in breakdown voltage and discharge current could be observed between the entrance and the exit of the plasma reactor. This variation could be related to a change in the metastable population of nitrogen  $N_2(A)$  along the gas flow. In addition, no significant variation in the electronic temperature was noted.

In this work, spreading effects of the Townsend discharge were highlighted by a simple and quick method of estimating the discharge area. The discharge is initiated at the exit due to a larger population of energy species compared to the entrance. Wrong discharge area estimates lead to poor estimates of capacitance values of the equivalent circuit and thus to incorrect electrical parameters such as discharge current and gas voltage. This can lead to misinterpretations of DBD physics. The proposed method can be applied with or without fractional electrode, and also in the presence of reactive species suitable for thin-film deposition.

**Keywords :** DBD, Homogeneous discharge, Atmospheric pressure, Current voltage characteristics, Optical emission spectroscopy, Equivalent circuit, Memory effect

Table des matières

<b>RESUME</b>	2
<b>ABSTRACT</b>	3
<b>TABLE DES MATIERES</b>	4
<b>LISTE DES TABLEAUX</b>	7
<b>LISTE DES FIGURES</b>	8
<b>REMERCIEMENTS</b>	11
<b>INTRODUCTION</b>	12
<b>CHAPITRE 1 : NOTIONS GENERALES ET REVUE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	15

**1.1 Procédé de dépôt**

**1.2 Définition et caractéristiques des décharges à barrière diélectrique**

1.2.1 Rappels sur les décharges électriques en courant continu

1.2.2 DBD en régime filamentaire

1.2.3 DBD en régime homogène en  $N_2$

1.2.4 DBD homogène en condition de dépôt

**CHAPITRE 2 : DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL ET MÉTHODE DE  
CARACTÉRISATION** 31

**2.1 Description du dispositif expérimental**

2.1.1 Enceinte et cellule de décharge

2.1.2 Système de pompage et d'injection du gaz

2.1.3 Système d'alimentation électrique

**2.2 Outils de caractérisation**

2.2.1 Caractérisation électrique

2.2.2 Caractérisation par spectroscopie d'émission optique

**CHAPITRE 3 : ANALYSE NUMÉRIQUE DE LA DÉCHARGE DE  
TOWNSEND** 47

**3.1 Description du code numérique**

**3.2 Exemple de sortie, comparaison avec l'expérience**

**3.3 Dépendance entre courant de décharge et densité électronique**

**CHAPITRE 4 : ÉTUDE FONDAMENTALE DE LA DÉCHARGE DE  
TOWNSEND** 53

## **4.1 (Proceeding) Spatially-resolved electrical and optical study of Townsend Dielectric Barrier Discharges in nitrogen at atmospheric pressure**

4.1.1 Introduction

4.1.2 Experimental set-up and diagnosis

4.1.3 Results and discussion

## **4.2 (Article) A refined analysis of current voltage characteristics in Townsend Dielectric Barrier Discharges in nitrogen at atmospheric pressure**

4.2.1 Introduction

4.2.2 Experimental set-up and diagnosis

4.2.3 Method

4.2.4 Results and discussion

4.2.5 Conclusion

**CONCLUSION** 84

**BIBLIOGRAPHIE** 86

## Liste des tableaux

1-1 Ordre de grandeur des principaux paramètres dans une DBD homogène en  $N_2$  à la pression atmosphérique

2-1 Valeurs des capacités du circuit équivalent selon la zone définie par l'électrode fractionnée

4-1 Values of the equivalent, parasitic, gas and dielectric capacitances (pF) according the zone and the method

## Liste des figures

- 1-1 Schéma des mécanismes contribuant au dépôt de couche mince en PECVD
- 1-2 Schéma d'une décharge à barrière diélectrique en géométrie plane
- 1-3 a. Circuit d'alimentation d'un tube à décharge b. Caractéristique courant tension associé en courant continu
- 1-4 Schéma d'un streamer : champ électrique appliqué  $\vec{E}_0$  et champ induit  $\vec{E}_d$
- 1-5 Évolution temporelle des caractéristiques électriques d'une DBD filamentaire
- 1-6 Caractéristiques électriques mesurées et réelles d'une DBD homogène en  $N_2$
- 1-7 Photographie d'une décharge homogène dans un mélange  $N_2/N_2O$
- 1-8 Photographie d'un dépôt réalisé en  $N_2$  à la pression atmosphérique en régime a. filamentaire b. homogène
- 2-1 Schéma global du dispositif expérimental
- 2-2 a. Schéma de l'électrode fractionnée et b. cellule de décharge
- 2-3 Circuit équivalent de la cellule sans décharge
- 2-4 Circuit équivalent de la cellule sans décharge en tenant compte de la composante parasite
- 2-5 Circuit équivalent global de la décharge
- 2-6 Schéma du dispositif optique
- 2-7 Schéma du principe de synchronisation de la caméra en mode a. répétitif b. séquentiel
- 2-8 Spectre de bandes dans une DBD homogène en  $N_2$
- 2-9 Spectre de bandes dans une DBD homogène en  $N_2$ , systèmes d'intérêt



- 3-1 Comparaison entre le courant de décharge  $I_d$ , la tension gaz  $V_g$  et la tension appliquée  $V_a$  calculés et mesurés
- 3-2 Détermination de la période allumée d'une décharge de Townsend
- 3-3  $I_e/I_d$  en fonction de  $n_e$  et courant de décharge/tension gaz correspondants
- 4-1 Schematics of the discharge cell proving spatially-resolved measurements using a structured electrode
- 4-2 Typical spectrum, main emission systems
- 4-3 Electrical characteristics of the discharge as a function of time and position
- 4-4 Time-resolved bandhead emission intensity (normalized units) at 380.4 nm
- 4-5  $I_{SPS}/I_d$  as function of position and time
- 4-6 Rate constant ratios for  $v = 1, \omega = 0$  and  $I_{SPS}/I_d$  as function of position and time
- 4-7 Emission intensity ratios (after correction of their optical efficiency) for different bands of the  $\Delta v = -2$  sequence
- 4-8 Energy levels of emitting  $N_2(C)$  states
- 4-9 Equivalent circuit of a homogeneous DBD
- 4-10 Schematics of the discharge cell proving spatially-resolved measurements using a structured electrode
- 4-11 Evolution of the surface discharge according to the iteration for one position and one power condition
- 4-12 Evolution of the surface discharge according the gas flow line and the voltage applied
- 4-13 Evolution of the power density according to the voltage applied and the position
- 4-14 Time evolution of  $i_d$  and  $V_g$  according to the capacitances for the exit electrode

4-15 Gas voltage evolution for several power conditions from a. theoretical and b. calculated capacitances

4-16 Discharge current - Gas voltage characteristics in the exit in the case of theoretical and calculated capacities

4-17 Density current - Gas voltage characteristics according to the position in the gas flow line

## Remerciements

Tout d'abord je tiens à adresser mes sincères remerciements à mes directeurs de recherche : Luc Stafford et Nicolas Naudé pour m'avoir permis de vivre cette fabuleuse expérience franco-québécoise. Ces deux années resteront pour moi, autant sur le plan professionnel que personnel, de merveilleux souvenirs. Merci à vous pour votre patience, votre écoute, vos conseils et pour votre enthousiasme en toute circonstance. Grâce à vous j'ai pu évoluer, apprendre et prendre confiance en moi et pour tout ça : MERCI.

Je tiens également à remercier mes collègues du célébrissime groupe PPHARE de Montréal. Merci à vous pour votre accueil, sans vous cette année ne m'aurait jamais parue aussi belle. Merci à Antoine, Danielle, Francis, Germain, Pierre et Sara pour votre aide, votre bonne humeur, votre bienveillance et surtout pour votre si bonne compagnie dans cette chère salle à café. Tout particulièrement je tiens à remercier Francis et Antoine qui auront su me supporter moi et mon capharnaüm au sein du bureau F-408, grâce à vous les journées passées au bureau ne m'ont jamais parues longues.

Enfin mes remerciements s'adressent à mes amis et à ma famille, notamment à mes parents et à mes grands-parents : merci pour votre soutien indéfectible, tout ce que j'ai pu accomplir je l'ai fait en pensant à vous.

## Introduction

De nos jours, les matériaux se doivent d'être de plus en plus performants et multifonctionnels. C'est pourquoi les technologies dites de dépôt de couches minces connaissent un engouement très important auprès de la communauté scientifique [1-3]. Cette technologie consiste à déposer une couche de l'ordre de quelques dizaines ou centaines nanomètres à la surface d'un matériau afin de lui conférer une ou plusieurs propriétés spécifiques. Parmi celles-ci, citons par exemple le durcissement, la réflectivité, l'isolation électrique, ainsi que la barrière à l'eau, à l'oxygène, à l'humidité et au rayonnement ultraviolet.

Parmi les techniques de dépôts existantes, l'utilisation des plasmas froids (milieu hors-équilibre thermodynamique faiblement ionisé dans lequel la température des électrons est largement supérieure à celle des ions et des neutres) présente l'avantage de pouvoir effectuer des dépôts sur des matériaux thermosensibles, par exemple des polymères. De plus, les procédés utilisant les plasmas froids sont typiquement plus respectueux de l'environnement que d'autres procédés par voie chimique qui produisent des effluents liquides souvent nocifs pour l'être humain et son environnement.

Les procédés assistés par plasmas froids sont intéressants pour réaliser des couches minces présentant un ou plusieurs propriétés. Même si les procédés à basse pression sont plus couramment utilisés car mieux maîtrisés [4], l'intérêt de la pression atmosphérique est de s'affranchir du matériel nécessaire à la mise sous vide des substrats et de permettre un traitement industriel en ligne de grandes surfaces. L'inconvénient vient du fait qu'il est plus difficile de produire un plasma froid à pression atmosphérique qu'à basse pression à cause des risques de passage à l'arc électrique, associés à la formation d'un plasma thermique (milieu fortement ionisé dans lequel la température des électrons est similaire à celle des ions et des neutres).

Un des moyens de produire un plasma froid à la pression atmosphérique consiste à introduire un diélectrique solide entre les deux électrodes. La décharge ainsi obtenue est appelée Décharge à Barrière Diélectrique (DBD) qui suivant les conditions opératoires (nature et écoulement du gaz, forme et amplitude de la tension appliquée, nature et épaisseur du diélectrique, etc.) peut conduire à une décharge filamentaire ou dans certaines conditions homogène [5-6]. Le caractère filamentaire rend la décharge mal adaptée pour traiter des surfaces de manière homogène. En effet, chaque micro-décharge se développe bien souvent de manière aléatoire dans le temps et l'espace, empêchant de contrôler leur localisation et leur énergie propre. Cependant, en travaillant dans des conditions bien définies, il devient possible d'obtenir une décharge homogène caractérisée par un profil lumineux uniforme sur toute la surface des électrodes [7-9].

Des DBD homogènes à la pression atmosphérique ont été obtenues dans différents gaz dont l'hélium (He), et le diazote (N<sub>2</sub>) [10]. A cause de son faible coût, les DBD dans N<sub>2</sub> présentent un grand intérêt pour les applications de traitement de surface. Cependant, la physique des décharges en présence d'espèces réactives issus de la cinétique de la décharge et de précurseurs pertinents pour les applications demeure peu documentée dans la littérature scientifique. C'est encore le cas lorsque la décharge est exposée à des substrats complexes, par exemple des films ou des mousses caractérisés par des degrés de porosité élevés ou encore un fort niveau d'anisotropie sur la surface du substrat comme des matériaux cellulosiques.

Dans ce contexte, l'objectif de ce projet de recherche est le suivant : améliorer notre compréhension des propriétés physico-chimiques des DBD en N<sub>2</sub> à la pression atmosphérique. Pour ce faire, nous aurons recours à des diagnostics optiques (spectroscopie d'émission optique) et électriques (mesure de courant et de tension) résolus dans le temps et l'espace.

Dans ce qui suit, le chapitre 1 sera dédié à une revue de littérature sur les procédés de dépôt assistés par plasmas à la pression atmosphérique et sur la physique des DBD dans ses différents régimes : filamentaire et homogène. Dans le chapitre 2, nous décrirons le dispositif expérimental et les méthodes de diagnostics utilisées. Le chapitre 3 sera consacré à l'analyse des caractéristiques électriques des décharges homogènes dans le diazote en ayant recours à un modèle mis au point par des chercheurs du Laplace [11]. Dans le chapitre 4, nous présenterons les résultats de notre étude fondamentale des décharges en N<sub>2</sub>. Finalement, nous allons conclure et présenter quelques perspectives. Il est intéressant de noter que ce travail de recherche a été réalisé dans le cadre de la nouvelle maîtrise en physique - option plasma cheminement international, entre l'Université de Montréal et l'Université Paul Sabatier à Toulouse en France. Dans le contexte de cette maîtrise bi-diplomante, une partie des travaux a été réalisée au Laplace en France et l'autre au Département de physique de l'UdeM. Pour la partie québécoise, les travaux ont été réalisés en collaboration avec le consortium pancanadien des produits du bois, des pâtes, papiers et bio produits dérivés de la biomasse forestière FPInnovations.

## Chapitre 1 – Notions générales et revue bibliographique

Ce chapitre a pour objectif d'apporter aux lecteurs des notions générales sur les procédés de dépôt, sur les décharges à barrière diélectrique et plus particulièrement celles à la pression atmosphérique où le gaz vecteur est l'azote, ainsi que sur les facteurs affectant la dynamique de dépôt dans de telles décharges.

### 1.1 Procédé de dépôt

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD de l'anglais Chemical Vapor Deposition) est une méthode de dépôt de couches minces à partir de précurseurs gazeux [12-14]. Dans un procédé CVD typique, le substrat est exposé à un ou plusieurs précurseurs en phase gazeuse qui réagissent et/ou se décomposent à la surface du substrat pour produire le dépôt désiré. L'apport d'énergie se fait sous forme thermique par convection du réactif gazeux. La température de dépôt qui dépend du type de couche mince souhaité et de la nature du substrat et du précurseur peut dépasser les 1000 °C [15]. Les sous-produits de réactions, eux-mêmes en phase gazeuse, sont produits et évacués par le flux gazeux qui traverse la chambre de réaction.

Il existe plusieurs formes de CVD. Ces procédés diffèrent les uns des autres par la manière dont les réactions chimiques sont initiées et par les conditions opératoires du procédé. Parmi les procédés existants, l'un d'eux se nomme PECVD pour Plasma-Enhanced CVD où un plasma est utilisé comme apport d'énergie pour dissocier des précurseurs de dépôt [16].

Dans un procédé PECVD, les électrons du plasma hors-équilibre thermodynamique jouent bien souvent un rôle important dans la fragmentation de précurseurs gazeux. En effet, dans ces milieux la température des ions et des neutres reste voisine de la température

ambiante de sorte que seuls les électrons sont susceptibles de posséder un réservoir d'énergie cinétique suffisant pour provoquer la dissociation. Dans certains plasmas, l'énergie peut également provenir de niveaux excités, par exemple des niveaux métastables caractérisés par des durées de vie relativement longues [17]. Le milieu est ainsi très réactif chimiquement tout en demeurant adapté au traitement de substrats thermosensibles comme les polymères [18].

Le présent travail a pour but d'étudier un plasma produit par une décharge à barrière diélectrique en utilisant comme précurseur l'hexaméthylsiloxane (HMDSO,  $Si_2O(CH_3)_6$ ), fortement dilué dans un gaz vecteur d'azote ( $N_2$ ) en présence ou non de gaz oxydant comme le protoxyde d'azote ( $N_2O$ ) (selon la nature du dépôt recherché). Un schéma des mécanismes participant au dépôt est représenté figure 1-1.

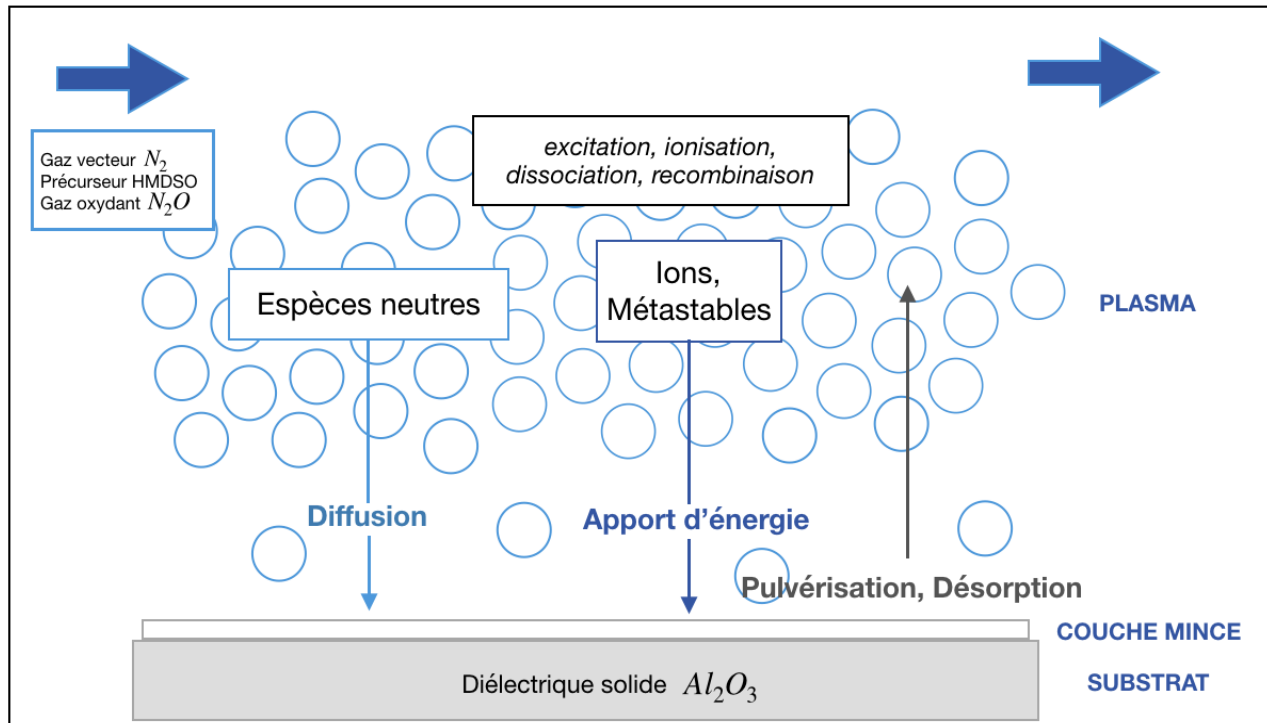


Figure 1-1: Schéma des mécanismes contribuant au dépôt de couche mince en PECVD



## 1.2 Définition et caractéristiques des décharges à barrière diélectrique

Les plasmas utilisés dans les procédés PE-CVD sont généralement à basse pression, ce qui se prête mal au traitement en continu de gros volumes de production puisqu'on doit faire le vide dans l'enceinte entre chaque traitement (traitement par lots). Il est donc d'intérêt de se placer à la pression atmosphérique. Cependant, le principal inconvénient de la pression atmosphérique réside dans le fait que le libre parcours moyen des particules est beaucoup plus faible qu'à basse pression. Ainsi, lorsque l'on applique une différence de potentiel entre deux électrodes métalliques séparées par un gap gazeux, on obtient un plasma très localisé qui tend rapidement vers l'arc électrique à cause du nombre très important de collisions (multiplication électronique très élevée). Cet apport d'énergie localisé peut évidemment entraîner la destruction du matériau à traiter, surtout dans le cas des matériaux thermosensibles. Il existe néanmoins des solutions pour éviter le passage à l'arc, l'une d'elle consiste à introduire au moins un matériau diélectrique entre les deux électrodes métalliques. C'est la Décharge à Barrière Diélectrique (DBD).

Le terme DBD regroupe toutes les configurations de décharges de type capacitif pour lesquelles un courant transite entre deux électrodes métalliques séparées par un gaz et au moins une couche d'un matériau isolant (diélectrique solide), comme l'alumine ou la silice fondue [19]. Un exemple de configuration en géométrie plane est représenté à la figure 1-2. L'utilisation d'un diélectrique impose d'utiliser une tension alternative pour entretenir la décharge. Typiquement, pour amorcer une décharge en  $N_2$  à la pression atmosphérique dans un espace inter-diélectriques de l'ordre du millimètre, on a recours à des signaux sinusoïdaux avec des différences de potentiel appliquées de l'ordre de quelques kilovolts pour une fréquence voisine du kilohertz. Puisque la fréquence appliquée est beaucoup plus faible que la fréquence de collision électrons-neutres ( $\nu_{e-n} \approx 10^9 \text{ s}^{-1}$ ), les électrons sont en mesure de suivre le champ électrique instantané. De ce fait, à chaque instant de la période de la

tension appliquée, la décharge se comporte comme une décharge en courant continu. C'est pour cela que nous effectuerons quelques rappels sur les décharges en courant continu et plus particulièrement sur les mécanismes de gain d'électrons.

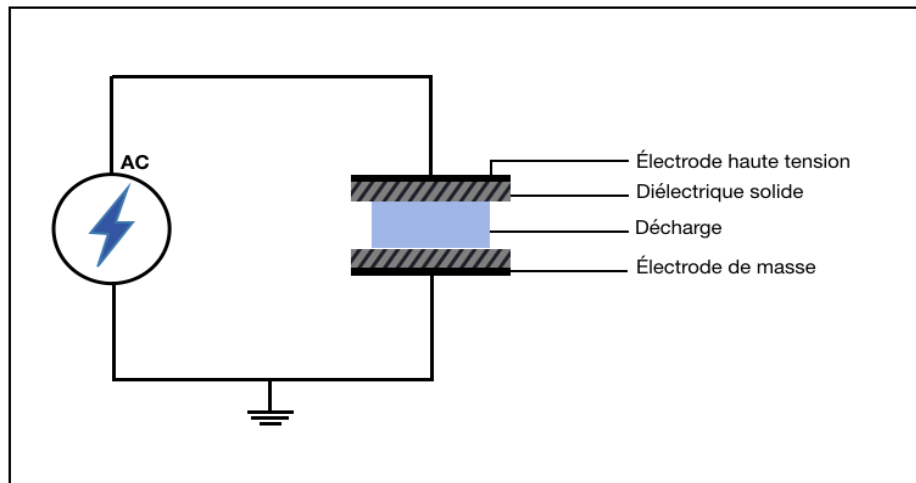


Figure 1-2: Schéma d'une décharge à barrière diélectrique en géométrie plane

### 1.2.1 Rappels sur les décharges électriques en courant continu

L'application d'une tension continue entre deux électrodes dans un tube rempli de gaz est l'une des méthodes les plus courantes pour obtenir une décharge électrique, tel que présenté sur la figure 1-3-a. En faisant varier la tension  $V_0$  appliquée au gaz contenu dans le tube, le courant  $i$  qui circule dans le circuit varie. Selon la valeur de  $i$  et de  $V$ , où  $V$  est la tension appliquée sur le gaz, on obtient un régime de décharge particulier comme présenté à la figure 1-3-b.

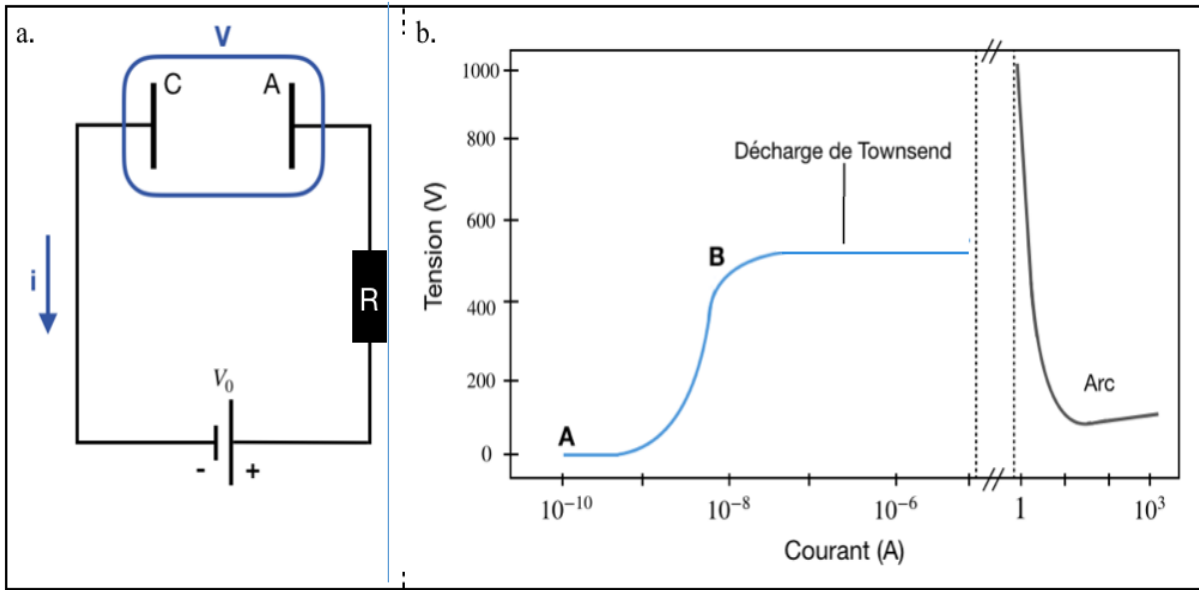


Figure 1-3: a. Circuit d'alimentation d'un tube à décharge b. Caractéristique courant tension  $i/V$  associé en courant continu

En faisant varier la tension  $V_0$  appliquée au gaz contenu dans le tube, le courant  $i$  qui circule dans le circuit varie. Selon la valeur de  $i$  et de  $V$ , où  $V$  est la tension appliquée sur le gaz, on obtient un régime de décharge particulier comme présenté à la figure 1-3-b.

Pour de très faibles valeurs de courant (entre A et B), la décharge est dite non autonome, c'est à dire qu'elle ne peut se maintenir par elle-même. Les courants alors générés sont dus à des sources d'énergie extérieures comme, par exemple, l'énergie lumineuse via l'effet photoélectrique. En s'approchant du point B de la caractéristique courant tension, les mécanismes de création d'électrons au sein de la décharge prennent de l'ampleur par rapport aux sources extérieures. En effet, l'énergie cinétique des porteurs de charges augmente avec le potentiel appliqué et prend part sur les sources d'énergies extérieures. Dans de telles conditions, le courant s'exprime sous la forme suivante :

$$i = i_0 \frac{e^{\alpha d}}{1 - \gamma(e^{\alpha d} - 1)} \quad (\text{E1.1})$$

Où  $i_0$  est le courant dû aux sources extérieures produisant les électrons germes,  $d$  est la distance inter-électrodes,  $\alpha$  et  $\gamma$  sont respectivement le premier et second coefficient de Townsend qui représentent différents mécanismes de gain d'électrons dans la décharge.

Le premier processus, associé au coefficient  $\alpha$ , est un mécanisme de gain d'électrons en volume sous l'effet du champ électrique. Les électrons présents dans la décharge sont accélérés sous l'action du champ électrique et lorsque leur énergie cinétique dépasse l'énergie d'ionisation des atomes, une collision ionisante peut avoir lieu. Cette collision ionisante va permettre de gagner un électron supplémentaire qui va lui même être accéléré par le champ électrique. C'est ce que l'on nomme l'avalanche électronique. Le coefficient  $\alpha$  est alors défini comme étant le nombre de collisions ionisantes par unité de distance parcourue dans la direction du champ électrique.

Le deuxième mécanisme de création d'électrons est l'émission d'électrons secondaires par la cathode associée au coefficient  $\gamma$ . Ce mécanisme surfacique correspond à l'éjection d'électrons sous l'impact d'espèces énergétiques incidentes à la surface de l'électrode. [20] On peut définir plusieurs coefficients d'électrons secondaires selon l'état de l'espèce incidente. Par exemple, si l'espèce est dans un état métastable, le coefficient d'émission secondaire qui lui est associé est le rapport du nombre d'électrons émis sur le nombre d'espèces métastables incidentes. Ce coefficient est lié à la nature et aux propriétés de la surface de la cathode.

Lorsque le gain d'électrons via ces deux mécanismes dépasse les pertes de charges par effet de dérive, de diffusion ou de recombinaison, la décharge est dite autonome. La tension nécessaire pour atteindre ce régime est appelée tension de claquage. Au-dessus de la tension de claquage, on obtient une décharge dite de Townsend caractérisée par de faibles valeurs de courant et un champ électrique quasiment constant dans l'espace inter-électrodes.

Si on continue à augmenter la tension appliquée et donc le courant, le champ électrique (de charge d'espace) se localise près des électrodes (formation de gaines) surtout à la cathode. La décharge est alors dans un régime dit luminescent. Dans la région anodique,

où le potentiel est positif par rapport à celui du plasma (neutre), il existe une région non neutre dans laquelle la densité d'électrons est supérieure à celle des ions (gaine électronique). À l'opposé, dans la région où le potentiel est négatif par rapport à celui du plasma (région cathodique), la densité d'ions positifs est supérieure à celle des électrons (gaine ionique). À mesure que le courant augmente le nombre de porteurs de charges devient très élevé. Ainsi, au gré des collisions, le plasma tend à se thermaliser de sorte que les températures des espèces lourdes (neutres et ions) tendent vers celle des électrons et s'accroissent considérablement. À terme, les porteurs de charge forment un canal conducteur appelé arc.

C'est pour éviter cette transition vers l'arc électrique associée à une multiplication électronique très élevée qu'un diélectrique solide recouvre au moins une des électrodes dans les DBD. À la différence de ce qui se passerait entre deux électrodes métalliques nues, du fait de la présence des diélectriques, suite à l'application d'une tension  $V_a$  entre les électrodes, le claquage du gaz induit une accumulation de charges à la surface des diélectriques et donc une tension  $V_{ds}$  à leurs bornes. L'augmentation de cette tension à mesure que la décharge se développe, entraîne une chute de la tension appliquée sur le gaz  $V_g$  telle que  $V_g = V_a - V_{ds}$ . Ceci assure un ralentissement de la multiplication électronique et mène à une extinction prématurée de la décharge. Dans ces conditions, une excitation électrique alternative doit être utilisée pour assurer la « continuité » de la décharge avec un amorçage à chaque alternance de la tension appliquée.

De plus, comme mentionné précédemment, les mécanismes d'émission secondaire sont étroitement liés à la nature et aux propriétés de surface du matériau considéré. Ainsi, à la différence de deux électrodes métalliques nues, le coefficient d'émission secondaire peut varier au cours de la décharge au gré de la charge du diélectrique [21]. En effet, lors d'une demi-période de la tension appliquée, lorsqu'un des diélectriques est une anode, il se charge en électrons. À la demi-alternance suivante, ce diélectrique devient la nouvelle cathode et la cible des ions, ce qui donne lieu à une augmentation significative de l'émission secondaire induite par les ions, mais aussi par les espèces métastables (créés lors de la décharge

précédente par impact électronique notamment dans la zone anodique chargée en électrons). Ainsi, au cours d'une période de la tension appliquée, les mécanismes d'émission secondaire varient.

### 1.2.2 DBD en régime filamentaire

Le régime filamentaire est le régime de décharge classiquement obtenu dans une DBD de  $N_2$  à la pression atmosphérique. Une DBD filamentaire est formée d'un ensemble de micro-décharges se répartissant de façon aléatoire dans l'espace et le temps dans l'espace inter-diélectrique [22]. Chaque micro-décharge est de faible diamètre ( $\approx 100\mu m$ ) et de courte durée ( $< 100ns$ ).

Une micro-décharge est créée à partir d'un mécanisme de claquage typique d'un gaz à la pression atmosphérique appelé streamer, différent du mécanisme de claquage par avalanche électronique dit de Townsend décrit précédemment [23]. À la pression atmosphérique, le nombre élevé de collisions mène à de hautes densités de charges. De par leurs différences de masse, la fuite des électrons est plus rapide que celle des ions. Ces deux espèces forment ainsi un dipôle avec un front d'ionisation formé par les électrons et à l'arrière les ions positifs presque immobiles. Les électrons et les ions se distribuent en forme de goutte comme on peut le voir sur la figure 1-4 [24]. Ce dipôle va alors amplifier le champ électrique en amont de la zone électronique, ce qui aura pour effet d'accélérer l'ionisation. Par conséquent, à mesure que le front d'ionisation s'éloigne de la queue de charges positives, le champ induit augmente et à terme un canal conducteur se forme. Ce canal conducteur s'apparente à une micro-décharge.

L'évolution du courant de décharge et de la tension appliquée en fonction du temps est représentée à la figure 1-5. Elle montre une multitude de pics de courant au cours de chaque demi-cycle de la tension appliquée, chacun correspondant à la somme des courants traversant les canaux de décharges à chaque instant. Ainsi, l'injection d'énergie dans la

décharge se fait de façon inhomogène, et le dépôt obtenu sur l'électrode servant de porte échantillon est le résultat d'un traitement statistique de la surface par les micro-décharges.

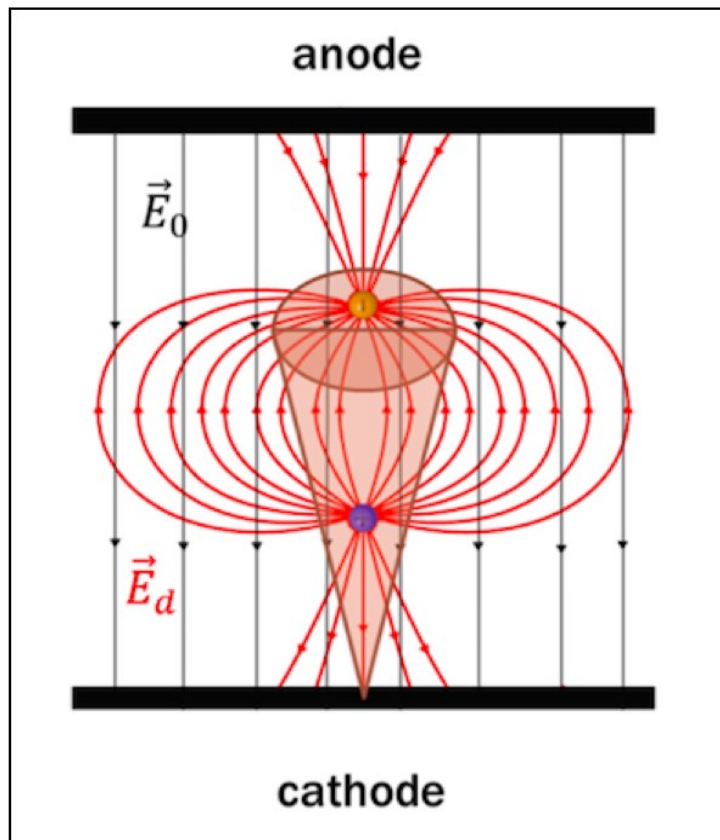


Figure 1-4: Schéma d'un streamer: champ électrique appliqué  $\vec{E}_0$  et champ induit  $\vec{E}_d$

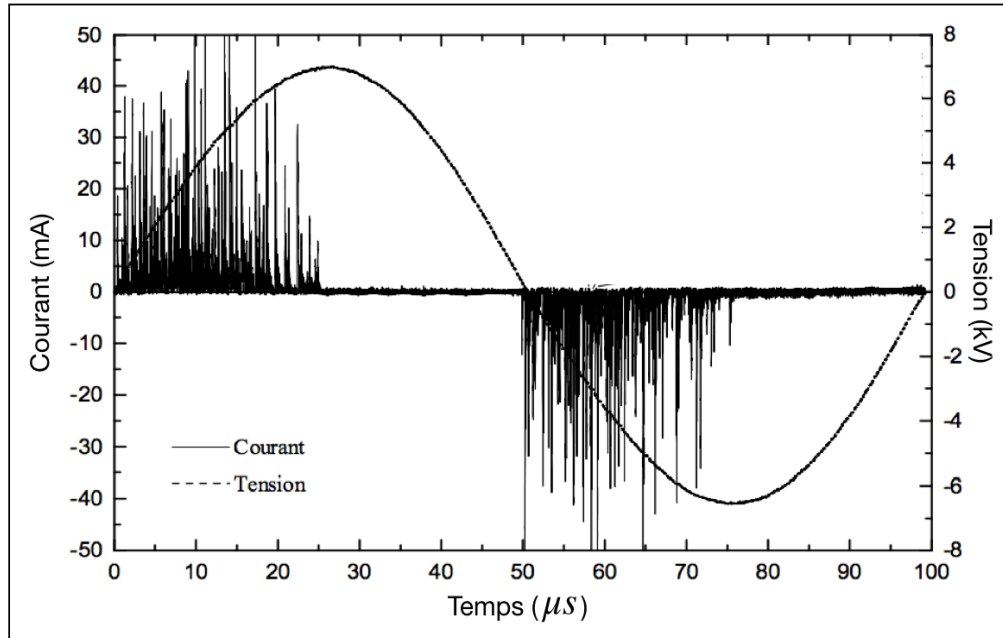


Figure 1-5: Évolution temporelle des caractéristiques électriques d'une DBD filamentaire

### 1.2.3 DBD de $N_2$ en régime homogène

Dans certaines conditions de tension et de fréquence, il est possible d'obtenir des décharges de  $N_2$  homogènes de type Townsend à la pression atmosphérique [7]. Comme décrit précédemment, les ions produits par les avalanches électroniques (de même que les espèces métastables produites par excitation de  $N_2$  par impact électronique) dans le gaz créent des électrons secondaires par bombardement de la cathode. Ces électrons secondaires vont ensuite engendrer des avalanches électroniques dans le gaz qui vont à leur tour produire des ions (et des espèces métastables) qui produiront également d'autres électrons secondaires.

La figure 1-6 représente l'évolution du courant mesuré, de la tension appliquée, du courant de décharge et de la tension gaz en fonction du temps dans une DBD homogène de



$N_2$ . On constate que le courant de décharge est très différent de celui obtenu en régime filamentaire. Il ne présente qu'un pic de courant par demi-période de tension appliquée. L'amplitude du pic est moindre (quelques milliampères en comparaison de quelques dizaines de milliampères dans le cas filamentaire) et sa durée est beaucoup plus longue (dizaine de microsecondes). La décharge homogène de  $N_2$  présente une faible densité de courant de l'ordre de  $0,1 - 10 mA/cm^2$ . En régime établi, le courant de la décharge de Townsend reste identique d'une période à l'autre. La tension au gaz a un comportement singulier : après le claquage, elle continue d'augmenter jusqu'à une certaine valeur correspondant à un champ électrique de l'ordre de  $40 kV/cm$  (ce qui correspond à l'ordre de grandeur de la tension de Paschen pour l'azote), puis elle reste constante alors que l'amplitude du courant varie. Ainsi, à partir d'un certain degré d'ionisation du gaz, toutes les variations de la tension appliquée sont reportées sur les diélectriques solides. Cette particularité est cohérente avec la caractéristique courant-tension en courant continu décrite précédemment où pour une décharge de type Townsend, l'augmentation du courant se fait sous tension constante.

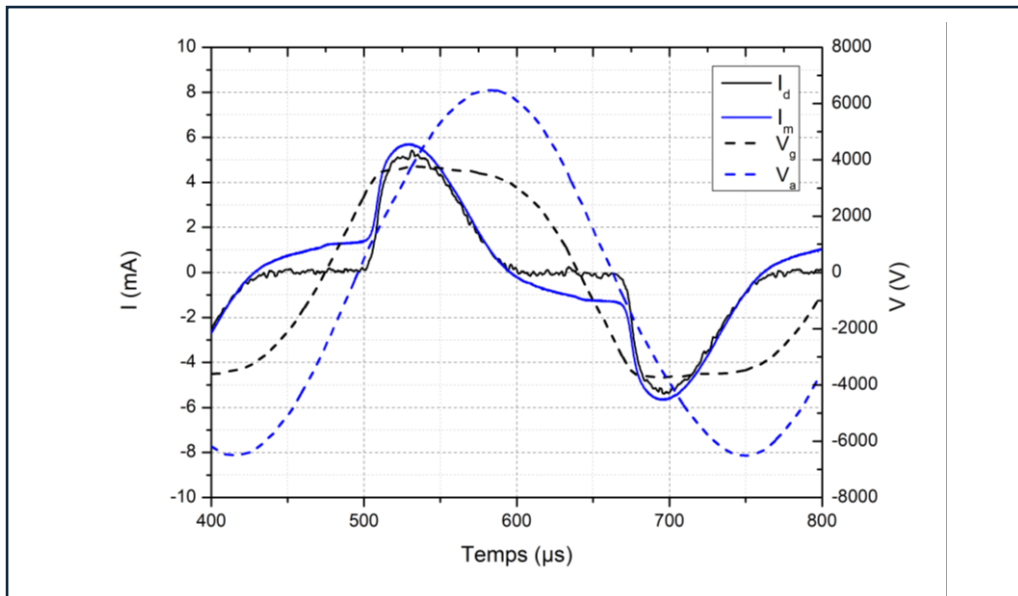
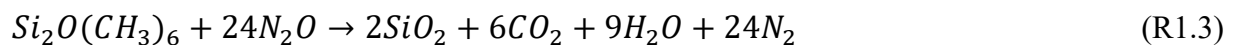


Figure 1-6: Caractéristiques électriques mesurées et déduites d'une DBD homogène en  $N_2$

De plus, notons que le courant est non nul lorsque la tension au gaz est nulle. En effet, pour qu'un claquage de type Townsend se produise, il a été démontré qu'il est nécessaire de disposer d'une source d'électrons sous faible champ électrique, plus communément appelée effet mémoire. Plusieurs pistes ont été étudiées afin de savoir quel mécanisme en serait à l'origine [25-26]. À ce jour, deux mécanismes ont été invoqués. L'émission d'électrons secondaires par impact de molécules d'azote métastable sur les diélectriques chargés était au départ une justification prometteuse, mais certaines questions subsistaient. En particulier, pour de faible ajout d'espèces oxygénées, la décharge est plus stable que sans ces espèces, alors que la quantité de métastables diminue à mesure que la désexcitation collisionnelle augmente [27]. Il était alors nécessaire de rechercher d'autres mécanismes pouvant expliquer ce phénomène. L'un des mécanismes proposés est l'ionisation associative entre  $N(^2P)$  et  $O(^3P)$ , qui dépend de la quantité de métastables. En effet, la cinétique de création peut être décrite par les deux réactions suivantes [28-29] :



En plus d'exacerber l'effet mémoire, l'ajout d'espèces oxygénées peut s'avérer particulièrement utile pour la réalisation de couches minces. En effet, pour réaliser des couches siliciées comme  $SiO_2$  à partir d'un précurseur organosilicié comme HMDSO, rajouter un gaz oxydant comme  $N_2O$  permet d'obtenir en proportion stoechiométrique  $SiO_2$  comme montré à l'équation suivante :



Le tableau 1 montre les ordres de grandeurs des principales caractéristiques dans ce type de décharge. Pour des champs électriques réduits de l'ordre de 150 Td, les densités d'électrons sont typiquement de  $10^7 \text{ cm}^{-3}$ , ce qui est beaucoup plus faible que celle des ions positifs. En effet, la décharge de Townsend n'est pas un plasma puisqu'elle ne satisfait pas la condition de neutralité macroscopique. De plus, les densités d'électrons sont typiquement beaucoup plus faibles que celle des métastables  $N_2(A)$ . Ces derniers jouent donc un rôle

prépondérant sur la physique de ces décharges comme le montrent les équations précédentes, mais aussi sur la cinétique de fragmentation des précurseurs organosiliciés en PECVD.

Tableau 1-1: Ordre de grandeur des principaux paramètres [30-31]

	$N_2$
$E/N$	0-150 Td
$n_e$	$10^7 - 10^8 \text{ cm}^{-3}$
$N_4^+$	$2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$
$N_2(A)$	$10^{13} \text{ cm}^{-3}$
$N(^4S)$	$5 \times 10^{13} - 3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$
$T_e$	1-3 eV
$T_{vib}$	700-1500 K
$T_g$	300 K

La figure 1-7 est une photographie d'une décharge de Townsend à la pression atmosphérique dans un mélange  $N_2/N_2O$ . Bien qu'ayant la dénomination « homogène » au sens de la caractéristique courant-tension, on observe un gradient de couleur selon le sens du flux de gaz. Ainsi la décharge n'est pas identique aux points 1, 2 et 3. Bien que ces aspects soient susceptibles de jouer des rôles importants pour les applications au traitement des matériaux, très peu d'auteurs se sont intéressés à ces aspects. Nous y reviendrons au chapitre 4.

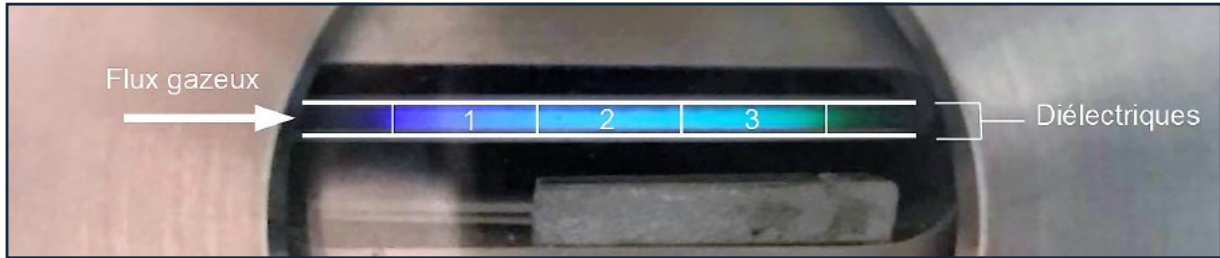


Figure 1-7: Photographie d'une décharge homogène dans un mélange  $N_2/N_2O$

### 1.2.4 DBD homogènes en condition de dépôt

Tel que mentionné précédemment, en conditions de dépôt ( $N_2/N_2O/HMDSO$ ) les métastables d'azote participent activement à la fragmentation de HMDSO, mais aussi à la dissociation du  $N_2O$ . Plus précisément, la dissociation des précurseurs en radicaux siliciés constitue l'étape limitante du procédé. De plus, la diffusion étant faible à la pression atmosphérique et les précurseurs du dépôt étant des radicaux neutres, il a été également mis en évidence que ce sont les zones situées à proximité des surfaces à traiter (jusqu'à 150  $\mu m$  de celles-ci) qui contribuent majoritairement au mécanisme de dépôt. Ainsi, pour un gap de l'ordre du mm, une quantité importante de réactifs est directement perdue par convection.

La figure 1-8 représente une photographie d'un dépôt en régime filamentaire (a) homogène (b). La décharge homogène permet une injection de l'énergie mieux contrôlée et répartie de façon plus homogène dans le temps et l'espace contrairement au régime filamentaire. Le dépôt traduit alors le caractère homogène de la décharge contrairement aux dépôts obtenus en régime filamentaire. C'est ce que l'on observe sur la photographie de la figure 1-8-b. Bien que plus homogène qu'un dépôt réalisé en régime filamentaire, on observe des gradients dans le sens du flux de gaz. Ces changements peuvent se traduire par une modification de la dynamique de dépôt qui peut être corrélée à des variations des propriétés physiques et chimiques de la décharge selon le temps de résidence des espèces réactives, à

l'inhomogénéité du substrat ainsi qu'aux réactions des espèces avec ce substrat. C'est ce dont traite la partie qui suit.

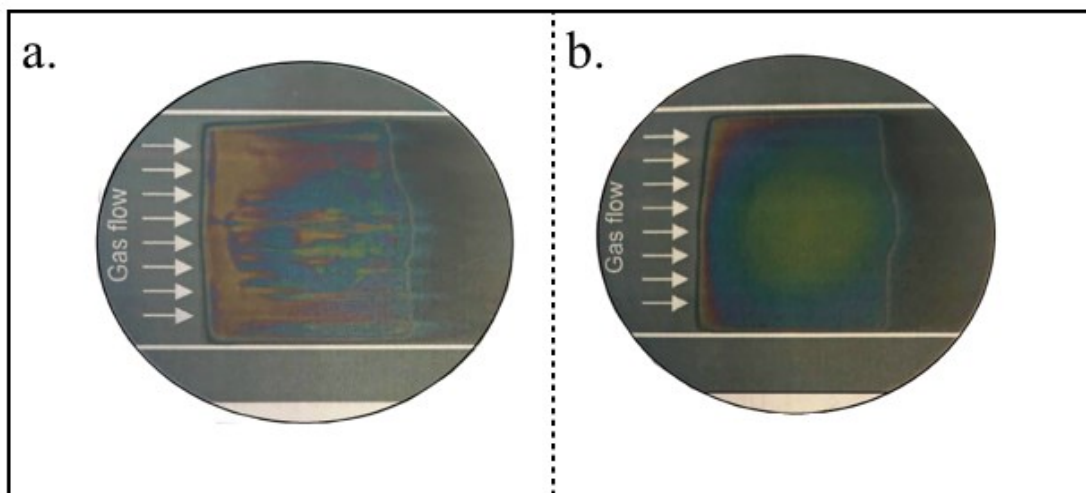


Figure 1-8: Photographie d'un dépôt réalisé dans  $N_2$  à la pression atmosphérique en régime  
a. filamentaire b. homogène

### 1.3 Modification de la dynamique de dépôt

Le temps de résidence du gaz à l'intérieur de la décharge semble être un premier facteur induisant l'inhomogénéité. En effet, il a été montré [32] que la vitesse de dépôt et la composition chimique des couches obtenues dépendaient fortement du temps de résidence. La vitesse de dépôt est fortement affectée par la dissociation d'HMDSO par les métastables de diazote  $N_2(A)$ . Or, il est connu que la quantité de métastables dans une DBD en  $N_2$  n'est pas spatialement uniforme mais augmente avec le temps de résidence [33]. Ainsi, la quantité de radicaux siliciés issus de la dissociation de HMDSO qui peut diffuser et se déposer sur la surface à traiter va augmenter avec le temps de résidence.

Il a également été montré que la modification de la dynamique de dépôt pouvait être due à la complexité de certains substrats comme par exemple le bois [34]. Dans ces conditions, il a été constaté par les auteurs que les inhomogénéités chimiques et structurales de certains échantillons de bois peuvent conduire à des profils d'émission de

lumière spatialement non uniformes, et ce même avec des caractéristiques courant tension homogènes. Ce résultat a été corrélé à une modification de la permittivité diélectrique relative locale du substrat qui affecte la tension appliquée au gaz, et donc le courant de décharge local. De plus, les inhomogénéités du bois peuvent également modifier le coefficient d'émission d'électrons secondaires qui joue un rôle très important dans la physique des DBD comme nous l'avons mentionné précédemment.

Enfin, il est raisonnable de penser que ces deux phénomènes agissent en synergie pour amplifier l'inhomogénéité des couches via des réactions chimiques en surface impliquant les espèces en phase gazeuse. En effet, d'après ce que nous venons de dire, les espèces de la phase gazeuse varient selon le temps de résidence et l'état de la surface du matériau complexe varie d'un point à un autre de manière à modifier les caractéristiques de la décharge. Il est donc nécessaire de développer des méthodes de diagnostic résolues spatialement.

## **1.4 Objectifs**

Dans ce contexte, au cours de ce travail nous mettrons en place des méthodes de diagnostic nous permettant de résoudre spatialement les caractéristiques de la décharge afin de déterminer l'inhomogénéité de la décharge et des couches minces déposées. Notre objectif est d'améliorer la compréhension des propriétés de la physico-chimie de la décharge de Townsend à la pression atmosphérique, notamment via les espèces responsables du transport d'énergie comme les électrons, les métastables d'azote et l'oxygène atomique.

## CHAPITRE 2 – DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET METHODES DE CARACTERISATION

Dans cette partie, nous présenterons le dispositif expérimental ainsi que les différents outils de caractérisation utilisés.

### 2.1 Description du dispositif expérimental

La figure 2-1 représente un schéma global du dispositif expérimental. Il se divise en quatre parties principales que nous présenterons de façon successive par la suite:

- l'enceinte et la cellule de décharge
- le système d'injection et de pompage du gaz
- le système d'alimentation électrique
- les instruments de mesures

#### 2.1.1 Enceinte et cellule de décharge

Le réacteur est une enceinte cylindrique en acier inoxydable qui comporte plusieurs passages étanches permettant d'assurer les connexions avec le système d'injection et de pompage du gaz ainsi qu'avec l'alimentation électrique. L'accès à l'intérieur de l'enceinte se fait par ouverture complète du couvercle supérieur. La cellule de décharge présente à l'intérieur de l'enceinte est constituée de deux plaques diélectriques de forme circulaire placées en vis à vis. Les diélectriques utilisés sont des alumines ( $Al_2O_3$ ) dont la pureté s'élève à 96% et dont la permittivité relative et l'épaisseur sont respectivement de 9,6 et  $630 \mu m$ . Le choix de l'alumine a été motivé par sa bonne tenue diélectrique et la facilité avec laquelle les électrodes peuvent être réalisées.

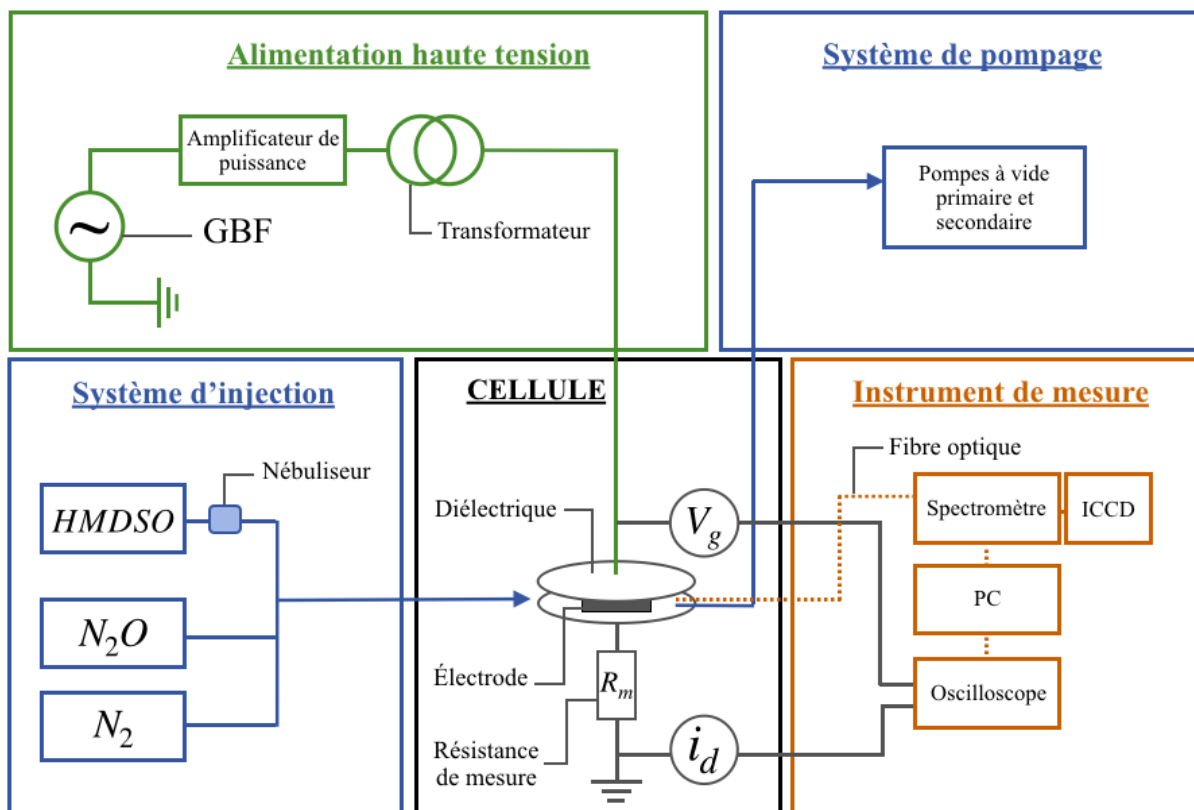


Figure 2-1: Schéma global du dispositif expérimental

Les électrodes sont réalisées par sérigraphie à base d'un mélange Argent-Palladium au centre de la plaque d'alumine. La surface des électrodes est de  $9 \text{ cm}^2$ , l'électrode supérieure est un carré de 3 cm de côté tandis que l'électrode inférieure est fractionnée en trois parties (voir section 2-II-a.). Afin d'assurer une parfaite adhésion à la couche conductrice, l'ensemble alumine-peinture est recuit à  $900^\circ \text{ C}$  pendant dix minutes. Un schéma de la cellule de décharge est représenté à la figure 2-2. L'électrode supérieure est reliée à la haute tension grâce à un système muni d'une rotule métallique dont le rôle est d'assurer le contact avec la haute tension et d'assurer un parfait parallélisme entre les deux électrodes. L'électrode inférieure est quant à elle connectée à la masse. L'ensemble des connexions électriques est réalisé par soudure à froid. La distance inter-diélectriques est fixée à 1 mm par la hauteur des cales disposées de part et d'autre de la zone décharge. Les cales sont en quartz puisque ce matériau n'absorbe pas dans l'ultraviolet et permet ainsi des mesures optiques des émissions lumineuses de la décharge sur



une plus grande plage de longueur d'onde. De plus, ces cales permettent également de guider le flux de gaz de façon longitudinale dans l'espace inter-diélectriques.

### 2.1.2 Système de pompage et d'injection du gaz

Le contrôle de l'atmosphère gazeuse est assuré grâce à l'enceinte fermée. Ceci permet un dégazage de l'enceinte grâce à une pompe mécanique à vide primaire et une pompe turbomoléculaire à vide secondaire avant l'introduction des gaz souhaités afin de diminuer la quantité d'impuretés dans l'enceinte. Le système de contrôle relié à l'enceinte réside en un réseau de vannes, de débitmètres et de pompes comme représenté à la figure 2-1. Pendant l'ensemble des prises de mesure, la pression dans l'enceinte est maintenue constante à 1 atm grâce à un système de régulation de pression.

Tous les gaz utilisés durant la maîtrise proviennent de la société Air Liquide. Le gaz vecteur utilisé est du diazote Alpagaz 1 ( $N_2$ ) ( $H_2O < 3ppm$ ,  $O_2 < 2ppm$ ,  $C_nH_m < 0,5ppm$ ), le gaz oxydant qui est ajouté au mélange gazeux dans le but d'obtenir des dépôts inorganiques est du protoxyde d'azote ( $N_2O$ ) ( $H_2O < 20ppm$ ,  $CO < 4ppm$ ,  $C_nH_m < 6ppm$ ). Pour réaliser les dépôts, le précurseur choisi est l'héxaméthylidisiloxane (HMDSO) ( $SiO_2C_6H_{18}$ ) en raison de sa faible toxicité et de son faible coût par rapport à d'autres composés contenant du silicium tel que le silane ( $SiH_4$ ). À la pression atmosphérique et à température ambiante, l'HMDSO est sous état liquide, sa température d'ébullition dans ces conditions est de 99° C. Le débit total de gaz injecté pour renouveler le gaz dans la zone décharge est typiquement de l'ordre du litre par minute ce qui donne lieu à des vitesses de gaz de l'ordre de la centaine de cm/s pour les conditions opératoires étudiées. La proportion de gaz réactif (HMDSO,  $N_2O$ ) par rapport au gaz porteur ( $N_2$ ) étant très faible dans le mélange (exprimé en ppm), les flux de gaz réactifs seront toujours négligés puisqu'ils modifient très peu la vitesse globale. Le précurseur de dépôt (HMDSO) est injecté dans la cellule de décharge grâce à un système composé d'une seringue et d'une buse reliée au gaz vecteur afin de l'introduire dans le réacteur sous forme de micro gouttelettes (principe de nébulisation) [35].

### 2.1.3 Système d'alimentation électrique

L'alimentation électrique est constituée d'un générateur basse fréquence Agilent qui fournit le signal de référence à la fréquence souhaitée (3 kHz dans notre cas). Ce signal est ensuite amplifié au moyen d'un amplificateur audio de la société Crest Audio dont la sortie est appliquée au primaire d'un transformateur. La cellule de décharge est quant à elle connectée au secondaire du transformateur ce qui permet d'alimenter la cellule dans la plage de tension désirée (dizaine de kV dans notre cas). La tension appliquée est mesurée par une sonde haute tension Tektronix P6015A dont la sortie est connectée à un oscilloscope numérique. Le courant est quant à lui mesuré à l'aide d'une résistance de mesure en série avec la cellule de décharge.

## 2.2 Outils de caractérisation

Dans cette partie sont présentés les méthodes et outils qui nous ont permis de caractériser la phase gaz du mélange plasmagène.

### 2.2.1 Caractérisation électrique

#### a. Électrode fractionnée

Afin de pouvoir étudier l'homogénéité de la décharge de Townsend, il est nécessaire que nos méthodes de diagnostic possèdent une résolution spatiale. Ainsi, pour obtenir des mesures locales des caractéristiques électriques (courant de décharge  $I_d$ , tension gaz  $V_g$ ), l'électrode portée à la masse a été fractionnée perpendiculairement au sens du flux de gaz en trois zones identiques. Ces trois zones sont définies comme suit sur la figure 2-2-a, et seront appelées au cours de ce mémoire « Entrée, Milieu et Sortie » faisant référence à l'entrée, au milieu et à la sortie de la décharge dans le sens du flux de gaz.

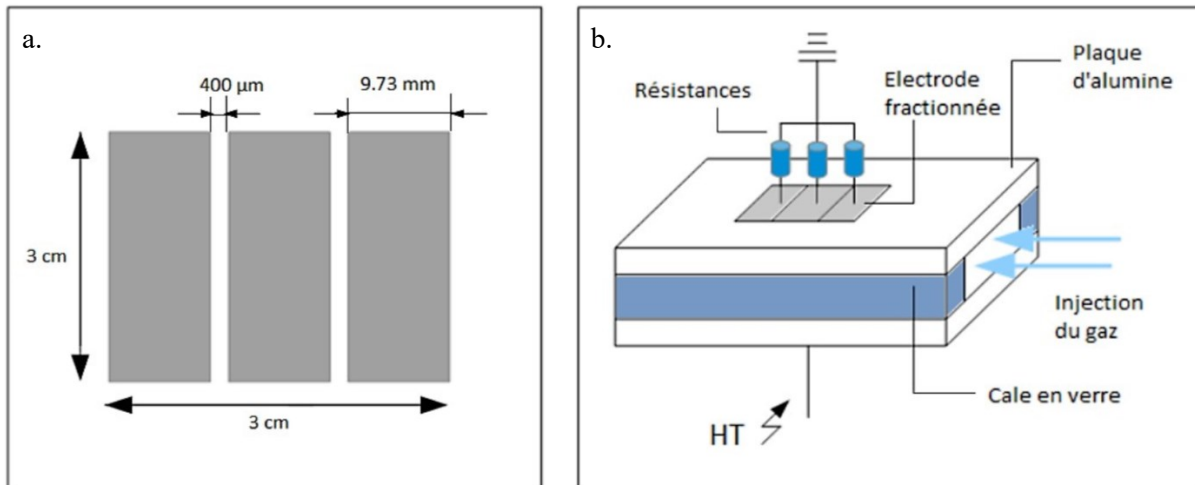


Figure 2-2: a. Schéma de l'électrode fractionnée et b. cellule de décharge

Cette électrode a été réalisée en utilisant la plateforme 3DPHI (Toulouse) par sérigraphie après avoir réalisé un masque par découpe laser. Cette méthode nous a permis de réaliser des électrodes de 9,73 mm de largeur espacées de 400  $\mu\text{m}$ . L'écartement entre les électrodes a été choisi pour être le plus faible possible afin de limiter le plus possible la perturbation de la décharge par la fragmentation de l'électrode.

La première étape a consisté à vérifier que le fractionnement de l'électrode de masse n'a pas d'influence sur le comportement de la décharge. Une simulation du potentiel électrique réalisé sous COMSOL [36] a montré qu'il n'y a pas de modification des lignes du potentiel. En effet l'écartement entre les différentes zones est suffisamment faible et le diélectrique est suffisamment épais pour ne pas avoir de grandes variations spatiales du potentiel et ainsi ne pas engendrer d'effet de pointe du champ électrique.

#### b. Circuit électrique équivalent à la cellule de décharge

L'étude des propriétés électriques peut nous donner des renseignements précieux sur le fonctionnement de la décharge, à condition de pouvoir déterminer la tension réellement appliquée au gaz et le courant traversant la décharge. Dans le cas d'une DBD, ces grandeurs ne

sont pas directement mesurables et doivent être déterminées à partir d'un schéma électrique équivalent de la cellule de décharge. Pour réaliser le circuit équivalent, nous allons différencier les cas sans ou avec décharge puisque le comportement électrique de la cellule n'est pas le même et ne sera donc pas représentée par les mêmes éléments de circuit.

- Circuit équivalent sans décharge

On rappelle que le réacteur est composé de manière simplifiée de deux électrodes recouvertes chacune par un diélectrique solide et espacées d'une certaine distance (1 mm) pour permettre la décharge. Chaque diélectrique équivaut à un condensateur de même que le gaz, en effet en l'absence de décharge ce dernier est isolant. Le circuit équivalent de cette portion est représenté à la figure 10.  $C_{d1,2}, C_g$  représentent respectivement les capacités équivalentes des diélectriques du haut et du bas et du gaz.

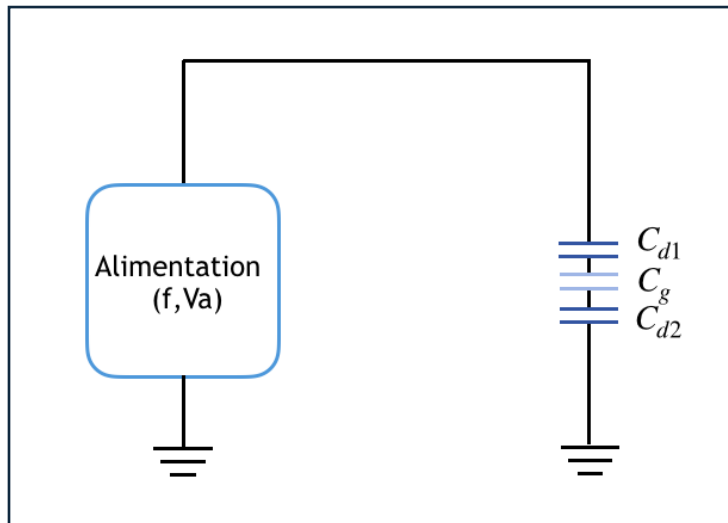


Figure 2-3: Circuit équivalent de la cellule sans décharge

On détermine alors la capacité équivalente du réacteur  $C_R$  de façon théorique comme suit:

$$\frac{1}{C_R} = \frac{1}{C_{d1}} + \frac{1}{C_g} + \frac{1}{C_{d2}} \quad (\text{E2.1})$$

Où chacune des valeurs de condensateur est définie par:

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{d} \quad (\text{E2.2})$$

où  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide,  $\epsilon_r$  est la permittivité du matériau considéré (alumine ou diazote gazeux),  $S$  la surface d'une électrode et  $d$  est l'épaisseur du matériau considéré (alumine ou diazote gazeux).

Sachant que le circuit électrique est soumis à des imperfections notamment via des défauts de connexion ou d'isolement, il est commun d'ajouter des éléments parasites au circuit équivalent. Dans ce travail, nous avons considéré ces éléments parasites sous la forme d'une capacité placée en parallèle avec la cellule de décharge de sorte que la capacité totale équivalente correspond à la somme des capacités du réacteur et parasite. La capacité totale équivalente  $C_T$  du circuit a été déterminée lorsque la décharge est éteinte puis nous avons retranché à cette valeur la capacité du réacteur  $C_R$  tel que:

$$C_p = C_T - C_R \quad (\text{E2.3})$$

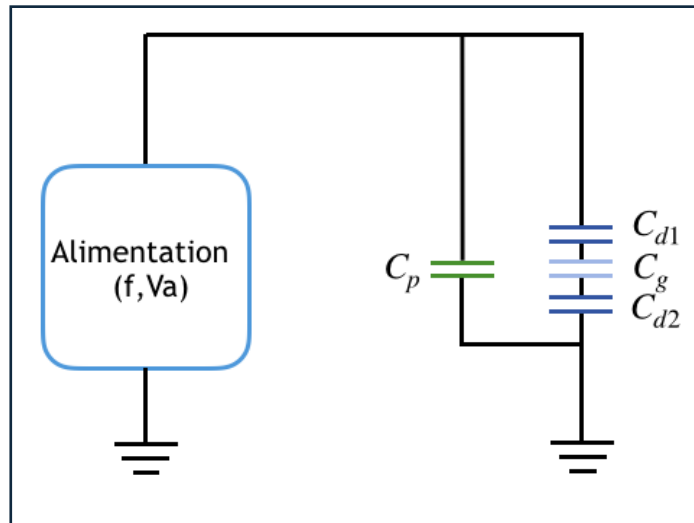


Figure 2-4: Circuit équivalent de la cellule sans décharge en tenant compte de la composante parasite

Les valeurs de  $C_{d1,2}, C_g, C_p$  sont répertoriées dans le tableau 2-1. Il est à noter que puisque l'électrode est fractionnée en trois parties (entrée, milieu et sortie de décharge), la composante parasite doit être déterminée pour chacune des trois zones. En revanche, les valeurs de  $C_{d1,2}, C_g$  sont constantes quelque soit la zone considérée puisqu'elles sont fonction de paramètres indépendants de la position ( $d, \epsilon_r, \epsilon_0, S$ ).

Tableau 2-1: Valeurs des capacités du circuit équivalent selon la zone définie par l'électrode fractionnée

	$C_{d1,2}(pF)$	$C_g(pF)$	$C_p(pF)$
Entrée	19,69	2,58	1,10
Milieu	19,69	2,58	0,51
Sortie	19,69	2,58	1,46

- Circuit équivalent avec décharge

Lorsque la décharge est initiée, le gaz devient partiellement conducteur. On symbolise cet état de la décharge par une résistance  $R_g$  en parallèle de la capacité  $C_g$ . Or, la conductivité du gaz dépend notamment de la densité des porteurs de charges et de leurs températures, la valeur de la résistance est donc fonction des caractéristiques instantanées de la décharge. De ce fait, la résistance représentant la décharge est une résistance variable. Le circuit électrique équivalent de la décharge au complet (avec ou sans décharge) est représenté à la figure 2-5.

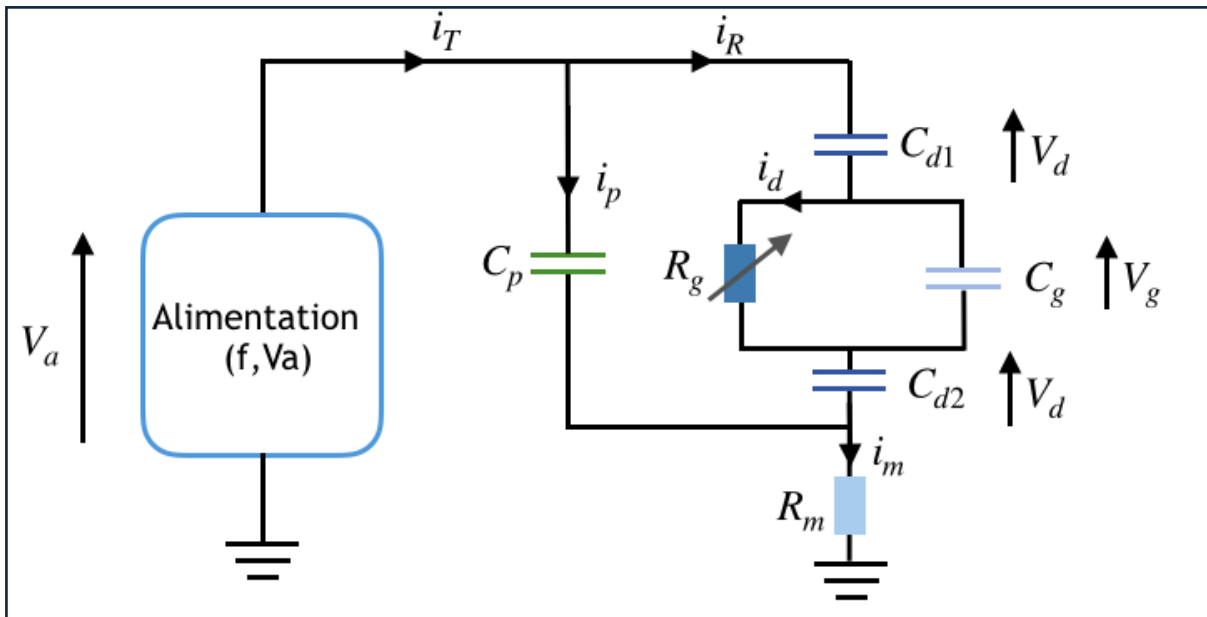


Figure 2-5: Circuit équivalent global de la décharge

c. Détermination des propriétés électriques à partir du circuit équivalent

Le circuit équivalent nous permet de voir que la tension appliquée  $V_a$  n'est pas celle de la tension gaz  $V_g$  et que le courant mesuré  $I_m$  n'est pas celui de la décharge  $I_d$ , ce qui justifie l'utilisation d'un circuit équivalent afin d'étudier les caractéristiques réelles de la décharge. Grâce aux lois régissant la valeur des tensions et des courants au sein d'un circuit électrique, il nous est possible de déterminer  $V_g$  et  $I_d$ . En effet, grâce à la loi des mailles, on peut écrire:

$$V_a = 2V_d + V_g \quad (\text{E2.4})$$

Sachant que dans un condensateur  $V = \frac{q}{C}$  et que  $i = \frac{dq}{dt}$  ( $V$  est la tension appliquée aux bornes d'un condensateur,  $q$  la charge),  $V_d$  et  $V_g$  s'expriment alors comme suivent :

$$V_d = \frac{\int (i_m - i_p) dt}{C_d} \quad (\text{E2.5})$$

$$V_g = \frac{\int (i_m - i_p - i_d) dt}{C_g} \quad (\text{E2.6})$$

Ainsi, en insérant les équations (E2.5) et (E2.6) dans (E2.4), cette dernière devient :

$$\frac{dV_a}{dt} = 2 \frac{i_m - i_p}{C_d} + \frac{i_m - i_p - i_d}{C_g} \quad (\text{E2.7})$$

Il s'en suit l'équation (E2.8), où l'on remarque que le courant mesuré  $i_m$  (soit le courant total) se divise en deux parties, une partie capacitive de la forme  $C \frac{dV}{dt}$  et une partie correspondant au courant de décharge proportionnel à  $i_d$ .

$$i_m = (C_R + C_p) \frac{dV_a}{dt} + \frac{C_d}{2C_g + C_d} i_d \quad (\text{E2.8})$$

Avec  $C_R$  définit comme suit:

$$C_R = \frac{C_d C_g}{2C_g + C_d} \quad (\text{E2.9})$$

Il s'en suit que le courant de décharge s'exprime selon (E2.10)

$$i_d = \frac{2C_g + C_d}{C_d} [i_m - (C_R + C_p) \frac{dV_a}{dt}] \quad (\text{E2.10})$$

D'après la loi des mailles, la tension au gaz  $V_g$  est égale à la tension appliquée  $V_a$  à laquelle on retranche la tension appliquée aux deux diélectriques  $2V_d$ , où  $V_d$  est définit par:

$$V_d = \frac{1}{C_d} \int i_R dt = \frac{1}{C_d} (\int i_m dt - \int i_p dt) \quad (\text{E2.11})$$

Il s'en suit que la tension au gaz  $V_g$  est définie par l'équation (E2.12)

$$V_g = V_a - \left( \frac{1}{2C_g + C_d} \int i_d dt + \frac{C_g}{2C_g + C_d} V_a \right) \quad (\text{E2.12})$$



Connaissant la tension gaz  $V_g$  et le courant de décharge  $i_d$  il est alors possible de déterminer la puissance moyenne  $\bar{P}$ , et la puissance instantanée  $P(t)$  telles que:

$$\bar{P} = \frac{1}{T} \int_t^{t+T} i_d(t) V_g(t) dt \quad (\text{E2.13})$$

$$P(t) = i_d(t) V_g(t) \quad (\text{E2.14})$$

## 2.2.2 Caractérisation par spectroscopie d'émission optique

### a. Méthode d'acquisition

La spectroscopie d'émission optique constitue un moyen de diagnostic des plasmas. En effet, ces derniers émettent un rayonnement caractéristique en fonction de leurs constituants à savoir atomes, molécules, ions, et espèces métastables [37]. Le rayonnement émis par la décharge est observé à travers un hublot en quartz situé en face de la décharge. Afin d'analyser localement la lumière émise par la décharge, un collimateur de 11,5 mm de diamètre et de 17,5 mm de longueur a été placé au bout d'une fibre optique. Cette dernière est placée en regard de la décharge grâce à un support à translation micrométrique afin de pouvoir réaliser des mesures résolues spatialement. Un schéma du dispositif optique est représenté à la figure 2-6.

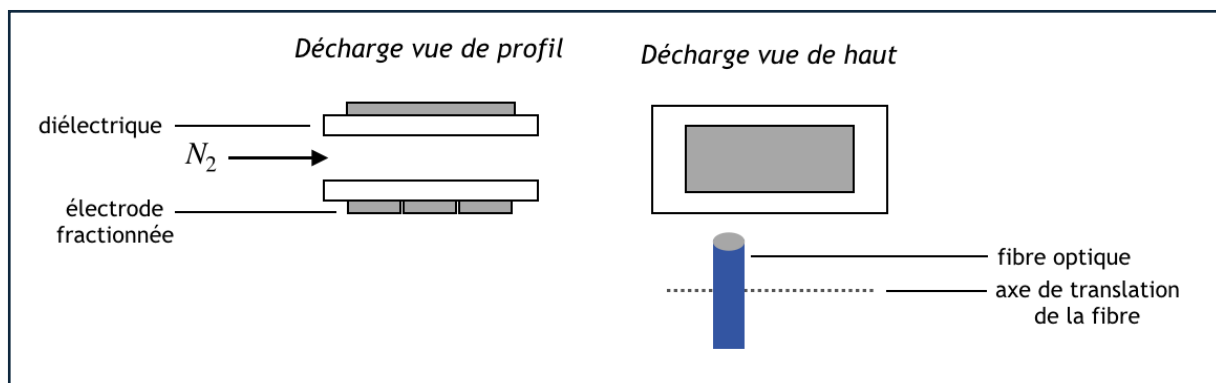


Figure 2-6: Schéma du dispositif optique

Cette fibre permet de diriger l'émission lumineuse de la décharge jusqu'à la fente d'un monochromateur dans lequel la lumière est dispersée par un réseau de diffraction avant d'être détectée par une caméra matricielle intensifiée ICCD PI-MAX 3 de la société Princeton Instruments. Plusieurs réseaux de diffraction sont disponibles (300, 1200 et 2400 traits par mm). Le détecteur ICCD permet d'avoir des mesures synchronisées avec le signal d'alimentation électrique de la DBD et donc de faire des mesures résolues temporellement.

Les mesures effectuées sont traitées et enregistrées sur l'ordinateur sous le logiciel WinSpec. Deux modes de mesures peuvent être utilisés comme représentés à la figure 2-7.

- Mode répétitif: permet de faire l'acquisition toujours au même instant du cycle de la tension appliquée et d'accumuler plusieurs acquisitions à un même instant (figure 2-7-a).
- Mode séquentiel: permet d'effectuer un balayage temporel par rapport au signal de référence et ainsi obtenir plusieurs spectres en fonction du temps tout en pouvant cumuler plusieurs acquisitions au même instant si nécessaire (figure 2-7-b).

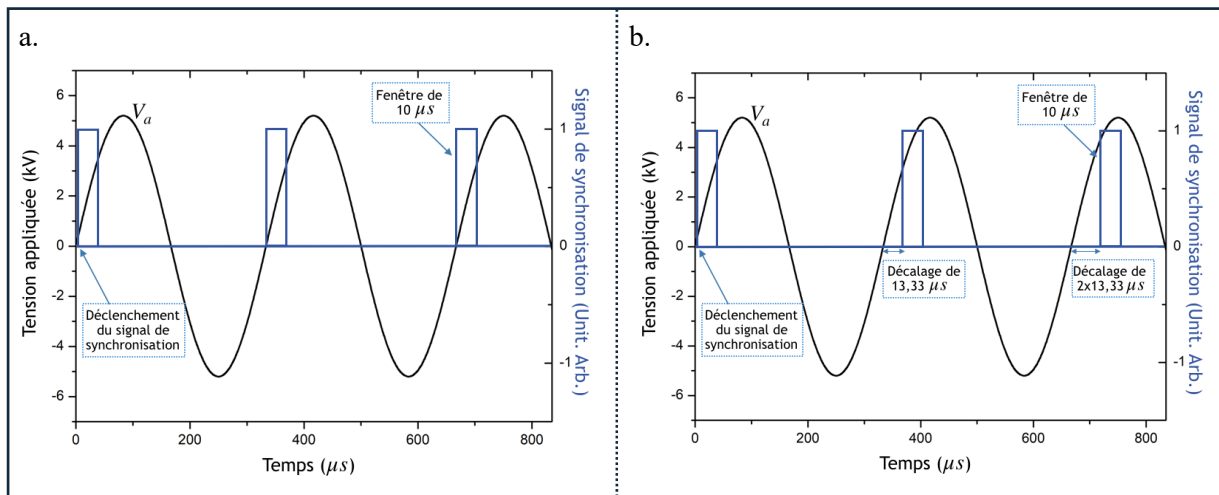


Figure 2-7: Schéma du principe de la synchronisation de la caméra en mode a. répétitif b. séquentiel

Pour ces deux modes il est nécessaire de fixer la durée de la fenêtre de synchronisation qui représente la durée d'acquisition du signal. Cette durée doit être suffisamment faible devant la période de la tension appliquée afin d'accéder à la résolution temporelle, mais doit être suffisamment élevée afin d'optimiser le rapport signal sur bruit.

### b. Spectre et identification de raies et de bandes

Dans cette partie nous présenterons un exemple typique du spectre d'émission optique obtenu lors d'une décharge de Townsend (DBD dans  $N_2$  à la pression atmosphérique en régime homogène). Puis, nous nous présenterons les systèmes d'émission qui sont d'intérêt dans notre étude ainsi que les différents mécanismes de gain de ces niveaux émetteurs.

Plusieurs systèmes moléculaires peuvent être observés à la figure 2-8, notamment les bandes du Second Système Positif de l'azote (SPS) entre 300 et 500 nm, la bande  $O(^1S)N_2$  à 557,7 nm, les bandes du premier système positif de l'azote entre 620 et 800 nm et celles du système Herman Infra Rouge de l'azote (HIR) entre 700 et 860 nm [38]. On remarquera que ces deux derniers systèmes sont convolués avec le deuxième ordre des bandes du second positif.

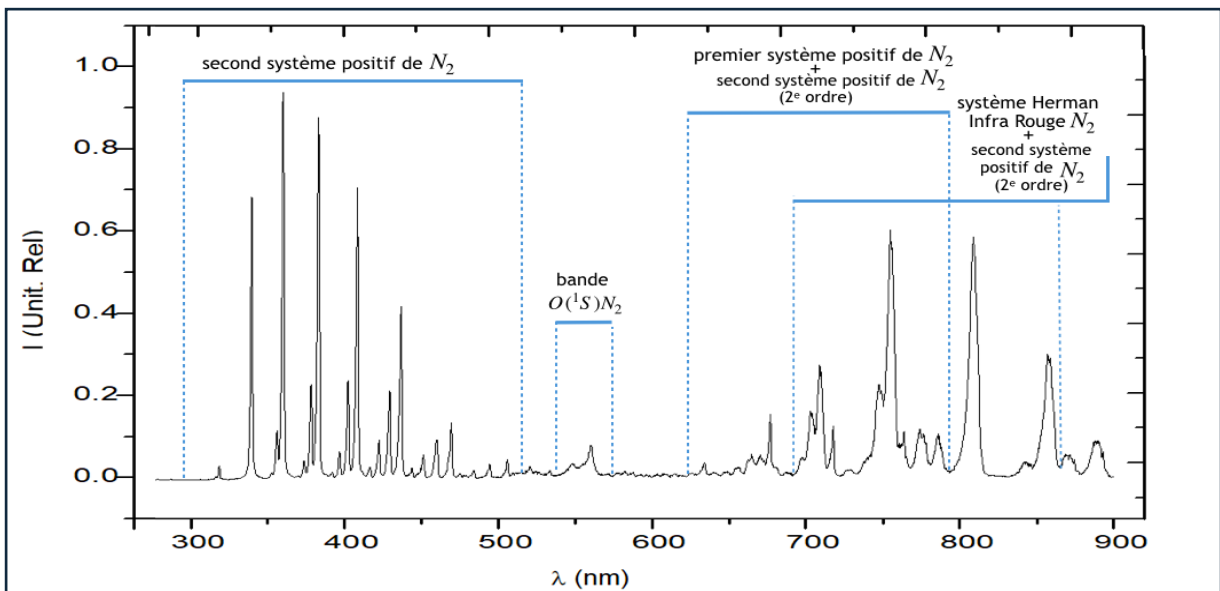


Figure 2-8: Spectre de bandes dans une DBD homogène en  $N_2$  [38]

Dans ce qui suit, nous aborderons plus en détail les systèmes d'intérêt de ce mémoire, voir figure 2-9. Nous discuterons successivement du SPS, de l'HIR et de la bande  $O(^1S)N_2$  notamment des mécanismes de gain des niveaux émetteurs.

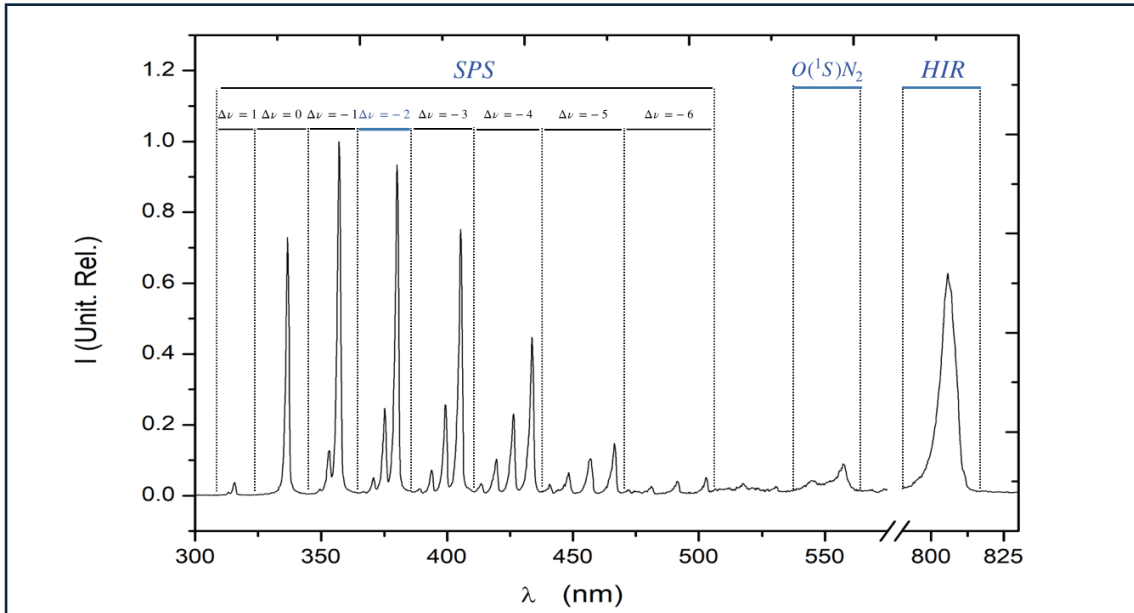


Figure 2-9: Spectre de bandes dans une DBD homogène en  $N_2$ , systèmes d'intérêt [38]

- SPS

La transition radiative associée au Second Système Positif de l'azote est la suivante:

$$N_2(C^3, \nu') \rightarrow \frac{hc}{\lambda_{SPS}} + N_2(B^3, \nu'') \quad (R2.1)$$

Où  $\nu'$  et  $\nu''$  sont respectivement les niveaux vibrationnels du niveau d'énergie supérieure et inférieure, et  $\lambda_{SPS}$  est la longueur d'onde de la transition radiative, fonction de la différence d'énergie entre les deux niveaux. Sur la figure 2-9 on peut observer plusieurs bandes d'émission pour différentes valeurs de  $\Delta\nu$ .

La bande qui est de notre intérêt est celle pour laquelle  $\Delta\nu = -2$ , c'est à dire l'ensemble des transitions radiatives qui suivent:

$$\bullet N_2(C^3, 0) \rightarrow \frac{hc}{\lambda_0} + N_2(B^3, 2) \text{ où } \lambda_0 = 380,4nm \quad (R2.2)$$

$$\bullet N_2(C^3, 1) \rightarrow \frac{hc}{\lambda_1} + N_2(B^3, 3) \text{ où } \lambda_1 = 375,4nm \quad (R2.3)$$

$$\bullet N_2(C^3, 2) \rightarrow \frac{hc}{\lambda_2} + N_2(B^3, 4) \text{ où } \lambda_2 = 370,4nm \quad (R2.4)$$

$$\bullet N_2(C^3, 3) \rightarrow \frac{hc}{\lambda_3} + N_2(B^3, 5) \text{ où } \lambda_3 = 367,1nm \quad (R2.5)$$

À partir des mesures spectroscopiques résolues dans le temps, on peut montrer, comme on le verra par la suite que l'évolution temporelle de l'intensité des différentes bandes du SPS suit l'évolution du courant de décharge. De ce fait, nous pouvons considérer que le niveau  $N_2(C^3)$  est essentiellement peuplé par impact électronique sur l'état fondamental via la réaction:



Ainsi, cette émission nous permettra d'obtenir des informations sur l'évolution de la population d'électrons (densité, température).

- HIR

La transition radiative associée au système Herman Infra Rouge est la suivante:

$$N_2(C^5, v') \rightarrow \frac{hc}{\lambda_{HIR}} + N_2(A^5, v'') \quad (R2.7)$$

Où  $v'$  et  $v''$  sont respectivement les niveaux vibrationnels du niveau d'énergie supérieure et inférieure, et  $\lambda_{HIR}$  est la longueur d'onde de la transition radiative, fonction de la différence d'énergie entre les deux niveaux.

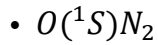
Plusieurs bandes existent au sein du système HIR, comme par exemple la bande à  $\lambda = 854,9nm$  pour  $v' = 0, v'' = 1$ . Cependant, comme présenté sur la figure 2-8, ce système existe sur la même plage que le deuxième ordre du SPS. Afin de pouvoir minimiser cet effet et

mesurer un signal essentiellement relatif à l'HIR, nous avons choisi la bande la plus intense du système HIR à savoir celle à  $\lambda = 805,7nm$  pour  $\nu' = 0, \nu'' = 0$  [38]. De plus, cette bande se trouve être assez éloignée des bandes du deuxième ordre du SPS, les plus proches sont à  $\lambda = 799,6nm (= 2 * 399,8nm)$  et  $\lambda = 811,8nm (= 2 * 405,9nm)$ .

On suppose que l'état émetteur  $N_2(C^5, \nu' = 0)$  est peuplé par réaction de Pooling entre deux atomes métastables de l'azote via la réaction [39]:



Ainsi cette émission nous permettra d'obtenir des informations sur l'évolution de la population de métastables.



La transition radiative associée à la bande  $O(^1S)N_2$  est la suivante:



Où  $\lambda_{N_2O} = 557,7nm$  est la longueur d'onde de la transition radiative, fonction de la différence d'énergie entre les deux niveaux  $O(^1S)N_2$  et  $O(^1D)$ .

On suppose que l'état émissif  $O(^1S)N_2$  est peuplé par le mécanisme suivant ces deux étapes [40] :



Ainsi l'émission de la bande  $O(^1S)N_2$  nous permettra d'obtenir des informations sur l'évolution de la population d'oxygène atomique excité  $O(^3P)$  connaissant l'évolution de la population de métastables d'azote  $N_2(A)$ .

## CHAPITRE 3 - ANALYSE NUMÉRIQUE DE LA DÉCHARGE DE TOWNSEND

Grâce à l'utilisation des électrodes fractionnées il nous est possible d'obtenir les caractéristiques électriques ( $V_g$ ,  $I_d$ ) de la décharge. Ces caractéristiques nous renseignent notamment sur l'évolution temporelle des espèces chargées (ions, électrons).

En effet,

$$I_d = \int \vec{j} \cdot \vec{dS} \quad (\text{E3.1})$$

avec  $J$  vecteur densité de courant,  $S$  surface de l'électrode.

Si on considère la densité de courant uniforme sur la surface définie par l'électrode dans la décharge de Townsend, le courant de décharge  $I_d$  est alors défini par l'équation :

$$I_d = (n_e q_e v_e + n_i q_i v_i) S \quad (\text{E3.2})$$

avec  $n_{e,i}$  densité électronique et ionique,  $q_{e,i}$  charge des électrons et des ions,  $v_{e,i}$  vitesse électronique et ionique.

Dans un plasma, puisqu'il y a neutralité macroscopique, la densité de charges négatives est égale à la densité de charges positives,  $n_e = n_i$ . Ainsi le courant de décharge est proportionnel à la fois à la densité électronique et à la densité ionique.  $I_d \propto n_e, n_i$

Cependant, dans une décharge de Townsend, les particules créées (ions, électrons) sont perdues par dérive ( $\mu$ ) et diffusion vers les parois ( $D$ ).

$$\text{Pour un ion : } D_i = \frac{kT_i}{M_i v_{i-n}} \text{ et } \mu_i = \frac{|e|}{M_i v_{i-n}} \quad (\text{E3.3,4})$$

$$\text{Pour un électron : } D_e = \frac{kT_e}{m_e v_{e-n}} \text{ et } \mu_e = \frac{|e|}{m_e v_{e-n}} \quad (\text{E3.5,6})$$

avec  $D_{i,e}$  le coefficient de diffusion pour les ions et les électrons,  $T_{i,e}$  la température ionique et électronique,  $M_i, m_e$  les masses d'un ion et d'un électron,  $e$  la charge élémentaire,  $\nu_{i-n,e-n}$  la fréquence de collision ion-neutre, et électron-neutre. Ces coefficients sont définis de sorte que la vitesse d'une particule  $\alpha$ ,  $v_\alpha$  soit déterminée par l'équation suivante :

$$\vec{v}_\alpha = \mu_\alpha \vec{E} - D_\alpha \frac{\vec{\nabla} n_\alpha}{n_\alpha} \quad (\text{E3.7})$$

où  $\vec{E}$  est le champ électrique et  $n_\alpha$  est la densité de particules  $\alpha$ .

Puisque  $m_e \nu_{e-n} \ll M_i \nu_{i-n}$ , on a  $D_e, \mu_e \gg D_i, \mu_i$  et ainsi la fuite des électrons est plus rapide que celle des ions, et donc la densité ionique est supérieure à la densité électronique.

Par conséquent le courant de décharge n'est pas directement proportionnel à la densité électronique ou ionique.

Afin d'étudier la contribution ionique et électronique au courant de décharge nous allons examiner la dépendance entre le courant de décharge et la densité électronique via un code numérique fluide 1D de la décharge développé par C. Khamphan et P. Segur au Laplace [11].

Une première partie sera consacrée à la description du code, puis les résultats obtenus seront comparés aux résultats expérimentaux afin de vérifier l'accord éventuel avec le modèle dans la décharge de Townsend d'azote. Il est important de noter que le code ne tient pas compte de la chimie du gaz et n'est donc pas applicable en présence de  $N_2O$  et/ou de HMDSO. Ainsi, nous pourrions étudier la dépendance densité électronique/courant de décharge dans nos conditions de fréquence et de tension appliquée.

### 3.1 Description du code numérique

Le modèle numérique utilisé est basé sur la résolution des équations de continuité pour chaque espèce (électrons, ions et états excités) couplée à l'équation de Poisson en une dimension puisque la décharge est considérée comme étant radialement homogène. Ce modèle nous donne la variation temporelle des densités de particules et du champ électrique, mais aussi des caractéristiques électriques comme le courant de décharge et la tension au gaz. Dans



la description cinétique, les ions positifs de l'azote  $N^+, N_2^+, N_3^+, N_4^+$ , l'état métastable de plus basse énergie  $N_2(A)$  et l'état excité  $N_2(C)$  sont pris en compte. Les taux de réactions relatifs aux réactions d'ionisation et d'excitation directes ont été calculées à partir de la solution numérique de l'équation de Boltzmann à l'état stationnaire. Puisque, par hypothèse, les espèces chargées sont en équilibre avec le champ électrique, les taux de réactions calculés sont fonction du champ électrique réduit  $E/N$ , où  $N$  est la densité de gaz porteur  $N_2$ . Les coefficients de mobilité et de diffusion pour les électrons ont été déterminés à partir de la solution numérique de l'équation de Boltzmann. La mobilité des différents ions provient de la littérature [41]. Les coefficients de diffusion ont été obtenus par la relation d'Einstein pour les ions et proviennent de la littérature [42] pour les espèces métastables. La photoémission à la cathode n'a pas été prise en compte puisque dans les décharges de Townsend, peu de photons UV sont émis par les états radiatifs d'azote. Le coefficient d'émission secondaire est considéré constant et égal à 0,01 pour les ions et à 0,5 pour les espèces métastables. Les paramètres qui peuvent être modifiés en entrée du code sont la fréquence et la tension appliquée, la permittivité et l'épaisseur des diélectriques, la distance inter-électrodes et la surface des électrodes.

### 3.2 Exemple de résultats, comparaison avec l'expérience

Afin de pouvoir utiliser les résultats obtenus du code, nous devons les comparer aux mesures expérimentales et ainsi s'assurer du bon accord entre ces deux. C'est ce que présente la figure 3-1. La tension appliquée, la tension gaz et le courant de décharge calculés et mesurés  $y$  sont comparés pour une fréquence  $f = 3kHz$ , et une tension appliquée  $V_a = 12kV_{cc}$ . Les caractéristiques des diélectriques utilisés, à savoir la permittivité relative  $\epsilon_r$  et l'épaisseur  $d$  ainsi que la surface des électrodes sont celles décrites au chapitre 2.

On trouve un excellent accord entre le modèle et l'expérience ce qui témoigne de la fiabilité du code.

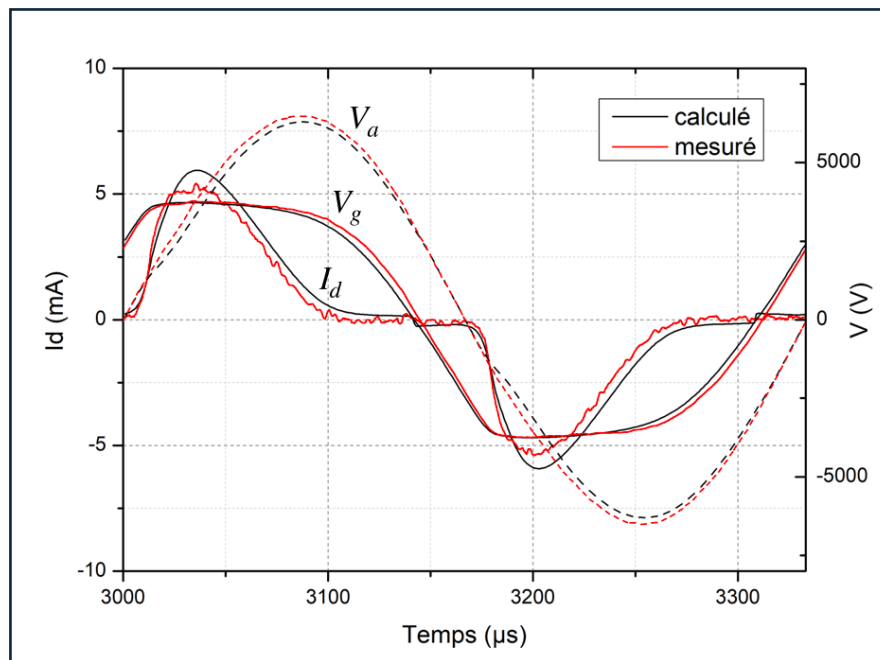


Figure 3-1: Comparaison entre le courant de décharge  $I_d$ , la tension gaz  $V_g$  et la tension appliquée  $V_a$  calculés et mesurés

### 3.3 Dépendance entre courant de décharge et densité électronique

Notre objectif dans cette partie est de valider l'hypothèse suivante : le courant de décharge est proportionnel à la densité électronique.

Hors décharge, le courant étant presque nul, nous allons nous employer à définir la période pour laquelle la décharge est allumée. Une des particularités de la décharge de Townsend réside en une croissance exponentielle du courant de décharge lors du claquage et en un plateau de la tension gaz lorsque la décharge est allumée. Ainsi nous allons définir la période durant laquelle la décharge est allumée graphiquement comme montré à la figure 3-2. Le début de la décharge correspond à l'instant où le courant commence à croître de façon exponentielle. La fin de la décharge correspond à l'instant où la tension au gaz cesse d'être à son plateau. Sur cette période, nous allons déterminer la dépendance entre courant de décharge et densité électronique.

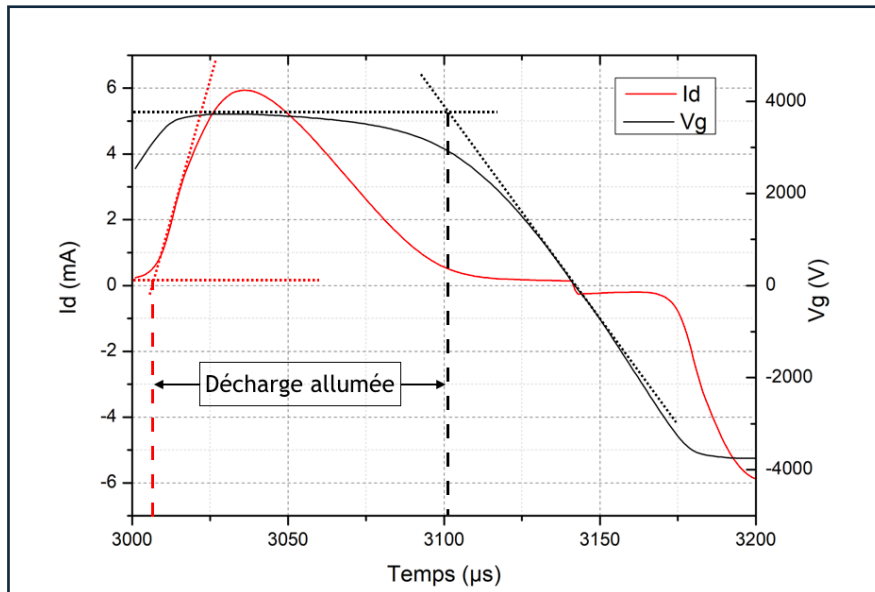


Figure 3-2: Détermination de la période « allumée » grâce aux caractéristiques du courant de décharge et de la tension gaz d'une décharge de Townsend

$$I_d = (n_e q_e v_e + n_i q_i v_i) S = I_e + I_i \quad (E3.8)$$

avec  $I_e$  et  $I_i$  respectivement courant électronique et ionique.

Si notre hypothèse est vraie, soit que  $I_d$  est proportionnel à la densité électronique alors:

$$I_d \propto n_e q_e v_e \text{ et donc } I_e/I_d = K \text{ avec } K \text{ constante et ce rapport est indépendant de } n_e.$$

Durant la période « décharge allumée », nous traçons le rapport  $I_e/I_d$  en fonction de  $n_e$ . C'est ce que représente à la figure 3-3-a. Nous observons graphiquement trois régimes notés « 1, 2, 3 », pour lesquels la dépendance entre le courant et la tension sont différentes. Chacun de ces régimes est associé à une portion du courant de décharge et de tension gaz figure 3-3-b. Chacun de ces régimes est associé à différentes phases de la décharge. En 1, nous observons la croissance exponentielle du courant de décharge et de la tension gaz, en 2 le courant de

décharge présente son maximum et la tension gaz forme un plateau. En 3, la tension gaz chute tout comme le courant et la décharge s'éteint.

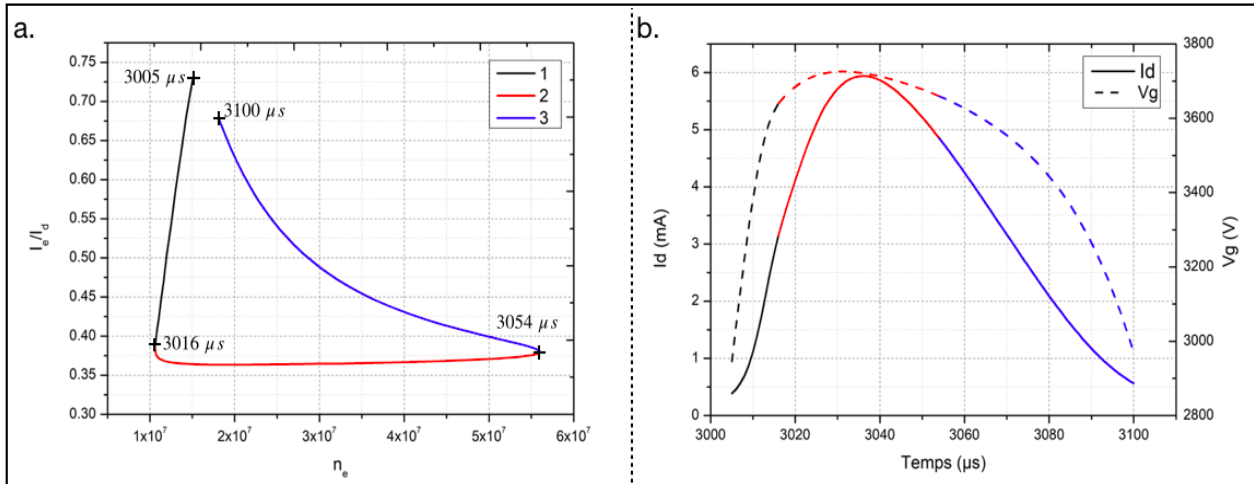


Figure 3-3:  $I_e/I_d$  a. en fonction de  $n_e$  b. courant de décharge/tension gaz correspondants b.

Le seul régime qui vérifie la condition  $I_e/I_d = K$  et qui ainsi valide l'hypothèse «  $I_d$  est proportionnel à la contribution électronique » est le régime 2. Lorsque le courant de décharge est à son maximum et que la tension gaz forme un plateau nous pouvons donc supposer que :

$I_d \propto I_e$ . Nous aurons recours à cette hypothèse au chapitre suivant.

## CHAPITRE 4 - ÉTUDE FONDAMENTALE DE LA DÉCHARGE DE TOWNSEND

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus ainsi que leur analyse. Le but de ce chapitre est d'identifier les acteurs participant aux mécanismes de modification de la décharge selon le flux de gaz. Des diagnostics électriques et spectroscopiques à résolution spatiale effectués le long du flux de gaz sont utilisés pour obtenir des informations sur la physique gouvernant les décharges à barrière diélectrique en régime de Townsend dans l'azote à la pression atmosphérique.

Dans un premier temps nous présenterons un proceeding soumis dans le cadre de la session poster de l'ISPC (Juin 2019) concernant la mesure de température électronique selon la position dans la décharge et sur les mécanismes d'excitation et de désexcitation du SPS de l'azote. Puis, nous nous intéresserons au phénomène d'hysteresis dans les DBD d'azote et nous mettrons en évidence la nécessité d'une bonne connaissance de la valeur des capacités du circuit équivalent de la DBD sur la détermination des caractéristiques électriques. Plus particulièrement dans une dernière partie, nous présenterons un article en phase finale de préparation où nous proposerons une méthode pour estimer les effets d'étalement (voir section 4.2) de la décharge sur la détermination des capacités du circuit équivalent afin d'améliorer les diagnostics électriques dans les décharges de Townsend.

La contribution de l'auteur est la suivante : prise des mesures, présentation et analyse des résultats, rédaction du premier jet de l'article et corrections.

## **4.1 (Proceeding) Spatially-resolved electrical and optical study of Townsend Dielectric Barrier Discharges in nitrogen at atmospheric pressure**

N. De Mejanes, J. Profili, N. Naudé, L. Stafford

### **Abstract**

Current-voltage characteristics and time-resolved optical emission spectroscopy measurements are performed along the gas flow lines in a Townsend Dielectric Barrier Discharge in nitrogen at atmospheric pressure. A detailed analysis of the excitation and de-excitation kinetics of emitting  $N_2(C)$  states is also provided.

### **4.1.1 Introduction**

Dielectric barrier discharges (DBDs) are extensively used as a way to provide the non-equilibrium plasmas required by many applications. In particular, DBDs represent very attractive tools for plasma-enhanced chemical vapour deposition (PECVD) of functional, nanostructured coatings on heat-sensitive materials and nanomaterials, including polymers derived from the wood biomass [41].

Depending on the gas nature, and the electrical conditions, DBDs can be filamentary or homogeneous [42]. The filamentary regime is obtained through a streamer-type breakdown while the homogeneous regime is obtained with a Townsend breakdown. Since the filaments are randomly distributed in time and space, filamentary discharges often present little interest for uniform surface treatment over large area substrates [43]. For such applications, homogenous discharges seem more promising. However, in presence of reactive species used for PECVD, the homogenous regime often fails to provide truly homogeneous coatings. Indeed, depending on the position along the gas flow line, significant variations of the deposition rate as well as the physical and chemical properties of plasma-deposited coatings can be observed [43]. While some of these features could be « smooth » through substrate displacement during

plasma deposition, some of these variations obviously remains during static plasma deposition experiments.

In this study, spatially-resolved electrical and spectroscopic diagnostics performed along the gas flow lines are used to provide insights into the underlying physics and chemistry driving Townsend Dielectric Barrier Discharges in nitrogen at atmospheric pressure.

#### **4.1.2 Experimental set-up and diagnosis**

The experimental setup used in this work has already been described in a previous publication [1]. The DBD is kept in an enclosed vessel in order to control the atmosphere. Prior to each experiment, the reactor is pumped down to  $10^{-3}$  mbar, before being filled with a given gas at atmospheric pressure. The DBD is ignited between two flat, squared, plane-to-plane electrodes made of metalized paint deposited on thick alumina plates. The gas gap is set to 1 mm. In order to renew the atmosphere, a gas flow is injected from one side of the discharge, and the pressure inside the vessel is maintained constant.

The power supply provides a low frequency sinusoidal voltage signal (3 kHz) to a linear power amplifier whose output is applied to the primary winding of a transformer. The discharge cell is connected to the secondary winding of the transformer. The voltage applied to the electrodes is measured by a high voltage probe (Tektronix P6015A). The discharge current and the gas voltage are deduced from these electrical measurements from an electrical equivalent circuit described by Naudé *et al.* [44]. The measured and calculated discharge current quantifies the processes happening over the entire electrode surface. However, the current density is not necessarily the same at any point on the surface because of the gas flow circulation. In order to measure the variation of the current as a function of the position along the gas flow lines, the ground electrode is replaced by an electrode divided into 3 disconnected strips (see Fig. 4-1) linked to the entrance, middle and exit of the Townsend discharge. Each band is connected to a  $330 \Omega$  shunt resistor and the voltage across the 3 shunt resistors is acquired simultaneously to gather the current. In this case, the same method as used in [44] is applied for each strip, considering each zone as independent. The splitting of the ground electrode does not perturb neither the discharge homogeneity, nor the total discharge current.

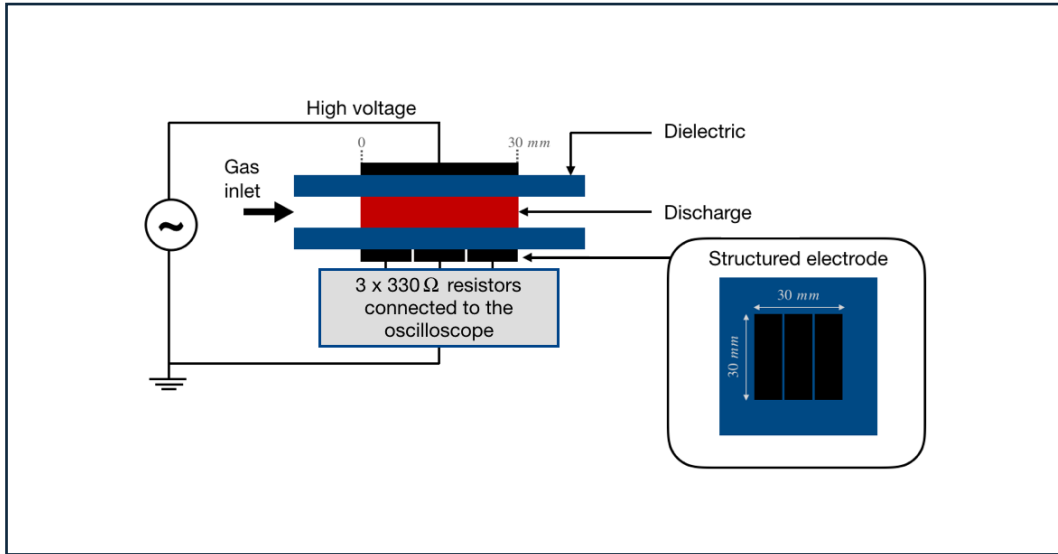


Fig. 4-1. Schematics of the discharge cell proving spatially-resolved measurements using a structured electrode

Spatially-resolved electrical diagnostics are combined to optical emission spectroscopy measurements realized using an optical fiber moving along the gas flow lines. The signal is provided to a high-resolution monochromator (Acton SP-2500) equipped with an intensified charge-coupled device (Princeton Instruments PI-MAX3 ICCD). The optical setup is synchronized with the power supply voltage. A typical spectrum of the Townsend discharge at atmospheric pressure is presented in Fig. 4-2. Distinct emission systems are depicted : the second positive system (SPS) of  $N_2$ , the  $O(1S)N_2$  band and the Herman Infra Red (HIR) system of  $N_2$ .



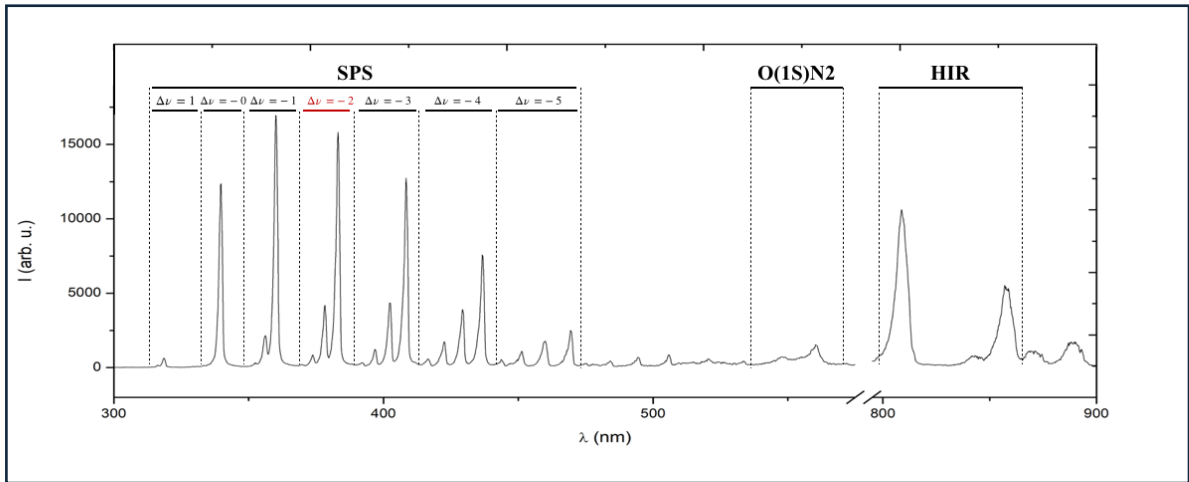


Fig 4-2 Typical spectrum, main emission systems

#### 4.1.3 Results and discussion

Current-voltage characteristics for a complete period of the applied voltage are presented in Fig. 4-3. The discharge current ( $I_d$ ) and the voltage applied to the gas ( $V_g$ ) are presented for each of the zones defined by the fractional electrode. The voltage applied to the electrodes ( $V_a$ ) is also presented. A homogeneous Townsend discharge is characterized by the presence of a single current peak of low amplitude (a few  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) and long duration (a few tens of  $\mu\text{s}$ ), as seen in Fig. 4-3. When the voltage applied to the gas reaches the breakdown voltage, a significant rise of  $I_d$  is observed and the gas voltage reaches a plateau. However, the discharge current never really reaches zero between t

wo cycles of the applied voltage; a feature ascribed to the so-called memory effect in DBDs [33]. The use of fractional electrodes further reveals that the current-voltage characteristics differ over the entire discharge zone. More precisely, the discharge first ignites at the exit and then appears at the entrance of the reactor. This can be deduced from the earlier rise at the exit of both the discharge current and the gas voltage for the same value of the applied voltage. As described in previous publications [33], such phenomena can be explained by a change in the memory effect due to a change in the number of the so-called « weak-field

electrons » during the rise of the gas voltage. To date, two mechanisms are believed to be responsible for such memory effect: secondary electron emission by the impact of metastable  $N_2(A)$  on the charged dielectrics and the associative ionization of  $NO^+$  through collisions between  $N(^2P)$  and  $O(^3P)$ . In presence of oxygenated species, the first mechanism vanishes rapidly due to significant quenching of  $N_2(A)$ . On the other hand, as detailed elsewhere, the quenching of  $N_2(A)$  by nitrogen and oxygen species can promote the formation of  $N(^2P)$  and  $O(^3P)$  [33]. In such conditions, associative recombination reactions in the discharge volume becomes the dominant source of seed electrons.

Thus, the fact that the discharge first initiates at the exit suggests that the population of  $N_2(A)$  is lower (and therefore the memory effect is lower) at the entrance than at the discharge exit. This aspect was confirmed by a rise of the emission intensity of the HIR system along the gas flow lines [32]. Indeed, over the range of experimental conditions investigated, this system is mostly populated by gas phase association of  $N_2(A)$  such that the emission intensity scales with the square of the  $N_2(A)$  population.

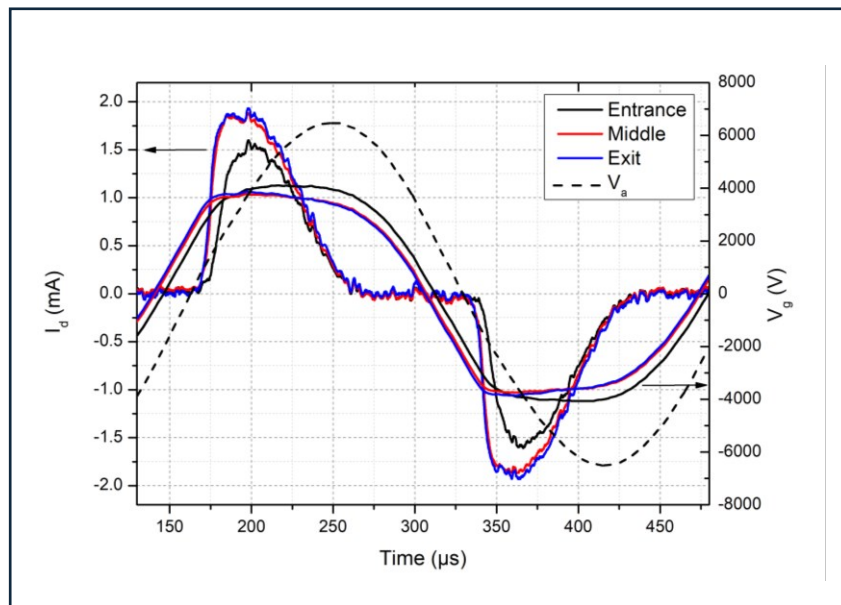


Figure. 4-3. Electrical characteristics of the discharge as a function of time and position

Spatially-resolved electrical measurements were compared to those provided by optical emission spectroscopy, in particular the SPS system (showed on Fig. 2) linked to the radiative de-excitation of  $N_2(C)$  towards  $N_2(B)$  (equation 1). For the  $\Delta v = -2$  sequence corresponding to Einstein coefficient  $A_{vv'}$ , this radiative decay can be expressed as



The time-resolved evolution of the bandhead emission intensity at 380.4 nm ( $\Delta v = 0 - 2$ ) is presented in Fig. 4-4. As a reference,  $I_d$  values (straight line) are also shown. The different emissions are normalized to their maximum.

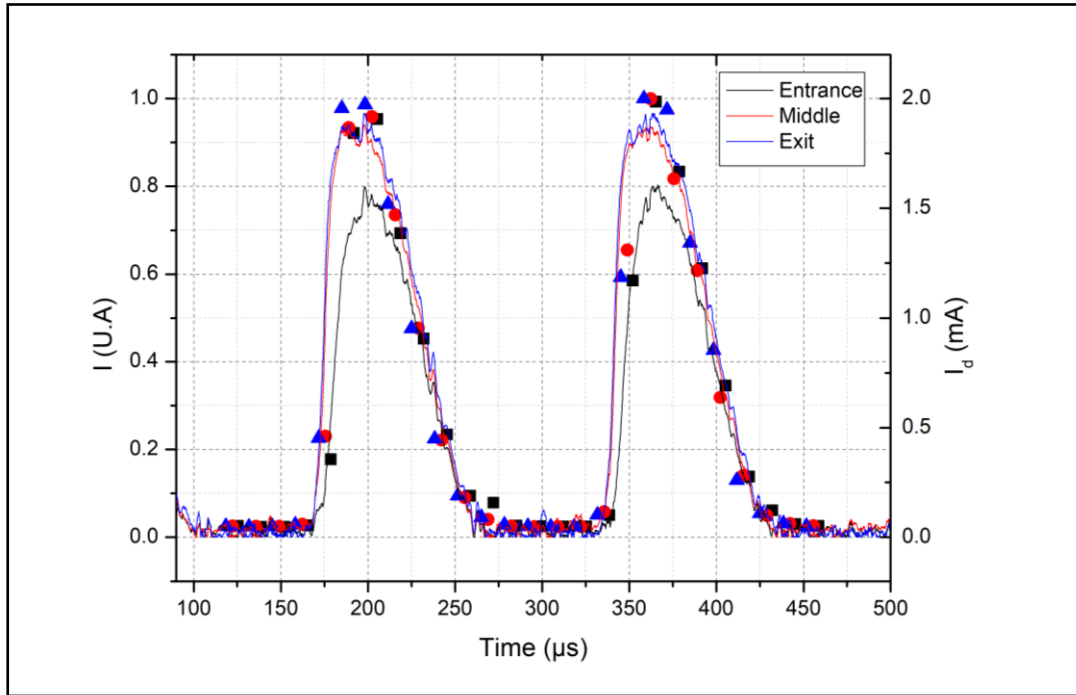


Fig. 4-4 Time-resolved bandhead emission intensity (normalized units) at 380.4 nm. The discharge current (straight line) is also shown for comparison

As can be seen in Fig. 4-4, SPS measurements present the same time evolution than the discharge current: this suggests that the emitting  $N_2(C)$  states are mainly created by electron impact on  $N_2(X)$  according to :



with the corresponding reaction rate  $k_v(T_e)$ . In such case, the SPS emission intensity ( $I_{SPS}$ ) can be written as

$$I_v \propto k_v(T_e)n_e n_{N_2} . \quad (3)$$

From Equation 3, assuming that  $I_d$  is proportional to the electron density ( $n_e$ ), the  $I_{SPS} / I_d$  ratio becomes linked to the reaction rate and thus to the electron temperature ( $T_e$ ) (assuming Maxwellian electron energy distribution function). This  $I_{SPS} / I_d$  ratio is presented in Fig. 4-5 for all data points with the discharge on (when  $I_d$  is significantly above zero). It can be seen that the  $I_{SPS} / I_d$  ratio is constant during the discharge-on time, with a comparable value for all positions along the gas flow lines. This suggests comparable  $T_e$  values over the whole range of experimental conditions investigated.

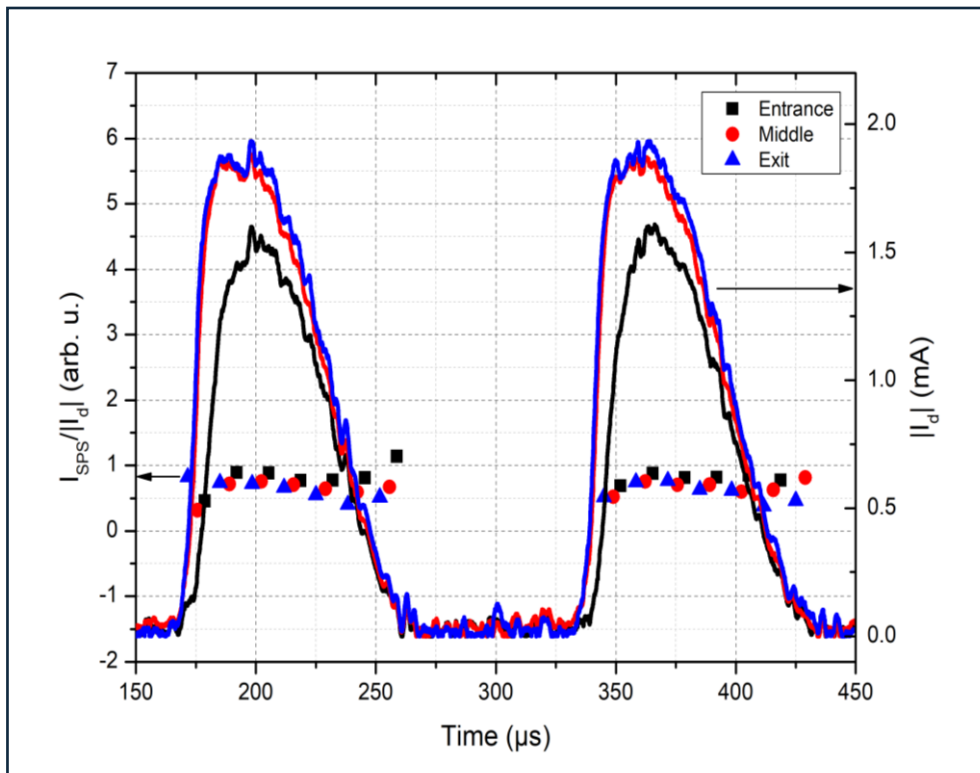


Fig. 4-5.  $I_{SPS}/I_d$  as function of position and time. Absolute values of  $I_d$  are also shown for comparison

The populations of other emitting  $N_2(C)$  states from the  $\Delta\nu = -2$  sequence were also examined. In the context of Equation (3), bandhead emission intensity ratios (after correction of their optical efficiency) can be expressed as

$$\frac{I_\nu}{I_\omega} \propto \frac{k_\nu(T_e)n_e n_{N_2}}{k_\omega(T_e)n_e n_{N_2}} \propto \frac{k_\nu(T_e)}{k_\omega(T_e)} \quad (4)$$

This ratio is presented in Fig. 4-6 for two vibrational numbers,  $\nu = 1, \omega = 0$ , of the emitting  $N_2(C)$  states from the  $\Delta\nu = -2$  sequence.

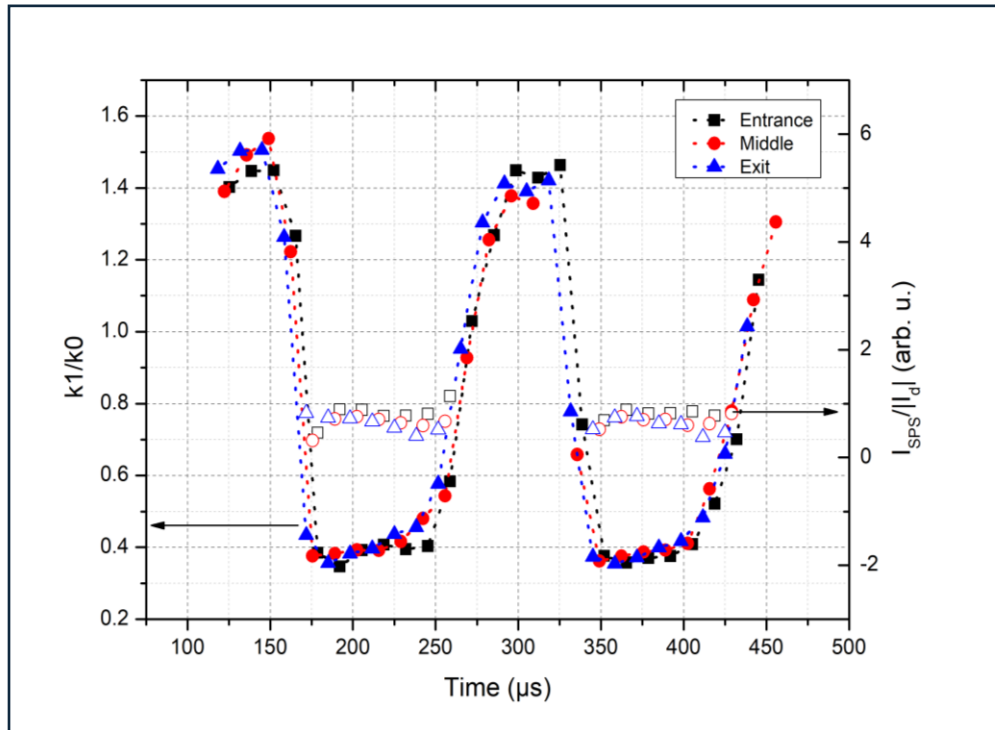


Fig. 4- 6. Rate constant ratios for  $\nu = 1, \omega = 0$  and  $I_{SPS}/I_d$  as function of position and time.

In the discharge-on period, this ratio seems fairly constant, with comparable values for all positions along the gas flow lines. From Equation (4), this indicates comparable electron-impact excitation rate constant ratios, and thus similar values of the electron temperature.

However, this ratio significantly rises during the off-time period, with a fairly constant value between two subsequent cycles of the applied voltage. As presented in Fig. 4-7, this rise is even more prominent for other ratios of the  $\Delta\nu = -2$  sequence.

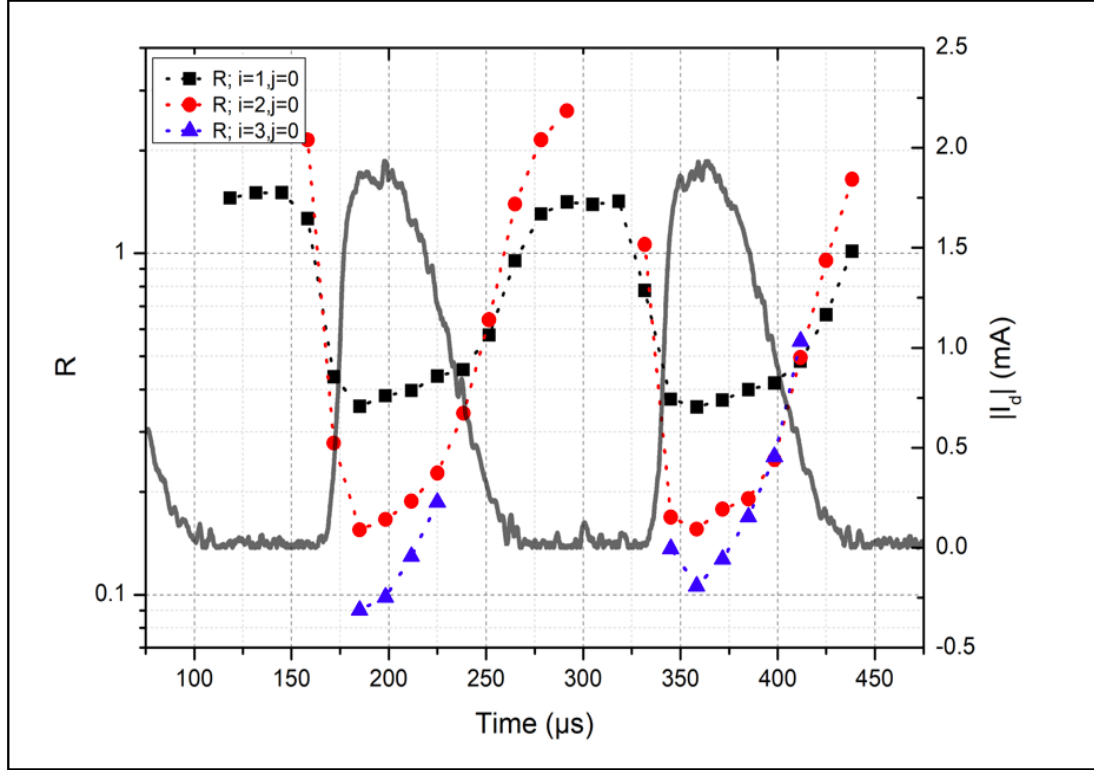


Fig. 4-7. Emission intensity ratios (after correction of their optical efficiency) for different bands of the  $\Delta\nu = -2$  sequence. Absolute values of  $I_d$  are also shown.

This result was analyzed in more details considering that the emitting  $N_2(C)$  states can also be populated through Penning excitation involving  $N_2(A)$  states



This mechanism is characterized by the reaction rate  $k'_\nu$ . In this framework, the bandhead emission intensity ratio from two vibrational numbers  $(\nu, \omega)$  of the emitting  $N_2(C)$  states from the  $\Delta\nu = -2$  sequence (after correction of their optical efficiency) can be written as

$$R \propto \frac{k_{\nu} n_e n_{N_2} + k'_{\nu} n_{N_2(A)}^2}{k_{\omega} n_e n_{N_2} + k'_{\omega} n_{N_2(A)}^2} \quad (6)$$

Therefore, in line with Equation (6), this ratio is expected to differ between the on- and off-discharge periods. In the on-discharge time, i.e. when the electron density is relatively important,  $R$  represents the ratio of the reaction rates for electron-impact excitation, and thus the electron temperature. On the other hand, in the off-discharge time, i.e. when the electron density significantly decreases,  $R$  provides the ratio of the reaction rates for Penning excitation (a constant for a given set of vibrational numbers  $(\nu, \omega)$ ).

From the results presented in Figs. 6 and 7, it is observed that the two mechanisms for population of emitting  $N_2(C)$  exist but in different proportions over time. From the energy diagram of  $N_2(C)$  presented in Fig. 4-8, one expects a more significant contribution of Penning excitation for high values of  $\nu$  due to the smaller energy variation between  $N_2(A)+N_2(A)$  and the emitting  $N_2(C, \nu)$  state. Therefore, for the same sequence  $\Delta\nu = -2$ , a more significant rise is expected for  $\nu = 2$  than for  $\nu = 1$ , as seen in the experiments (Fig. 7).

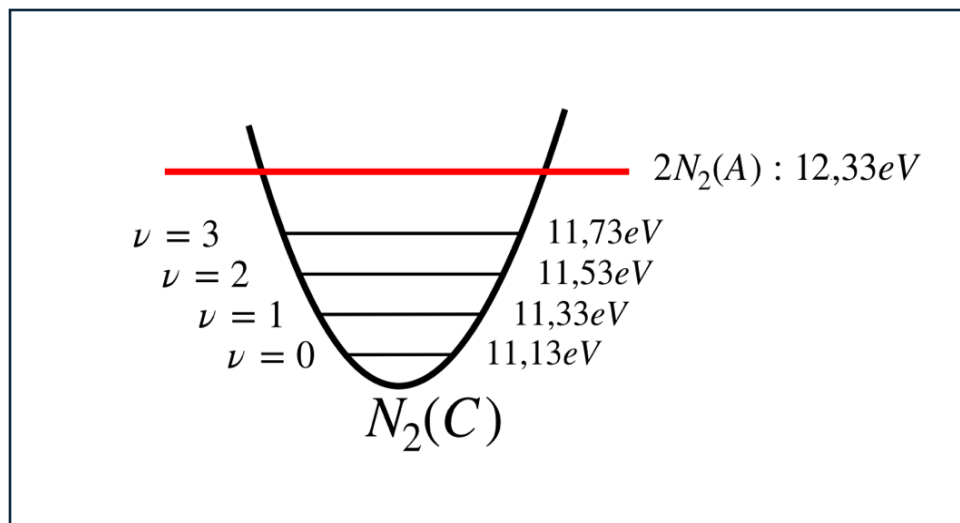


Fig. 4-8. Energy levels of emitting  $N_2(C)$  states.

#### 4.1.4 Conclusion

Spatially-resolved analysis of the current-voltage characteristics and time-resolved optical emission spectroscopy measurements are used to examine the physics and chemistry of Townsend Dielectric Barrier Discharge in nitrogen at atmospheric pressure. Significant variations of the breakdown voltage and discharge current were observed between the entrance and the exit of the plasma reactor due to the corresponding variations of the populations of seed electrons. This result was linked to a change in the memory effect due to variations of the populations of  $N_2(A)$  states along the gas flow lines. On the other hand, no significant changes in the electron temperature was deduced from detailed analysis of the emission of the second positive of  $N_2$ . For these levels, both electron-impact excitation and Penning excitation were found to play an important role in the excitation kinetics, with a more significant contribution of Penning ionization reactions for higher  $\nu$  values.

## 4.2 (Article) A refined analysis of current voltage characteristics in Townsend Dielectric Barrier Discharges in nitrogen at atmospheric pressure

N. De Mejanes, J. Profili, N. Naudé, L. Stafford

Dans le travail précédent les courants de décharge et tension gaz ont été déterminés à partir du courant et de la tension mesurée et du circuit équivalent où les valeurs de capacités renseignées, notamment la capacité diélectrique et gaz, ont été déterminées à partir de leur expression théorique qui s'exprime de la façon suivante:

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{d} \quad (E4.1)$$

Où,  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide,  $\epsilon_r$  est la permittivité relative du matériau considéré,  $d$  est l'épaisseur du diélectrique ou le gap gazeux et  $S$  la surface de la décharge. Dans les travaux concernant les diagnostics électriques des DBD, la surface considérée est constante et égale à la surface des électrodes quelque soit les paramètres opératoires appliqués. Cependant, du fait de



la présence des diélectriques, les lignes de champ électriques ne s'arrêtent pas de façon abrupte sur les bords des électrodes et en considérant que le gaz est affecté par la décharge qui n'est pas la même en tout point, la surface de décharge peut s'en trouver modifiée. Ainsi les valeurs de capacités équivalentes du gaz et des diélectriques varient selon la surface considérée.

Dans ce qui suit, nous présentons une méthode reposant sur les particularités de la décharge de Townsend afin de déterminer la surface de décharge selon la position le long du flux de gaz. Puis nous prendrons en compte ces résultats dans le calcul des capacités de gaz et diélectrique pour enfin avoir la meilleure estimation des caractéristiques électriques.

### **Abstract**

A refined method is proposed to analyze surface spreading phenomena along the gas flow lines in plane-to-plane Townsend Dielectric Barrier Discharges (TDBD) in nitrogen at atmospheric pressure. Current-voltage characteristics are recorded as a function of gas residence time using a recently-developed, fragmented-electrode system and the results are analyzed using an equivalent circuit model using dielectric, gas and parasitic capacitances as adjustable parameters. The results show that the capacitance values are directly correlated to the surface spreading of the TDBD, which in turn, influences the shape of the discharge current and gas voltage curves for each half-cycle of the applied voltage. This highlights the importance of a good determination of the effective discharge surface area and therefore of the capacitance values in electrical analysis of TDBD.

#### 4.2.1 Introduction

Dielectric barrier discharges (DBDs) are extensively used as a way to provide non-thermal plasmas at atmospheric pressure required by many applications specially in materials processing [5,47-52]. In particular, the DBDs represent very attractive perspectives as versatile and easily-implemented systems in industrial processes for in-line surface functionalization and deposition of (multi)functional coatings [43,53-54]. The non-thermal plasmas including DBDs, produce reactive species without an extensive heating of the gas. They can, hence, offer the

possibility to process heat-sensitive materials, including complex polymers derived from woody biomass [55-58].

Depending on the gas nature and the electrical excitation conditions, DBDs can operate in filamentary or homogeneous regimes [5,6,42]. The filamentary regime is obtained through a streamer-type breakdown while the homogeneous regime is achieved with a Townsend breakdown [7,59]. Since the filaments are randomly distributed in time and space, the filamentary discharges often present little interest for uniform surface treatment over large-area substrates [43,53]. For such applications, the homogeneous discharges seem more promising, especially for heat-sensitive materials [60]. However, in presence of reactive species used for surface functionalization or plasma deposition of (multi)functional coatings, the homogeneous regime can fail to provide truly homogeneous coatings over the whole substrate surface [43,53]. Indeed, depending on the position along the gas flow lines, significant variations of the deposition rate as well as of the physical and chemical properties of plasma-deposited coatings can be observed [61–63]. Furthermore, thanks to the use of a ground electrode segmented along the gas flow lines, it has already been shown that the current density is not constant over the whole discharge zone but increases from the entrance to the exit of the discharge even without the presence of reactive species [33]. While some of these plasma features could be “smoother” through substrate displacement during surface functionalization and plasma deposition, some others obviously persist during static plasma experiments.

A production source of seed electrons is needed for Townsend discharge to happen, especially when the applied electric field is weak. For instance, Massines et al. demonstrated that the presence of energetic long-lived metastable nitrogen species is required to ignite a homogeneous Townsend discharge in nitrogen at atmospheric pressure [7]. More precisely, these species induce secondary emissions and constantly produce electrons at low electric fields between two successive discharges [64,65]. Even in high-purity nitrogen, the metastable species can also be involved in seed electrons production by volume reactions (e.g. associative ionization reaction between  $N(^2P)$  and  $O(^3P)$ ), as demonstrated by Tyl et al.[33]. These phenomena are referred to as “memory effect”. More recently, the role of associative ionization

reactions in the memory effect of Townsend DBDs was further confirmed in  $N_2$  discharges with a small addition of  $O_2$  [66].

Electrical measurements are diagnostic techniques widely used for the study of homogeneous and filamentary DBDs since they are easy to set up [28–30]. They allow the calculation of the discharge power and provide information on the operating regime of the discharge (homogeneous or filamentary) [69]. The electrical behaviour of a discharge is typically defined by the discharge current,  $i_d$ , and the voltage applied to the gas,  $V_g$ . However, in the case of plane-to-plane DBD, these quantities are not directly measurable and must be calculated from the measured current flowing in the cell discharge,  $i_T$ , and the voltage applied to the discharge cell,  $V_a$ . Hence,  $i_d$  and  $V_g$  can be calculated from  $i_T$  and  $V_a$  via an equivalent circuit model that takes into account parasitic effects and potential drops across dielectrics,  $V_d$ , as shown in Figure 1 [70]. However, one can rely on such models only if all electrical components in the model are known with high precision, in particular the parasitic capacitance  $C_p$ , the dielectric capacitance  $C_d$ , the gas capacitance  $C_g$ , and the transformer series resistance  $R_s$ . While these components are typically determined by the current-voltage characteristics with the discharge off,  $C_d$  and  $C_p$  values can noticeably differ with the discharge on. For example, when the discharge becomes localized in time and space (filamentary regime), the effective discharge surface area can become much lower than the actual electrode size [68,70].

For homogeneous Townsend discharges, it is normally assumed that the discharge area is equal to the electrode size [44]. However, this assumption is not always valid due to electrode edge effects and gas transport phenomena [33,71]. Since the effective surface area of the discharge directly affects the value of  $C_g$  and  $C_d$  in plane-to-plane DBDs, one of the difficulties of the electrical diagnostics thus lies in the precise determination of these capacitance values for accurate determination of  $i_d$  and  $V_g$ . For instance, Pipa *et al.* demonstrated that the information about dielectric capacitance ( $C_d$ ) cannot be extracted from a single charge-voltage characteristic [45]. They, accordingly, proposed to determine the gas and dielectric capacitance values from Lissajous figures measured at several amplitudes of the applied voltage.

The current study has a two-fold objective: a) to determine the effective surface area of the discharge for DBD operating in a homogeneous Townsend regime, which has a direct impact

on gas and dielectric capacitances and b) to study the sensitivity of the capacitance values on the calculations of  $i_d$  and  $V_g$ . Their variations are further studied as a function of selected operating parameters, in particular the gas residence time and the power absorbed (and dissipated) by electrons in the Townsend discharge by varying the amplitude of the applied voltage.

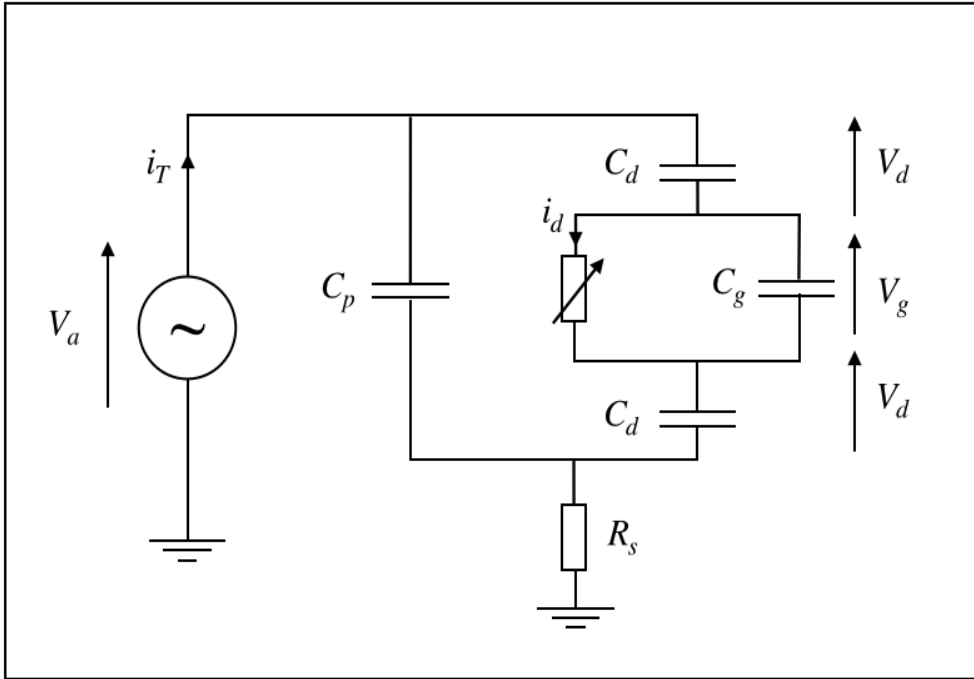


Figure 4-9. Equivalent circuit model of a homogeneous dielectric barrier discharge (see text for the definition of all variables. Adapted from [44,70].

#### 4.2.2 Experimental set-up and diagnosis

The experimental setup used in this work was already described elsewhere [1,36]. The DBD is housed in an enclosed chamber to control the atmosphere and the pressure. Prior to each experiment, the reactor is pumped down to  $10^{-3}$  mbar to reduce any risk of atmospheric contamination. The DBD is ignited between two flat, squared, plane-to-plane electrodes made of silver paint deposited on thick alumina plates. The electrode gap is set to 1 mm. In order to pressurize the chamber, a nitrogen flow (Alphagaz 1, Air Liquide) with a flow rate of 4 Standard Litres per Minute (SLM) is injected from one side of the discharge (laminar flow), and the

pressure inside the vessel is kept constant at atmospheric pressure with a pressure regulation system. The power supply provides a low-frequency sinusoidal voltage signal (3 kHz) to a linear power amplifier whose output is applied to the primary winding of a transformer. The discharge chamber is connected to the secondary winding of the transformer. The voltage applied to the electrodes is measured by a high-voltage probe (Tektronix P6015A). The discharge current and the gas voltage ( $i_d$  and  $V_g$ ) are deduced from the measured current and voltages ( $i_T$  and  $V_a$ ) using the equivalent circuit model presented in Figure 4-9 [44,70]. As previously stated, the measured current integrates the processes happening over the entire electrode surface. However, even for homogeneous discharges, the current density is not necessarily the same at any point on the surface along the gas flow lines. In order to measure the variation of the current as a function of the position in the discharge reactor, the conventional ground electrode is replaced by a segmented ground electrode divided into 3 disconnected strips (see Figure 4-10) linked to the entrance, middle and exit of the Townsend DBD. Each band is connected to a 330  $\Omega$  shunt resistor and the voltage across the 3 shunt resistors is acquired simultaneously using an oscilloscope. In this case, the same method as used in [33] is applied for each strip, considering each zone is independent of the others. It has already been shown that such division of the ground electrode does not interfere with either the discharge homogeneity or the total discharge current.

The equivalent circuit model, Figure 4-9, clearly shows that the applied voltage ( $V_a$ ) and measured current ( $i_T$ ) are not the same as the gas voltage ( $V_g$ ) and the discharge current ( $i_d$ ). Thanks to the Kirchoff's laws governing the value of voltages and currents within the equivalent electrical circuit [29,32], it is possible to determine  $V_g$  and  $i_d$ , as follow:

$$V_g = V_a - \left( \frac{1}{2C_g + C_d} \int i_d dt + \frac{C_g}{2C_g + C_d} V_a \right), \quad (1)$$

where  $V_a$  is the amplitude of the applied voltage and  $i_d$  is the discharge current defined as:

$$i_d = \frac{2C_g + C_d}{C_d} \left[ i_T - \left( \frac{C_g C_d}{2C_g + C_d} + C_p \right) \frac{dV_a}{dt} \right]. \quad (2)$$

The gas and dielectric capacitances are theoretically defined as:

$$C_{g,d} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{g,d}}{d_{g,d}} S, \quad (3)$$

where,  $\epsilon_0$ ,  $\epsilon_{g,d}$ ,  $d_{g,d}$ , and  $S$  are vacuum permittivity, relative permittivity of the gas or dielectric, thickness of the gas or dielectric, and the surface area of the segmented frames in the plane-to-plane configuration, respectively. In order to have a good estimation of  $V_g$ , it is therefore imperative to know  $C_g$  and  $C_d$  (and thus  $S$ ) with a very good precision.

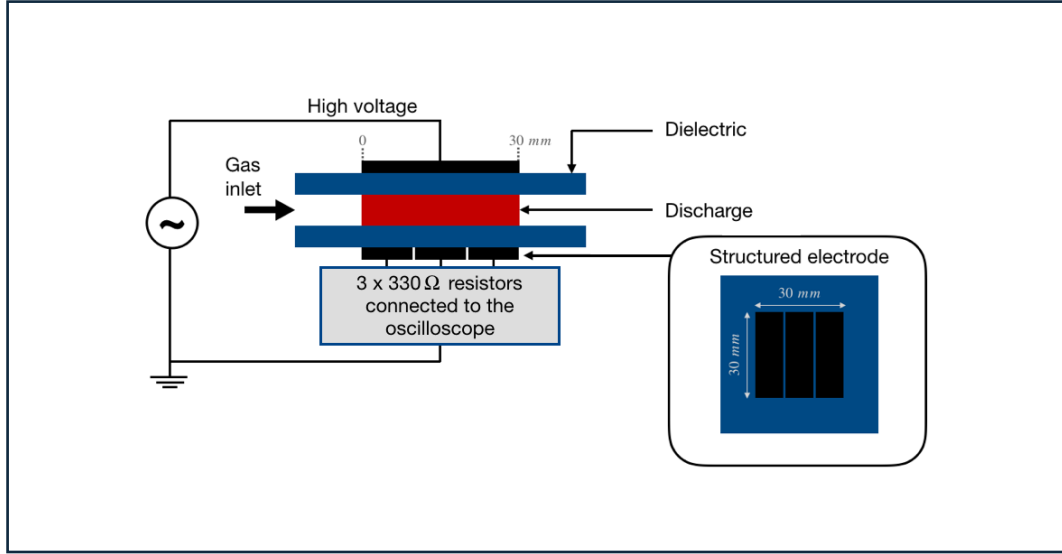


Figure 4-10. Schematics of the discharge cell proving spatially-resolved measurements using a structured electrode

### 4.2.3 Approach for electrical data analysis

During gas breakdown, the discharge current increases exponentially with the amplitude of the gas voltage until the voltage reaches a plateau, *i.e.* Townsend plateau. In this regime, the increase of the current does not lead to any change in the gas voltage. Therefore, the time derivative of  $V_g$  becomes zero. Thus, considering Equation (1), one can write the following equation:

$$\left. \frac{dV_g}{dt} \right|_{\text{plateau}} = \frac{dV_a}{dt} - \left( \frac{1}{2C_g + C_d} i_d + \frac{C_g}{2C_g + C_d} \frac{dV_a}{dt} \right) = 0. \quad (4)$$

From Equation (4), it can straightforwardly be deduced that at the gas voltage plateau:

$$\left. \frac{i_d}{dv_a/dt} \right|_{plateau} = C_g + C_d. \quad (5)$$

From Equations (3) and (5), S can be readily calculated from:

$$S = \frac{\left. \frac{i_d}{dv_a/dt} \right|_{plateau}}{\left( \frac{\epsilon_0}{d_g} \right) + \left( \frac{\epsilon_0 \epsilon_d}{d_d} \right)}. \quad (6)$$

Equation (6) can be used to determine the surface area of the discharge for a wide range of experimental conditions ensuring the homogeneous Townsend regime, even in the presence of reactive species used for surface functionalization or plasma deposition. In this regard, an iterative process based on the equivalent circuit equations (Equations (1) to (6)) and the measured current-voltage characteristics was developed and used. Here, the different electrical capacitances are used as adjustable parameters in the equivalent circuit model. The capacitances are denoted as  $C_d$  (the dielectric capacity),  $C_g$  (the gas capacity) and  $C_p$  (the parasitic capacity). Since a segmented ground electrode is used, the capacitance values must be determined separately for each zone, namely: entrance, middle and exit. Usually, the capacitance values,  $C_g$  and  $C_d$  are calculated from their theoretical expressions defined by Equation (3). As for the value of  $C_p$ , it is typically deduced from a measurement of the overall cell capacitance ( $C_{eq}$ ), at low applied voltage with the discharge off:

$$C_p = C_{eq} - \frac{C_g C_d}{C_g + C_d}. \quad (7)$$

It is worth mentioning that any modification in the discharge surface area leads to changes not only in  $C_g$  and  $C_d$  (Equation 3), but also in  $C_p$  (Equation 7). All of the electrical characteristics of interest here are, hence, directly or indirectly dependent on S. For homogeneous discharges, the effect of the electrode surface area without discharge (which can also contribute to the current measured with the discharge on through a very-low-value capacitance in parallel with the discharge cell) can reasonably be ignored [44,68,70].

In the first step of the iteration process, the values of  $C_p$ ,  $C_d$  and  $C_g$  are chosen according to two methods:

1.  $C_g$  and  $C_d$  are calculated from the theoretical expression defined by Equation (3) considering that the discharge surface area is equal to the surface area of each segmented electrode.  $C_p$  is then determined by measuring the equivalent capacitance,  $C_{eq}$ , using Equation (7) when the discharge is off.  $C_{eq}$  is not the same for each electrode, therefore,  $C_p$  exhibits different values for each zone.

2. The capacitive parasitic elements represented by  $C_p$  are located upstream of the reactor and of the fractional electrode. Thus, in the second method, the value of  $C_p$  is fixed for all zones (entrance, middle and exit). The value is chosen to be equal to the value calculated for the middle electrode by the first method. It is important to recall that the real (effective) surface area of a discharge can be altered due to electrode's edge effects and transport phenomena along the gas flow lines [33,71]. In this regard, the middle electrode is less prone to these effects than those of entrance and exit. For the middle electrode,  $C_g$  and  $C_d$  are calculated from their theoretical expression by fixing the surface equal to that of the electrode similar to the method 1. On the other hand, the changes of  $C_{eq}$  at the entrance and at the exit are reported on the values of  $C_d$  and  $C_g$ , reflecting a modification in the surface area of the discharge. In this case, the value of  $C_p$  is independent of the zone contrary to  $C_d$  and  $C_g$ .

Table 4-1 provides the initial values of  $C_{eq}$ ,  $C_p$ ,  $C_g$  and  $C_d$  according to the zone and the method selected.



		Entrance	Middle	Exit
$C_{eq}$		3.23	2.70	3.46
1	$C_p$	1.10	0.40	1.16
	$C_g$	2.58	2.58	2.58
	$C_d$	19.69	19.69	19.69
	$S (mm^2)$	292	292	292
2	$C_p$	0.40	0.40	0.40
	$C_g$	3.23	2.58	3.43
	$C_d$	24.61	19.69	26.17
	$S (mm^2)$	364	292	388

Table 4-1. Values of the equivalent, parasitic, gas and dielectric capacitances (pF) according to the zone and the method (methods 1 and 2, see text for all details)

Once  $C_p$ ,  $C_g$  and  $C_d$  are calculated, one can readily obtain the discharge current  $i_d$  over time (Equation (2)). Equation (6) then allows a first estimation of  $S$ . This value of  $S$  is used to calculate  $C_d$  and  $C_g$  again according to Equation (3). These new values of  $C_d$  and  $C_g$  are the new input parameters for the second iteration. Then the discharge current  $i_d$  is calculated once again, which allows the estimation of the surface discharge area again, and other values of  $C_g$  and  $C_d$  are calculated. This process is repeated several times until stabilization of the  $S$  value. Before any discussion on the evolution of  $S$  for various operating conditions, it is critical to study the effect of various initial values of  $C_d$  and  $C_g$  on the established surface area of the discharge. In this regard, several  $(C_d, C_g)$  couples were entered in the model at iteration 0 and for the same condition (zone and amplitude of the applied voltage) and for the same parasitic capacitance value  $C_p$ . Figure 4-11. shows  $S$  values at each iteration for several initial  $(C_d, C_g)$  couples (denoted 0).

It can be seen in Figure 4-11 that all iterations converge to the same effective discharge surface area value independently of the initial values of  $C_d$  and  $C_g$ . The initial values of  $C_d$  and  $C_g$  are, therefore, not important parameters in the determination of final  $S$  values. However, the iteration obviously converges faster if  $(C_{d0}, C_{g0})$  couples are chosen close to the effective discharge surface area.

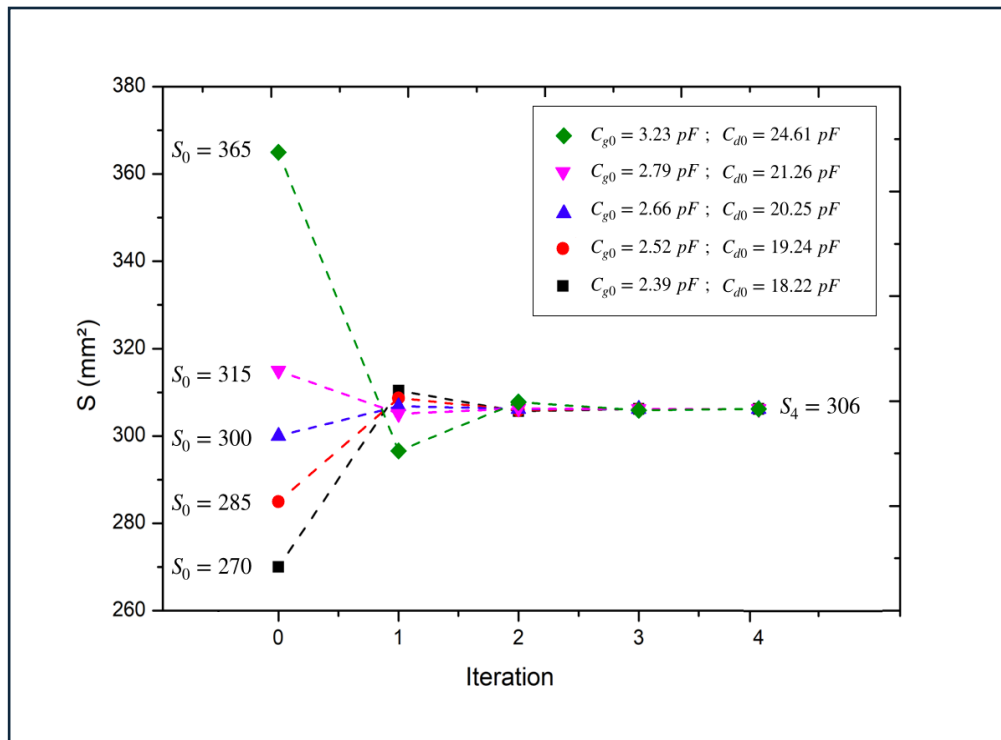


Figure 4-11. Evolution of the surface discharge according to the iteration for one position and one power condition

## 4.2.4 Results and discussion

### a. Influence of operating parameters on the effective discharge surface area

It has already been observed that the discharge surface area depends on the operating conditions, such as gas flow rate, frequency and amplitude of the applied voltage, presence of oxygen impurities, etc. [33,66]. Figure 4-12. displays the discharge surface area calculated using the method proposed above as a function of the gas residence time, i.e. the position in the Townsend discharge along the gas flow lines represented as “entrance, middle and exit”, for several values of the amplitude of the applied voltage (at a fixed frequency of 3 kHz). It can be observed that increasing the applied voltage results in an augmentation of the effective discharge surface area for all zones. At low applied voltages, the discharge cannot cover the entire width of the electrodes (perpendicular to the gas flow), which is even visually noticeable [33]. Indeed, for the middle electrode, the discharge surface area is smaller than the electrode surface when the applied voltage is smaller than 12 kV<sub>pp</sub>. For higher applied voltages, the discharge spreads over the entire width of the electrode such that the effective discharge surface area on the middle electrode becomes equal to the theoretical electrode surface area.

For a given applied voltage,  $S$  increases with the gas residence time. As previously discussed, when the applied voltage is higher than 12 kV<sub>pp</sub>, the discharge spreads over the entire width. Therefore, the variations of the effective discharge surface area for the entrance and exit electrodes are mainly due to a variation of the discharge length. This effect can be related to the energetic species of discharge (like N<sub>2</sub>(A) metastables) involved in the gas breakdown and their peculiar transport dynamics along the gas flow lines. This phenomenon has been highlighted by Tyl et al. [33] in high-purity Townsend discharges by illustrating the variation of the memory effect as a function of the gas residence time. More precisely, the discharge first ignites at the exit and then appears at the entrance of the reactor. For a given applied voltage, thanks to the gas residence time, the breakdown voltage is lower at the exit

than at the entrance. Therefore, the discharge can easily spread at the exit but not at the entrance, as seen in Figure 4-12.

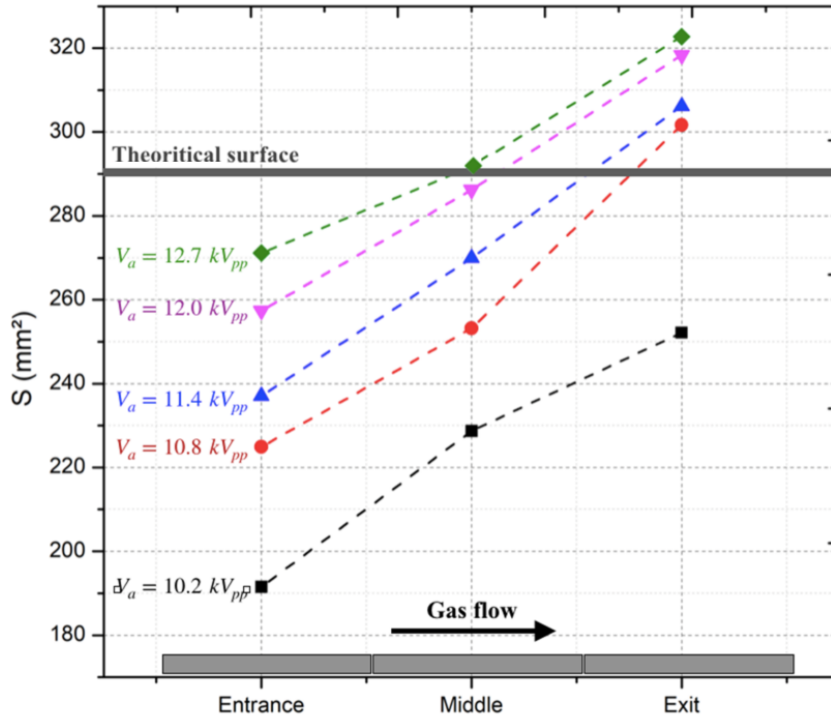


Figure 4-12 Evolution of the effective surface discharge area along the gas flow lines for various values of the amplitude of the applied voltage (at a fixed frequency of 3 kHz).

Figure 4-13 presents the evolution of the discharge power density (obtained from the discharge power [44,70] divided by the as-determined effective discharge surface area) as a function of the amplitude of the applied voltage to the entrance, middle, and exit zones. It can be observed that the power density increases with the applied voltage for all zones. Moreover, for all applied voltages, the power density follows a similar trend along the gas flow lines. More precisely, the power density is always lower at the entrance. This observation can be justified by the variations in the memory effect as a function of the gas residence time [33]. In fact, the memory effect, i.e. the population of high-energy long-lived species between subsequent discharges, becomes higher along the gas flow lines, as underlined above. Higher memory effect

thus leads to a lower breakdown voltage, which in turn, leads to an increase of the discharge power for a given applied voltage. The dissipated power seems to be constant for the middle and exit zones. This result is again consistent with the results reported by Tyl et al. [24]. They observed that the memory effect remains almost constant after the first 10 mm of Townsend in high-purity nitrogen. The small decrease in the discharge power of the exit electrode in comparison to the middle electrode can be explained by the discharge spreading due to the dielectric effect [42,71].

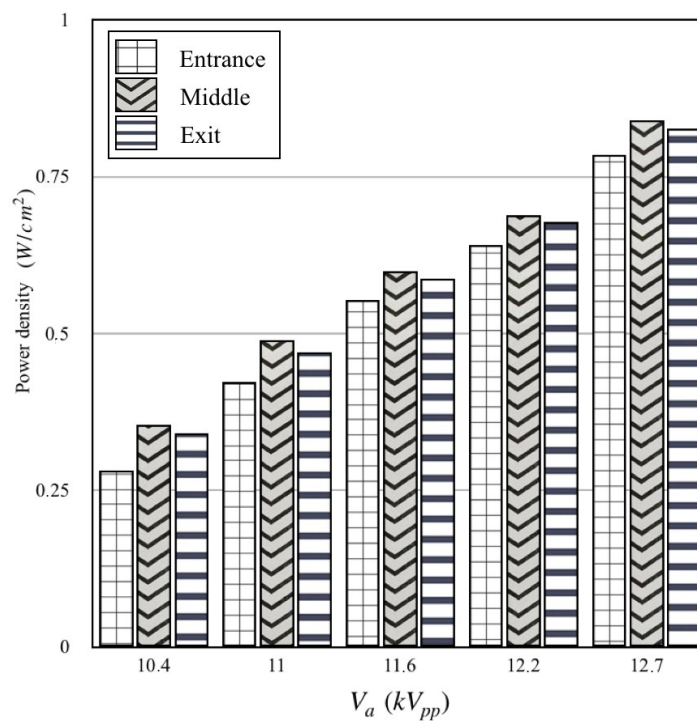


Figure 4-13 Evolution of the power density as a function to the amplitude of the applied voltage and the position along the gas flow lines (entrance, middle and exit).

b. Impact of the effective discharge surface area on current voltage characteristics

The driving motivation of all the calculations presented in the previous section relies on obtaining the most accurate electrical diagnostics possible for a given set of operating conditions. In this section, the temporal evolution of the discharge current  $i_d$  and the gas voltage  $V_g$  are compared with different values of  $C_d$ ,  $C_g$  and  $C_p$ . That is to say, the current-voltage characteristics obtained from either the theoretical capacitances (obtained from Equations (3) using actual electrode surfaces) or calculated capacitances (obtained from Equations (3) using calculated effective discharge surface areas) are compared. Figure 4-14 shows a typical evolution of the discharge current and the gas voltage over a complete cycle of the applied voltage for the exit electrode and for one power condition. The influence of the capacitance values is highly visible in the gas voltage curve obtained from Equation 1, nevertheless, such changes are minor for the discharge current deduced from Equation (2).

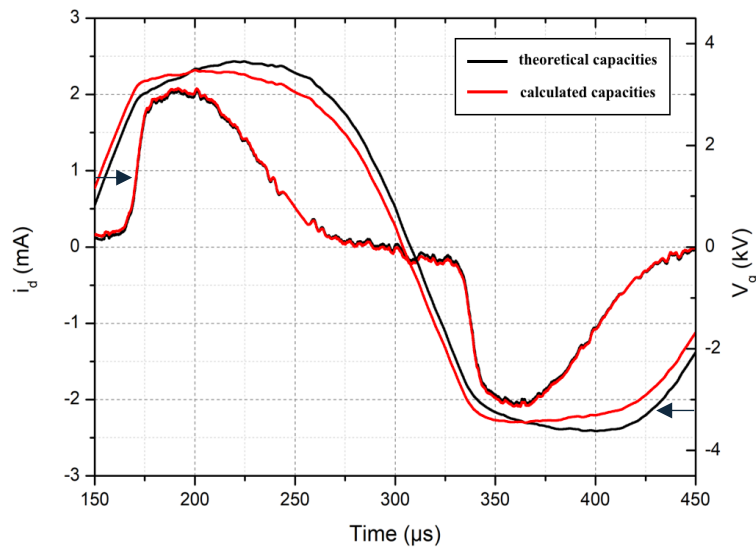


Figure 4-14 Evolution of  $i_d$  and  $V_g$  over a complete cycle of the applied voltage for different sets of capacitance values for the exit electrode.

Figure 4-14 further confirms that the discharge is operating in the Townsend regime. This regime is characterized by a single current peak of low amplitude ( $\sim 2$  mA) and long duration ( $\sim 100$   $\mu$ s) per each half-cycle of the applied voltage. In addition, for such discharges, when the voltage applied to the gas reaches the breakdown voltage, a significant rise in  $i_d$  is observed, and the gas voltage reaches a plateau. Figure 6 shows that the gas voltage curve corresponding to “calculated” capacitances (red curve) reaches a plateau when the discharge current is exponentially increasing. This is consistent with Equation (4). However, for the gas voltage corresponding to the “theoretical” capacitances (black line), the gas voltage continues to increase with the rise in the discharge current. In this regard, the gas voltage obtained from the “calculated” capacitances corroborates much better with the physics underlying the Townsend DBD in high-purity nitrogen [7].

Figure 4-15 shows the time evolution of the gas voltage for several power conditions for the “theoretical” and “calculated” capacitance values. Due to the exponential increase in the discharge current, as demonstrated in Fig. 4-14, it is not straight forward to determine the breakdown voltage from the gas voltage. However, it has been established that the gas voltage value at the plateau is well correlated with the Paschen voltage, i.e. breakdown voltage. As can be seen in Figure 4-15, the increase in the power leads to a slight decrease in the voltage plateau value, and consequently to a lower breakdown voltage; this decrease is again a sign of the memory effect [7,33].

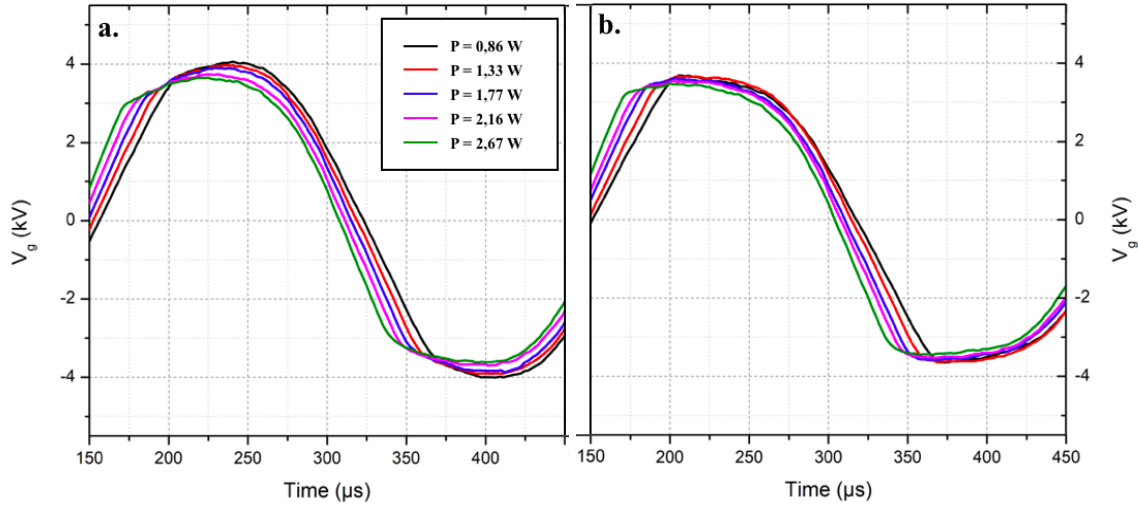


Figure 4-15 Gas voltage evolution for several power conditions of the Townsend dielectric barrier discharge for the exit electrode obtained from either a. theoretical or b. calculated capacitances.

Figure 4-16 presents the current-voltage characteristics in absolute value (the 2 half periods of the applied voltage overlap) obtained from the exit position for either the “theoretical” or “calculated” capacitance values (i.e. either actual electrode surfaces or effective discharge surface areas). The curve associated with the “theoretical” values presents a significant hysteresis. This observation suggests a high modification of the secondary electron emission between discharge ignition and extinction. On the other hand, the curve associated with the “calculated” capacitance values (which more closely describes the physics of Townsend DBDs) has a much lower hysteresis. This shows that the capacitance values used in the electrical circuit model are critical parameters in the electrical diagnostics of Townsend DBDs as it can lead to erroneous current-voltage characteristics and thus to misinterpretation of the discharge physics.



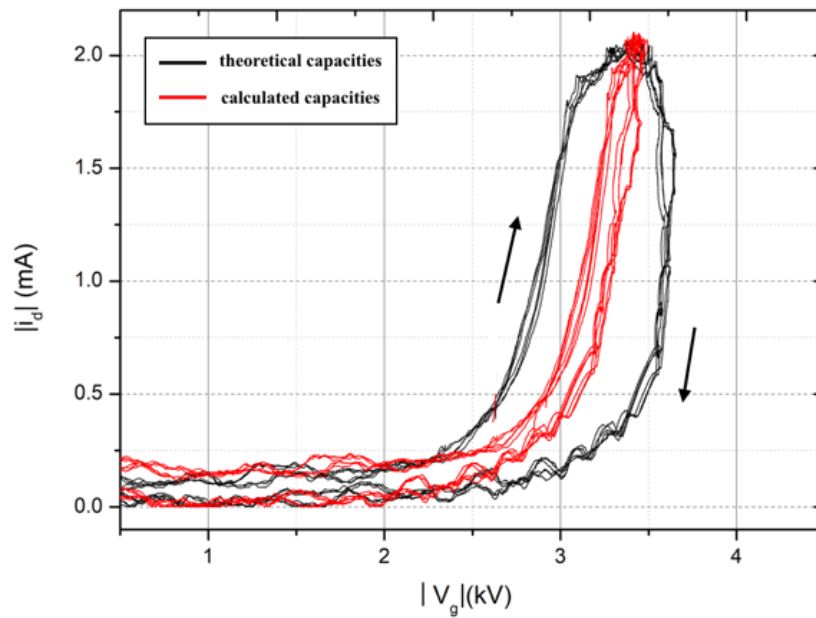


Figure 4-16 Discharge current - gas voltage characteristics of the exit obtained from either theoretical or calculated capacitance values.

Figure 4-17 compares current-voltage characteristics in absolute value for the different zones defined by the segmented electrode, i.e. entrance, middle and exit. Here, the values were obtained using the “calculated” capacitance values and current values were divided by their corresponding effective discharge surface areas. All zones exhibit a slight hysteresis: when the gas residence time increases the breakdown voltage decreases resulting in a slight shift of the curves to lower gas voltages. The hysteresis effect is more important for the exit zone because of the memory effect [7,33]. As for the current density, as observed by Tyl et al. [33], it reaches its maximum value in the middle and exit zones.

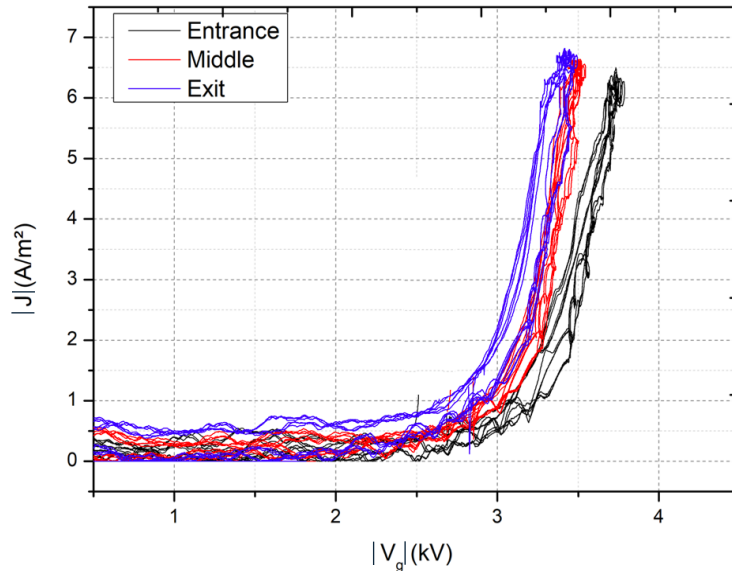


Figure 4-17 Current density - Gas voltage characteristics for various positions along the gas flow lines

#### 4.2.5 Conclusion

The discharge current and gas voltage are normally determined from the measured current and the applied voltage using an equivalent circuit model where the capacitance values, in particular the dielectric and gas capacitances, are determined from their theoretical expression (Equation 3). Normally, the discharge surface area ( $S$ ) is considered constant and equal to the surface area of the electrodes [44]. However, due to the presence of dielectrics, the electric field lines do not stop abruptly on the edges of the electrodes. Since the gas flows are affected by the discharge, which is not the same at all points along the gas flow lines, the discharge surface area may be further modified. Thus, the values of capacitances of the gas and of the dielectrics vary according to the effective discharge surface area. This work presented a method based on the peculiarities of the Townsend dielectric barrier discharge to determine the effective surface discharge area as a function of position along the gas flow lines and the amplitude of the applied voltage. The results reveal that the electrical characteristics of the

discharge, in particular the gas voltage, are highly affected by the dielectric and gas capacitance values and thus the effective surface discharge area used in the equivalent circuit model. Hence, a good estimation of these quantities is critical of the electrical diagnostics of homogeneous DBD in a Townsend regime and also in the understanding of the underlying physics. Furthermore, this work confirmed the important role of the memory effect on the onset of the Townsend discharge in high-purity nitrogen at atmospheric pressure over a wide range of operating conditions. More precisely, the discharge initially starts at the exit in plane-to-plane configuration due to the higher population of energetic species compared to the entrance. The refined method for electrical analysis described in this work can be used in any homogeneous Townsend discharges with or without segmented electrodes, even with reactive species used for surface functionalization and deposition of (multi)functional coatings.

## CONCLUSION

L'objectif de ce mémoire de maîtrise était de caractériser une Décharge à Barrière Diélectrique à la pression atmosphérique dans l'azote en régime homogène de Townsend. L'objectif était d'une part de mettre en évidence les paramètres fondamentaux de ces décharges comme la température électronique, la densité électronique ou de niveaux énergétiques d'azote comme le niveau métastable  $N_2(A)$  ou excité  $N_2(C)$  mais aussi de suivre leurs évolutions spatio-temporelles. Dans ce contexte une électrode fractionnée perpendiculairement au sens du flux de gaz a été réalisée permettant de suivre les caractéristiques électriques comme la tension de gaz  $V_g$  ou le courant de décharge  $I_d$  le long de la décharge. Des mesures de spectroscopie d'émission optique résolues spatio-temporellement ont également été réalisées afin d'étudier la physico-chimie de ces décharges.

Des variations significatives de la tension de claquage et du courant de décharge ont été observées entre l'entrée et la sortie du réacteur en raison de variation de la population d'électrons germes. Ce résultat est lié à une modification de l'effet mémoire due aux variations de la population d'azote en état métastable  $N_2(A)$  le long du flux de gaz. En revanche, aucun changement significatif dans la température électronique n'a été déduit de l'analyse détaillée de l'émission du second positif de  $N_2$ . Pour ces niveaux, nous avons constaté que l'excitation par impact électronique et de Penning jouent un rôle important dans la cinétique d'excitation, avec une contribution plus significative des réactions d'ionisation de Penning pour des valeurs de niveaux vibrationnels élevés.

Dans cette première partie du travail, les valeurs de courants de décharge et de tensions au gaz ont été déterminées à partir du courant et de la tension mesurée et du circuit équivalent où les valeurs de capacités renseignées, notamment la capacité diélectrique et gaz, ont été déterminées à partir de leur expression théorique. Ainsi, dans la majorité des travaux

concernant les diagnostics électriques des DBD, la surface considérée est constante et égale à la surface des électrodes quelque soit les paramètres opératoires appliqués. Cependant, les lignes de champ électriques ne s'arrêtant pas de façon abrupte sur les bords des électrodes et en considérant que le gaz est affecté par la décharge qui n'est pas la même en tout point, la surface de décharge s'en trouve modifiée. Par conséquent, les valeurs de capacités de gaz et des diélectriques sont susceptibles de varier considérablement selon la surface considérée. Dans ce contexte, les effets d'étalement de la décharge de Townsend ont été démontrés en utilisant des mesures électriques à résolution spatiale grâce à une méthode simple et rapide de détermination de la surface de décharge. La décharge commence d'abord dans la zone de sortie en raison de la densité plus élevée d'espèces énergétiques par rapport à l'entrée. Ainsi, la surface de décharge n'est pas la même selon la zone considérée dans l'espace inter diélectriques. Ceci conduit à de mauvaises estimations de la valeur des capacités du circuit électrique équivalent. En conséquence, les caractéristiques électriques, en particulier de la tension gaz, sont également mal estimées. Cela peut conduire à de mauvaises interprétations de la physique des DBD. La méthode qui a été décrite dans ce travail peut être utilisée dans le cas des décharges de Townsend avec ou sans fractionnement de l'électrode, même avec des espèces réactives, par exemple dans le contexte du dépôt en couche mince.



## Bibliographie

- [1] Massines F, Gherardi N, Fornelli A, Martin S 2005 Surface and Coating Technology 200 1855-1861
- [2] Foest R, Adler F, Sigenege F, Schmidt M 2003 Surface and Coating Technology 163 323-330
- [3] Morent R, De Geyter N, Van Vlierberghe S, Dubruel P, Leys C, Gengembre L, Schacht E, Payen E 2009 Progress in Organic Coatings 64 304-310
- [4] Fa. S, Kroll U, Bucher C, Vallat-Sauvain E, Shah A 2005 Solar Energy Materials and Solar Cells 86 385-397
- [5] Kogelschatz U 2003 Plasma Chemistry and Plasma Processing 23
- [6] Bruggeman P J, Iza F, Brandenburg R 2017 Plasma Sources Science and Technology 26 123002
- [7] Massines F, Gherardi N, Naudé N, Segur P 2009 The european Physical Journal Applied Physics 47 1-10
- [8] Kanazawa S, Kogoma M, Moriwaki T, Okazaki S 1998 Journal of Physics D : Applied Physics 21 838-840
- [9] Fang Z, Qiu Y, Kuffel E 2007 Journal of Physics D : Applied Physics 40 5
- [10] Okazaki S, Kogoma M, Uehara M, Kimura Y 1993 Journal of Physics D : Applied Physics 26 889-892
- [11] Khamphan C 2004 Modélisation numérique de décharges contrôlées par barrières diélectriques à la pression atmosphérique, thèse
- [12] Chang M, Leung C, N. Wang D, Cheng D 1991 US5028565A

- [13] Amaral M, Fernandes A.J.S, Vila M, Oliveura F J, Silva R F 2006 Diamond and Related Materials 15 1822 1827
- [14] Kogelschatz U 2003 plasma Chemistry and Plasma Processing 23 1-46
- [15] Reep D H, Gandhi S K, 1983 Journal of the electrochemical society 130 675-680
- [16] Choi Y, White J, Wang Q 2004 Applied Materials Inc US20050255257A1
- [17] Arefi- Khonsari F, Krđi J, Tatoulıan M, Amouroux J 2001 Surface and Coatings Technology 142-144 437-448
- [18] Lien Y H, Wu T M 2008 Journal of Colloid and Interface Science 326 2 517-521
- [19] Gherardi N, Maechler L, Sarra-Bournet C, Naudé N, Massines F 2009 International Symposium on Plasma Chemistry 19
- [20] Sydorenko D, Kaganovich I, Raitses Y, Solyakov A 2009 Physical Review Letters 103 145004
- [21] Suzuki S, Itoh H 2015 Plasma Sources and Technology 24 5
- [22] Kozlov K V, Brandenburg R, Wagner H-E, Morozov A M, Michel P 2005 Journal of Physics D : Applied physics 38 4
- [23] Morshuis P H F, Kreuger F H Journal of Physics D: Applied Physics 23 12
- [24] Prégent J 2005 Étude fondamentale du traitement du bois dans les plasmas N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>, thèse
- [25] Luo H, Liang Z, Wang X, Guan Z, Wang L 2010 Journal of Physics D: Applied Physics 43 15
- [26] Luo H, Wang X, Li C, Europhysics Letters Association 97 1
- [27] Naudé N, Bouzidi C, Mussard M D V S, Puechagut L, Bélinger A, Ségur P, Gherardi N 2013 31st International Conference on Phenomena in Ionized Gases
- [28] Simek M, Babicky V, Clupek M, Sunka P 2001 Journal of Physics D: Applied Physics 34 3185 90
- [29] Popov N A 2009 Plasma Physics Reports 35 436 49



- [30] Kim J H, Choïs Y H, Hwang Y S 2006 *Physics of Plasmas* 13, 093501
- [31] Maechler L 2010 *Dépôts de films organosiliciés réalisés par Décharges à Barrière Diélectrique homogène à la Pression Atmosphérique*, Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier, Toulouse, France
- [32] Levasseur O, Stafford L, Gherardi N, Naudé N, Blanchard V, Blanchet P, Riedl B, Sarkissian A, 2012 *Plasma Processes and Polymers* 9 11-12
- [33] Tyl C, Lin X, Bouzidi M C, Dap S, Caquineau H, Ségur P, Gherardi N, Naudé N 2018 *Journal of Physics D: Applied Physics* 51 35
- [34] Xie L, Tang Z, Jiang L, Breedveld V, Hess D 2015 *Surface and Coatings Technology* 281 125-132
- [35] Profili J 2016 *Dépôt de couches minces nanocomposites par nébulisation d'une suspension colloïdale dans une décharge de Townsend à la pression atmosphérique*, Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier, Toulouse, France
- [36] Bouzidi M C, Bonnin X, Naudé N, Piquet H, Belinger A, Gherardi N 2014 *Journal of Physics : Conference series*
- [37] Sretenovic G, Krstic I, Kovacevic V, Obradovic B, Kuraica M 2012 *Transaction on Plasma Science* 40 2870-2876
- [38] Pearse R W B, Gaydon A G 1976 *identification of molecular spectra*
- [39] Brandenburg R, Maiorov V A, Golubovskii Y B, Wagner H E, Behnke J, Behnke J F 2005 *Journal of Physics D: Applied Physics* 38 2187-97
- [40] Kossiyi I A, Kostinsky A Y, Matveyev A A, Silakoc V P 1992 *Plasma sources Science and Technology* 1 207-20
- [41] Levasseur O, Stafford L, Gherrardi N, Naudé N, Beche E 2013 *Surface and Coatings and Technology* 234 42-47
- [42] Brandenburg R, 2017 *Plasma Sources Science and Technology* 26

- [43] Massines F 2012 Plasma Processes and Polymers 1041
- [44] Naudé N et al 2005 The European Physical Journal Applied 29 173-180
- [45] Pipa A V, Hoder T, Schmidt M, Brandenburg R 2012 The review of Scientific Instruments 83 075111
- [46] Naudé N 2005 Etude électrique de la physique d'une décharge de Townsend à la pression atmosphérique et de son interaction avec un générateur : modèle et expérience, Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier, Toulouse, France
- [47] Vasilets V N, Kuznetsov A V et al 2006 High Energy Chemistry 40 79-85
- [48] Ma H , Chen P, Zhang M, Lin X Ruan R 2002 Plasma Chemistry and Plasma Processing 22 239-54
- [49] Kostov K G, Honda R Y, Alves LMS, Kayama M E 2009 Brazilian Journal of Physics 2009 39 322
- [50] Wager H E, Brandenburg R, Kozlov K V, Sonnenfeld A, Michel P, Behnke J 2003 Vacuum 71 417-36
- [51] Hu Y, Li L, Zhang L, Lv Y 2017 Sensors and Actuators B : Chemical 239 1177-84
- [52] Profili J, Rousselot S, Tomassi E, Briqueleur E, Aymé-Perrot D, Stafford L, Dollé M 2020 ACS Sustainable Chemistry & Engineering
- [53] Merche D, Vandencastele N, Reniers F 2012 Thins Solid Films 520 4219-36
- [54] Palumbo F, Lo Porto C, Fracassi F, Flavia P 2020 Coating 10 440
- [55] Profil J, Asadollahi S, Vinchon P, Dorris A, Beck S, Sarkassian A, Stafford L 2020 Progress in organic coatings 147 105865
- [56] Prément J, Vandsburger L, Blanchard V, Blanchet P, Riedl B, Sarkissian A, Stafford L 2015 Cellulose 22 811-27

- [57] Avramidis G, Hauswald E, Lyapin A, Militz H, Viöl W, Wolkenhauer A 2009 Wood Material Science Engineering
- [58] Hünnekens B, Peters F, Avramidis G, Krause A, Militz H, Viöl W 2016 Journal of Applied Polymer Science
- [59] Hollick M M, Cazzolato BS 2011 Sensors Actuators A Physics 171 102-8
- [60] Profili J, Levasseur O, Koronai A, Stafford L, Gherardi N 2017 Surface Coatings Technology 309 729-37
- [61] Enache I, Caquineau H, Gherardi N, Paulmier T, Maechler L, Massines F 2007 Plasma Processes and Polymers
- [62] Martin S, Massines F, Gherardi N, Jimenez C 2004 Surface Coatings and Technology
- [63] Babaei S, Profili J, Dorris A, Beck S, Sarkassian A, Stafford L 2020 Plasma Processes and Polymers
- [64] Bosan D A, Jovanovic T V, Krmpotic D M 1997 Journal of Physics D : Applied Physics 30 3096-8
- [65] Nottingham W B, Good R H , Müller E W, Kollath R, Weissler G L, Allis W P, Loeb L B, von Engel A, Little P F 1956 Elektroken Emission Gasentladungen I vol 4
- [66] Lin X, Tyl C, Naudé N, Gherardi N, Popov N A, Dap S 2020 Journal of Physics D : Applied Physics 53 205201
- [67] Lomaev M 2001 Atmos Ocean Opt 14 1005-8
- [68] Naudé N, Cambronne J P, Gherardi N, Massines F 2005 Journal of Physics D : Applied Physics 38 -530-8
- [69] Manley T C 1943 Transactionf of Electrochemical Society 84 83
- [70] Pipa A, Brandenburg R 2019 Atoms 7 1470
- [71] Bœuf J P, Pitchford L C, Journal of Applied Physics 97 10330771

