

Université de Montréal

**Étude électrique et spectroscopique des décharges à barrière
diélectrique à la pression atmosphérique en milieux réactifs**

par

Karim GUEMMACHE

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 Maître (M.Sc.)
en physique

Août, 2019

© Karim Guemmache, 2019

Résumé

Le travail présenté dans le cadre de ce mémoire s'intéresse à l'étude des plasmas à la pression atmosphérique en configuration décharge à barrière diélectrique (DBD), pertinents pour le traitement de surface. Plus spécifiquement, les DBDs à l'étude sont en milieux réactifs pour le dépôt de couches minces (multi)fonctionnelles, soit en présence d'un précurseur organosilicié (HMDSO) et/ou d'un agent oxydant (N_2O). L'étude est centrée sur l'analyse de deux propriétés fondamentales du plasma : la température électronique (T_e) et la densité des atomes d'hélium dans un état métastable ($n_{He(2^3S)}$). La première est étudiée en ayant recours à des mesures des populations des niveaux $n = 3$ de l'hélium par spectroscopie optique d'émission, alors que la seconde l'est à partir de ces mêmes mesures couplées à des mesures électriques. La particularité de cette étude est la mise au point de nouveaux diagnostics électriques et spectroscopiques pour réaliser des mesures résolues spatialement, c'est-à-dire en fonction du temps de résidence (t_{res}) du mélange gazeux injecté en continu. Dans les milieux réactifs étudiés, ces nouveaux diagnostics montraient des changements dans les caractéristiques courant-tension entre l'entrée et la sortie de la décharge. Cependant, T_e conservait un profil homogène spatialement alors que la $n_{He(2^3S)}$ se montrait relativement plus faible en entrée, de par leurs interactions avec les précurseurs et les impuretés présents dans ces milieux. L'analyse des signatures optiques du HMDSO dans le volume de la décharge a aussi permis de faire des liens avec les propriétés de surface des couches réalisées en conditions similaires. Notamment, les mesures de vitesse de dépôt observées sur les couches, étant plus faibles avec l'augmentation du t_{res} , ont pu être liées aux émissions des fragments carbonés, plus fortes en entrée, ainsi qu'à la $n_{He(2^3S)}$, plus faible à cet endroit, sachant que ces derniers jouent un rôle important dans la fragmentation du précurseur HMDSO. De plus, l'analyse de rapport d'intensités d'émissions de ces fragments semble montrée une tendance similaire aux rapports atomiques O/C obtenus par mesures de spectroscopie à rayon X (XPS) sur les couches produites, mais l'interprétation de ces évolutions se veut plus complexe.

Mots-clés : Décharge à barrière diélectrique, Pression atmosphérique, Hélium, Décharge lumineuse, Mesures de courant locales, Spectroscopie d'émission optique à résolution temporelle, Température électronique, Densité d'atomes métastables, Couches minces.

Abstract

The work presented in this master's thesis focuses on the study of atmospheric pressure plasmas in a dielectric barrier discharge (DBD) configuration, which are relevant for surface treatment. More specifically, the DBDs under study are in reactive media for the deposition of (multi)functional coatings, either in the presence of an organosilicon precursor (HMDSO) and/or an oxidizing agent (N_2O). The study focuses on the analysis of two fundamental plasma properties: the electron temperature (T_e) and the density of helium atoms in a metastable state ($n_{He(2^3S)}$). The first is studied using measurements of the $n = 3$ level helium populations by optical emission spectroscopy, while the second is based on these same measurements coupled with electrical measurements. The peculiarity of this study is the development of new electrical and spectroscopic diagnoses to carry out spatially resolved measurements, That is, depending on the residence time (t_{res}) of the gas mixture injected continuously. In the reactive media studied, these new diagnoses showed changes in the current-voltage characteristics between the entrance and the exit of the discharge. However, the T_e maintained a spatially homogeneous profile while the $n_{He(2^3S)}$ was relatively lower at entry, because of their interactions with the precursors and the impurities present in these media. The analysis of the HMDSO optical signatures in the discharge volume also made it possible to establish links with the surface properties of the coatings produced under similar conditions. In particular, the measurements of deposition rate observed on the coatings, being lower with the increase of the t_{res} , could be linked to the emissions of the carbonaceous fragments, stronger at the entrance, as well as to the $n_{He(2^3S)}$, weaker here, knowing that they play an important role in the fragmentation of the HMDSO precursor. Moreover, the analysis of emission intensity ratios of these fragments seems to show a similar trend to the O/C atomic ratios obtained by X-ray spectroscopy (XPS) measurements on the coatings produced, but the interpretation of these evolutions is more complex.

Keywords : Dielectric barrier discharge, Atmospheric pressure, Helium, Glow discharge, Local current measurement, Time resolved optical emission spectroscopy, Electronic temperature, Density of metastable atoms, Thin films.

Table des matières

Résumé	i
Abstract	ii
Table des matières	iii
Liste des tableaux	v
Liste des figures	vi
Liste des sigles	xi
Liste des symboles	xii
Remerciements	xiv
Introduction générale	1
Chapitre 1 : Principes généraux et revue de littérature des DBD	5
1.1 Diagnostics électriques d'une DLPA d'hélium	5
1.1.1 Circuit électrique équivalent d'une DBD	5
1.1.2. Grandeurs électriques caractéristiques de la décharge	10
1.2. Diagnostics optiques d'une DLPA d'hélium	15
1.2.1. Émission lumineuse	16
1.2.2. Spectre global et identification des espèces	17
1.2.3. Modèle collisionnel-radiatif des niveaux $n = 3$ de l'hélium	20
1.3 Propriétés fondamentales de la DLPA en hélium et en milieux réactifs	25
1.3.1. Valeurs typiques des propriétés fondamentales d'une DLPA en hélium	26
1.3.2. Évolution des propriétés de la décharge en hélium	27
1.3.3. Évolution des propriétés de la décharge en milieu réactif à base d'hélium	30
Chapitre 2 : Dispositif expérimental et outils de caractérisation	34
2.1. Dispositif expérimental	34
2.1.1. Réacteur et cellule de la décharge	35
2.1.1.1. Extérieur du réacteur	35
2.1.1.2. Intérieur du réacteur	36
2.1.2. Système d'alimentation en gaz et de pompage	39
2.1.2.1. Système de pompage	40
2.1.2.2. Alimentation en gaz	41

2.1.3.	Alimentation électrique _____	43
2.2.	Outils de caractérisation _____	44
2.2.1.	Caractérisation électrique de la décharge _____	44
2.2.2.	Caractérisation optique de la décharge _____	47
Chapitre 3 :	DLPA en conditions pour le dépôt de couches minces _____	51
3.1.	Caractérisation locale d'une DBD homogène en présence de l'hexaméthylsiloxane et de l'oxyde nitreux _____	51
3.1.1.	Introduction _____	51
3.1.2.	Local characterization of homogeneous dielectric barrier discharges in presence of hexamethylsiloxane and nitrous oxide used for plasma deposition _____	52
3.1.2.1.	Introduction _____	52
3.1.2.2.	Spatially-resolved analysis of plasma-deposited coatings _____	52
3.1.2.3.	Spatially-resolved electrical analysis of the discharge _____	53
3.1.2.4.	Spatially-resolved optical analysis of the discharge _____	57
3.1.2.5.	Conclusion _____	60
3.2.	Analyses complémentaires de spectroscopie d'émission optique résolue spatialement et temporellement _____	61
3.2.1.	Évolution des rapports d'intensités d'états singulets n=3 de l'hélium _____	61
3.2.2.	Évolution de la densité relative des atomes dans l'état métastable He(2 ³ S) _____	76
3.2.3.	Évolution des signatures optiques attribuées aux couches minces _____	86
Conclusion	_____	90
Perspectives	_____	0
Bibliographie	_____	7

Liste des tableaux

Tableau I.	Ordres de grandeur caractéristiques d'une décharge luminescente à la pression atmosphérique. Adapté de [15].	13
Tableau II.	Liste des mécanismes significatifs de population et de dépopulation considérés. Adapté de [31].	22
Tableau III.	Valeurs typiques de paramètres physiques fondamentaux pour la décharge luminescente à la pression atmosphérique en hélium. Adapté de [33].	26

Liste des figures

Figure 1.1.	Circuit équivalent électrique d'une DLPA. Adapté de [20, 21].	6
Figure 1.2.	Évolution temporelle de la tension appliquée (V_a), de la tension gaz (V_g), de la tension sur les diélectriques solides (V_{ds}) ainsi que du courant de conduction (I_d) au cours d'un cycle d'oscillation de la tension appliquée dans une DLPA en hélium. L'évolution du courant mesuré (I_m) est similaire à celle du courant de décharge. Adapté de [23].	11
Figure 1.3.	Évolution temporelle du courant de décharge pour une demi-période de tension appliquée de (a) 1.3 kV _{cc} et de (b) 2.5 kV _{cc} . Un deuxième pic de courant est visible à plus forte tension appliquée. Adapté de [24].	14
Figure 1.4.	Évolution temporelle du courant de décharge pour une demi-période de tension appliquée en présence d'une concentration de précurseur (HMDSO) de (a) 80 ppm et de (b) 160 ppm. Adapté de [24].	14
Figure 1.5.	Photographie rapide avec un temps de pause de 10 ns réalisée au maximum du courant d'une DLPA en hélium avec une distance inter-diélectriques de 5 mm. Adapté de [23].	16
Figure 1.6.	Spectre d'émission optique global en hélium pour une fréquence d'excitation de 12 kHz, une tension appliquée de 4 kV _{cc} . Les raies d'émission des niveaux d'énergie $n=3$ de l'hélium sont visibles ainsi que raies et bandes d'émission provenant des impuretés (O, H, N ₂ , N ₂ ⁺ et OH). [19]	17
Figure 1.7.	Diagramme des niveaux d'énergie considérés de l'hélium, soit du niveau fondamental aux niveaux $n=3$. Les principaux mécanismes de population et de dépopulation des niveaux $n=3$ y sont aussi illustrés, excluant la désexcitation collisionnelle.	19
Figure 1.8.	Influence de la température des électrons sur les rapports d'intensité des états triplets (587.5 nm sur 706.5 nm) et des états singulets (667.8 nm sur 728 nm) obtenus par le modèle CR. Les lignes pointillées représentent les valeurs des rapports d'intensités mesurés avec leurs barres d'erreur. La zone hachurée délimite la valeur de T_e , et son erreur, possible qui satisfait les rapports d'intensité mesuré. Tiré de [19].	25
Figure 1.9.	Évolution temporelle de la température électronique obtenue en couplant des mesures de SEO et un modèle CR pour un espace inter-diélectriques de $d = 1$ et 4 mm. Les calculs ont été fait en supposant que soit une excitation par étapes sur le métastable (points	

vides), soit une excitation directe sur le fondamental (points pleins) comme mécanisme dominant de création des niveaux excités $n=3$ de l'hélium. L'évolution de la valeur absolue du I_d , pour $d = 1\text{ mm}$, est aussi tracée à titre de comparaison. Tiré de [19]..... 27

Figure 1.10. Corrélation entre la tension gaz (V_g), courant de décharge (I_d) et la température électronique (T_e) pour $d = 1\text{ mm}$. La zone I est attribuée à la décharge non-autonome, la zone II au régime de Townsend, la troisième à la transition du régime de Townsend au régime Luminescent et enfin, la zone IV à l'extinction de la décharge. Tiré de [19]..... 29

Figure 1.11. Caractéristique I-V de la décharge mesurée après 2 et 60 minutes de dégazage (ou d'opération de la décharge) d'un échantillon de bois non dégazé avant le traitement. La fréquence d'oscillation de la tension appliquée est de 12 kHz alors que la tension appliquée crête-à-crête est de 4.0 kV. Tiré de [34]. 30

Figure 1.12. Influence du temps d'opération de la décharge (ou du temps de dégazage) sur la densité relative des atomes métastables d'hélium et la température des électrons. La décharge est allumée sur un échantillon de bois non dégazé auparavant, sauf pour les toutes dernières valeurs, de comparaison, qui ont été obtenues avec un échantillon complètement dégazé. Tiré de [34]. 31

Figure 1.13. Évolution de (gauche) la température des électrons et de (droite) la densité des métastables selon l'injection contrôlée de N_2 , de O_2 et d'air sec dans une DLPA d'hélium avec un échantillon de bois complètement dégazé. Tiré de [34]. 32

Figure 2.1. Photographie globale du dispositif expérimental. Les parties principales sont numérotées et décrites plus tard dans le chapitre..... 35

Figure 2.2. Photographie de l'intérieur de l'enceinte DLPA3. Les parties importantes sont numérotées. 37

Figure 2.3. Schémas de la cellule de décharge vue de côté (a) et de face (b). 39

Figure 2.4. Diagramme du système global de régulation des gaz..... 40

Figure 2.5. Circuit électrique équivalent de l'alimentation de la cellule de décharge. 43

Figure 2.6. Schéma global du système d'acquisition de caractérisation électrique de la décharge. 45

Figure 2.7. Signal de synchronisation (trig) illustrant le positionnement de la fenêtre de temps d'acquisition par rapport à la période de la tension appliquée (V_a) pour le mode répétitif (a) et le mode séquentiel (b). Adapté de [36]..... 49

Figure 3.1. Deposition rate and atomic ratios, from XPS measurements, as a function of the residence time t_{res} in a He-HMDSO discharge without (left) and with (right) oxidizing gas (N_2O).	53
Figure 3.2. Diagram of the setup including a sectional view of the discharge cell perpendicular to the gas flow. Spatially-resolved measurements is possible using a structured electrode with 3 strips and moving the discharge cell relative to the optical fiber, in the gas flow direction.	54
Figure 3.3. Time evolution of the discharge current for the three zones, with corresponding gas voltage (V_g) and V_a from the middle zone, in He (a), He-HMDSO (b) and He-HMDSO- N_2O (c).	56
Figure 3.4. Global emission spectrum for the nominally pure helium condition.....	57
Figure 3.5. Time evolution of the He – 728 nm, N_2^+ - 391 nm and CH – 430 nm intensities in pure He condition (a), He-HMDSO (b) and He-HMDSO- N_2O (c).....	59
Figure 3.6. Évolution du rapport d'intensités des états He(31D) sur He(31S) en fonction de la température électronique tel que simulé par le modèle CR d'un plasma d'hélium [19, 31]. Les cas limites où la contribution au peuplement de ces niveaux émetteurs est dominée par l'excitation directe et l'excitation par étapes y sont tracés, soit lorsque $n_{He(23S)} = 0 m^{-3}$ et $n_{He(23S)} \geq 1022 m^{-3}$ respectivement. L'évolution est aussi présentée pour des valeurs de densités obtenues de la littérature pour des conditions opératoires similaires.....	62
Figure 3.7. Évolution temporelle de l'émission de la raie d'hélium à 728 nm ($I_{He-728 nm}$), du rapport d'intensités d'états singulets de l'hélium ($I_{He-668 nm}/I_{He-728 nm}$) ainsi que du courant de décharge (I_d) en sortie de décharge. Le trait plein indique la valeur moyenne du rapport d'intensités, 0.76, sur l'ensemble de points retenus selon le critère de sélection.	64
Figure 3.8. Évolution temporelle de l'émission de $I_{He-728 nm}$ superposée au I_d pour l'entrée (<i>entrance</i>), le milieu (<i>middle</i>), la sortie (<i>exit</i>) ainsi que la fin de sortie (<i>end of exit</i>) pour une décharge en He alimentée à 50 kHz dans un gap inter-diélectriques de 3 mm.	66
Figure 3.9. Évolution spatio-temporelle du rapport d'intensités des états singulets He-668 nm/He-728 nm dans la condition en He. Le profil d'émission à 728 nm est tracé à la position de sortie de décharge ainsi qu'à la position de fin de sortie de décharge, comme il diffère des trois premières positions. Les valeurs moyennes du rapport pour les points considérés comme valides selon le critère de sélection sont tracées en trait plein.	67

Figure 3.10. Évolution spatio-temporelle du rapport d'intensités des états singulets He-668 nm/He-728 nm dans la condition en He-HMDSO. Le profil d'émission à 728 nm de même que le courant de décharge sont aussi tracés. Le rapport d'intensités ne varie pas significativement avec la position, comme l'indique les valeurs similaires des moyennes sur le temps.....	68
Figure 3.11. Comparaison entre l'interprétation linéaire d'un rapport d'intensités mesuré et les rapports d'intensités mesurés dans [24] en fonction de la concentration de HMDSO dans la DBD d'hélium.....	70
Figure 3.12. Évolution spatio-temporelle du rapport d'intensités des états singulets He-668 nm/He-728 nm dans la condition en He-N ₂ O. Le profil d'émission à 728 nm de même que le courant de décharge sont aussi tracés.	72
Figure 3.13. Évolution des rapports d'intensités en fonction de la concentration de N ₂ O. Toutes les évolutions sont décalées pour que les maxima de courant de décharge coïncident. Le rapport d'intensités augmente avec la concentration.	74
Figure 3.14. Comparaison entre les interprétations linéaires des rapports d'intensités mesurés et les rapports d'intensités mesurés dans [24] en fonction de la concentration d'O ₂	75
Figure 3.15. Évolution temporelle de la densité des atomes métastables nHe(23S), en unités relatives, superposée au courant de décharge I _d entre l'entrée et la sortie de la décharge en condition d'hélium nominale pure. La durée pour laquelle le rapport signal, de l'émission à 588 nm, sur bruit est suffisamment élevé en entrée de la décharge est identifiée par la surbrillance en orange.	78
Figure 3.16. Évolution temporelle de l'intensité de la tête de bande du N ₂ +, émise à 391 nm, superposée au courant de décharge I _d entre l'entrée et la sortie de la décharge en condition d'hélium nominale pur.	80
Figure 3.17. Évolution temporelle de la densité des atomes métastables nHe(23S), en unités relatives, superposée au courant de décharge I _d entre l'entrée et la sortie de la décharge en condition He-HMDSO.	82
Figure 3.18. Évolution temporelle de l'intensité de la tête de bande du N ₂ + émise à 391 nm, superposée au courant de décharge I _d entre l'entrée et la sortie de la décharge en condition He-HMDSO.	83

Figure 3.19. Évolution temporelle de la densité des atomes métastables $n\text{He}(23S)$, en unités relatives, superposée au courant de décharge I_d entre l'entrée et la sortie de la décharge en condition He-HMDSO- N_2O	85
Figure 3.20. Évolution temporelle de l'intensité de la tête de bande du N_2 + émise à 391 nm, superposée au courant de décharge I_d entre l'entrée et la sortie de la décharge en condition He-HMDSO- N_2O	85
Figure 3.21. Évolution de $I_{CH - 431 \text{ nm}} / I_{N_2 + - 391 \text{ nm}}$ pour la condition en He-HMDSO.	86
Figure 3.22. Évolution de $I_{CH - 431 \text{ nm}} / I_{N_2 + - 391 \text{ nm}}$ pour la condition en He-HMDSO- N_2O	88
Figure 3.23. Évolutions des rapports $I_{CO + - 431 \text{ nm}} / I_{CH - 431 \text{ nm}}$ et $I_{CO + - 431 \text{ nm}} / I_{C_2 - 471 \text{ nm}}$ pour la condition en He-HMDSO.....	89
Figure 4.1. Schéma d'une cellule de décharge d'injection perpendiculaire du gaz (vue de côté) avec la définition de certaines dimensions, sauf la largeur étant perpendiculaire à l'image. Tiré de [46].	0
Figure 4.2. Photographies du réacteur plasma utilisé (à gauche) et de la cellule de décharge à injection perpendiculaire de gaz vu de l'intérieur (à droite).	1
Figure 4.3. Évolution du courant mesuré I_m en fonction du débit de H_2 injecté dans 3000 sccm d'hélium. La fréquence de la tension appliquée, constante à 2.3 kV _{cc} , est de 12 kHz et la distance du gap inter-diélectriques est de 2 mm.	2
Figure 4.4. Rapports d'intensités d'états singulets (en bleu) et triplets (en rouge) $n=3$ de l'hélium, obtenus de mesures intégrées dans les temps (600 ms) de spectroscopie d'émission optique, en fonction du débit de H_2 injecté dans l'hélium.	4
Figure 4.5. Imagerie du profil spatial de l'intensité lumineuse globale dans gap inter-diélectriques en fonction du débit de H_2 ajouté. Seulement un côté de la décharge est présenté.	6

Liste des sigles

APGD	<i>Atmospheric Pressure Glow Discharge</i>
APTD	<i>Atmospheric Pressure Townsend Discharge</i>
BF	Basse fréquence
CR	Collisionnel-radiatif
CCD	<i>Charge Coupled Device</i>
DBD	Décharge à barrière diélectrique
DBP	Décharge à basse pression en courant continu
DLPA	Décharge lumineuse à la pression atmosphérique
DTPA	Décharge de Townsend à la pression atmosphérique
FNS	<i>First negative system</i>
GBF	Générateur de basses fréquences
HMDSO	Hexaméthylsiloxane
HT	Haute tension
PA	Pression atmosphérique
SEO	Spectroscopie d'émission optique
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>

Liste des symboles

C	Capacité
C_{eq}	Capacité équivalente du circuit électrique
C_g	Capacité du gaz
C_{ds}	Capacité du diélectrique solide
C_p	Capacité parasite
eV	Électron-volt
I_d	Courant de conduction
I_{Cg}	Courant de déplacement
I_m	Courant mesuré
I-V	Caractéristique Courant-Tension
n_e	Densité électronique
$n_{He(2^3S)}$	Densité des métastables d'hélium
R_m	Résistance de mesure
R_p	Résistance parasite
$P_{moy.surf.}$	Puissance moyenne dissipée dans la décharge par unité de surface
V_a	Tension appliquée
V_{ds}	Tension diélectriques solides
V_g	Tension gaz
T_e	Température électronique
T_g	Température gaz

À ma mère,

Remerciements

Je remercie d'abord le professeur Luc Stafford d'avoir accepté de diriger ma maîtrise et de m'avoir permis de suivre le parcours international du programme de physique des plasmas en allant étudier et faire la recherche un an à l'Université Paul Sabatier – Toulouse III (UPS). Je le remercie également de m'avoir attribué un projet de recherche motivant ainsi que pour son excellent enseignement et encadrement.

Je tiens aussi à remercier le maître de conférences Nicolas Naudé pour son expertise sur les diagnostics électriques et l'alimentation des DBD, pour le développement de l'électrode fractionnée et pour avoir été un excellent co-directeur du côté de l'UPS, dans le cadre de ce programme bilingue.

Un remerciement spécial va à Jacopo pour avoir été d'un encadrement très complémentaire à celui de mes deux co-directeurs.

Merci aux étudiants du groupe de physique des plasmas pour les discussions fructueuses ainsi qu'à l'équipe technique du département, notamment à Danielle qui avait solution à tous les problèmes.

Enfin je remercie ma famille et mes amis pour leur soutien et leur patience.

Introduction générale

La catégorie des plasmas hors équilibre thermodynamique regroupe tous les plasmas dont le milieu est faiblement ionisé et dont les différentes espèces du plasma (électrons, ions, neutres) ne sont pas à la même température. Typiquement, la température des électrons (T_e) dans cette catégorie de plasmas est très grande devant la température des ions et des neutres telle que $T_e \gg T_i \geq T_n$, où les indices i et n identifient les ions et les neutres (atomes et molécules) respectivement. L'autre grande catégorie est celle des plasmas à l'équilibre thermodynamique qui englobe les milieux fortement ionisés caractérisés par une seule température pour toutes les espèces ($T_e \approx T_i \approx T_n$).

Parmi l'ensemble des plasmas hors équilibre thermodynamique décrits dans la littérature scientifique, certains sont caractérisés par des températures électroniques de l'ordre de quelques électronvolts (eV) mais des températures des ions et des neutres proches de la température ambiante. Ces plasmas, couramment appelés plasmas froids, s'avèrent particulièrement bien adaptés aux traitements de matériaux thermosensibles comme les polymères et les matériaux dérivés de la biomasse forestière [1]. Dans bien des cas, les procédés basés sur les plasmas froids offrent des performances supérieures ainsi que des empreintes environnementales inférieures à celles obtenues par des procédés physiques et chimiques traditionnels [2, 3].

Les plasmas froids peuvent être produits à pression réduite mais aussi à la pression atmosphérique. Bien que ceux à basse pression aient été amplement utilisés et documentés pour le traitement par lots de produits à haute valeur ajoutée (microélectronique, optique, photonique), ils sont accompagnés d'un bon nombre d'inconvénients pour les applications nécessitant des cadences et des volumes de production élevés (emballages, textiles, secteurs papetiers et forestiers). En particulier, le maintien des réacteurs à basse pression nécessite l'utilisation de systèmes de pompage, ce qui augmente non seulement les coûts de production mais qui exclue également la possibilité de traitement en continu (plutôt que par lots) dans une chaîne de production.

Il existe plusieurs méthodes permettant de produire des plasmas à la pression atmosphérique. La plus simple consiste à appliquer une différence de potentiel entre deux

électrodes métalliques séparées par un gap gazeux. Dans ces conditions, les faibles libres parcours moyens mènent à une très forte multiplication électronique conduisant à des arcs électriques caractérisés par de fortes densités de particules chargées et des températures très élevées par rapport à la température ambiante. Parmi les solutions proposées pour éviter ce passage au régime d'arc électrique, on peut placer un matériau diélectrique dans l'espace inter-électrodes. Dans la configuration typique coplanaire, les deux électrodes sont recouvertes d'un diélectrique. Les décharges dans ces configurations sont nommées « Décharges contrôlées par Barrière Diélectrique » (DBD). L'utilisation des DBD, alimentée par un champ électrique oscillant à des fréquences de l'ordre du kilohertz, invoque un certain nombre de défis scientifiques et technologiques. En particulier, des phénomènes de filamentation, de contraction et d'auto-organisation de la décharge ont été observés [4]. Typiquement, la DBD à la pression atmosphérique se retrouve dans un régime filamentaire, et plus rarement dans un régime homogène [5]. Selon un choix judicieux des conditions opératoires, la production et l'entretien d'une DBD en régime homogène fut démontré par plusieurs auteurs [6-13]. Cependant, la majorité des travaux présentés dans la littérature scientifique se focalise sur les décharges homogènes en hélium et en azote [14, 15]. Ainsi, les décharges homogènes en milieux réactifs, pertinents pour les applications, ont beaucoup moins été étudiées d'un point de vue de la physique et de la chimie du plasma.

Dans ce contexte, l'objectif de ce mémoire de maîtrise est de réaliser une étude fondamentale de pointe des DBDs en milieux réactifs. Pour se faire, l'étude s'est focalisée sur la DBD homogène en gaz vecteur d'hélium (He), puisque celle-ci s'avère particulièrement riche en informations mesurables par spectroscopie d'émission optique couplée à des modèles collisionnels-radiatifs. De plus, les plasmas d'hélium sont caractérisés par de fortes populations d'atomes dans des niveaux d'énergie métastables (19.82 eV par rapport au niveau d'énergie fondamental). Ce réservoir d'énergie fait en sorte que les espèces réactives peuvent être excitées dans le plasma par des mécanismes de Penning et peuvent donc devenir observable par spectroscopie d'émission optique.

Plus spécifiquement, nos travaux ont été réalisés dans un réacteur de type DBD pertinent pour le traitement de surface. Plus spécifiquement, celui-ci vise le dépôt de couches minces fonctionnelles et multifonctionnelles.

Pour le dépôt de couches minces, des DBD en présence d'un précurseur organosilicié (HMDSO) et/ou d'un agent oxydant (N_2O) ont été étudiées. D'une part, la condition en He-HMDSO a été sélectionnée parce qu'elle permet de produire des couches minces de type $SiOCH$ reconnues pour leurs propriétés hydrophobes [1]. D'autre part, la condition en He-HMDSO- N_2O a été sélectionnée pour les couches minces de type $SiOx$, souvent hydrophiles [16]. Comme l'inhomogénéité des couches minces constitue bien souvent un enjeu de taille dans ce type d'applications [17, 18], nous avons mis au point de nouveaux diagnostics électriques et spectroscopiques pour réaliser des mesures résolues spatialement et temporellement dans ce type de plasmas.

Le mémoire est présenté en trois chapitres. Un premier chapitre propose une synthèse des principes généraux et de la littérature sur les DBD homogènes à la pression atmosphérique en se focalisant sur l'hélium comme gaz vecteur. Le chapitre débute par les diagnostics électriques. En partant de la description d'un circuit électrique équivalent des DBD, accompagné de ses équations permettant de remonter à des propriétés fondamentales, on termine la section sur la présentation des caractéristiques typiques de cette décharge. Ensuite, une section aborde les diagnostics optiques. Par la spectroscopie d'émission optique, on identifie les espèces présentes dans la décharge ainsi que les mécanismes de population et de dépopulation de certaines des espèces excités, principalement les niveaux excités $n=3$ de l'hélium. Puis, une présentation du modèle collisionnel-radiatif (CR) pour l'hélium, récemment mis au point à l'Université de Montréal [19], est faite. Enfin, le chapitre se termine avec une section sur les propriétés fondamentales de ce type de décharge. Les propriétés physiques, comme la température et la densité des électrons ainsi que la densité d'atomes dans un niveau métastable, de la décharge en condition d'hélium nominale pure sont présentées. Pour conclure, une étude réalisée dans le groupe portant sur l'évolution de ces propriétés en milieux réactifs pour le traitement du bois est survolée.

Le second chapitre décrit le dispositif expérimental ainsi que les outils de caractérisation électrique et optique mis au point dans ce travail. En particulier, on présente les méthodes de mesure spectroscopique et électrique qui permettent de faire des mesures avec une résolution spatiale et temporelle. Le troisième chapitre est dédié à l'étude électrique et spectroscopique de DBD en conditions de dépôt de couches minces. En conclusion, les principales contributions

apportées par ces mesures et analyses sont revues et quelques perspectives de recherche sont discutées.

Chapitre 1 :

Principes généraux et revue de littérature des DBD

Il existe plusieurs régimes de DBD à la pression atmosphérique, notamment le régime filamentaire et le régime homogène. Les deux types de décharges principalement observés dans le régime homogène sont la décharge de Townsend à la pression atmosphérique (DTPA) et la décharge luminescente à la pression atmosphérique (DLPA) [15]. Dans le cadre de ce mémoire de maîtrise, l'étude est centrée sur la DLPA, en milieux réactifs, pour des applications de traitement de surface. Ce premier chapitre présente donc une synthèse des principes généraux et de la littérature englobant ces décharges, alimentée en basses fréquences, en commençant par la présentation des diagnostics électriques, suivi des diagnostics optiques ainsi que des propriétés fondamentales de ces décharges. Finalement, un survol d'une étude des propriétés de la DLPA en milieu réactif pour le traitement du bois est fait.

1.1 Diagnostics électriques d'une DLPA d'hélium

Dans cette sous-section, la description d'un circuit électrique équivalent de la cellule de décharge d'une DLPA, à la figure 1.1, ainsi que l'utilisation de celui-ci pour définir des équations entre les différentes quantités caractéristiques de la décharge sont faites. Par la suite, les caractéristiques et l'émission lumineuse sont présentées.

1.1.1 Circuit électrique équivalent d'une DBD

Les grandeurs caractéristiques d'une DBD, telle que la tension gaz (V_g) et le courant de conduction (I_d), peuvent être obtenues à partir de mesures expérimentales de caractéristiques courant-tension et de calculs faits à partir d'un modèle de circuit électrique équivalent de la décharge, comme développé par Naudé *et. al.* [20].

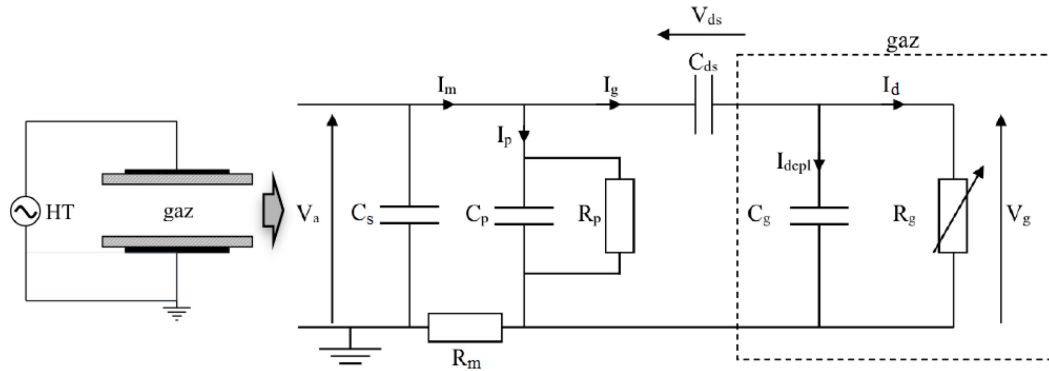


Figure 1.1. Circuit équivalent électrique d'une DLPA. Adapté de [20, 21].

Théoriquement, lorsque la décharge est éteinte, elle peut être représentée par un circuit électrique équivalent composé d'un condensateur plan en série avec une source d'alimentation à haute tension, telle qu'illustré à gauche de la figure 1.1. Dans ce cas, on aura un système capacitif, qui se traduit par un courant en avance sur la tension de 90° . Par contre, en pratique, on obtient toujours une avance légèrement plus faible, ce qui s'explique par la présence d'éléments parasites dans le circuit [21] sur lesquels on reviendra.

Tout d'abord, la partie capacitive de la DBD se découple en une capacité pour les diélectriques solides (C_{ds}) et une capacité pour le gaz (C_g). Tel qu'évoqué, lorsqu'on considère un système expérimental, il faut considérer les éléments parasites dans le circuit, représentés ici en partie par la capacité parasite (C_p). De plus, certains instruments de mesure, comme la sonde haute tension permettant de mesurer la tension appliquée (V_a), peuvent ajouter une capacité (C_s) au circuit – ici elle est illustrée bien qu'elle soit généralement négligeable.

Avant le claquage du gaz, le gaz est isolant et seule la branche de gauche du circuit dans l'encadré pointillé est nécessaire pour le représenter. Le gaz se comporte comme une capacité (C_g). Une fois la décharge amorcée, le gaz devient partiellement conducteur et c'est la branche de droite dans l'encadré pointillé qui représente son caractère conducteur. La décharge électrique est représentée par une résistance variable (R_g) (en parallèle avec la capacité gaz) dans laquelle un courant de conduction (I_d) y circule. Notons que lorsque la décharge est amorcée, l'impédance du gaz varie sans que la capacité du gaz ne soit modifiée. Ceci s'explique par le faible (10^{-5}) degré d'ionisation de la DLPA. Pour représenter la décharge qui s'éteint à

chaque demi-cycle de la tension appliquée, on considère que la valeur de la résistance variable tend vers l'infini au moment de l'extinction. Ainsi, les grandeurs caractéristiques de la décharge, V_g et I_d , peuvent être calculées à partir des mesures (I_m , V_a) connaissant C_g , C_{ds} , C_p , et R_p .

La mesure du courant circulant dans le circuit (I_m) peut se faire en mesurant la tension (V_m) aux bornes d'une résistance de mesure (R_m), placée en série avec l'électrode reliée à la masse. Par la suite, avec la loi d'Ohm, $I_m = V_m/R_m$, on trouve le courant. La valeur de la résistance de mesure utilisée généralement est 50Ω . Une attention particulière doit être portée au choix de cette résistance de sorte à ce qu'elle conserve un comportement résistif sur une large gamme de fréquences. La mesure de I_m peut aussi être faite par induction avec une bobine de Rogowski placée autour du fil relativement au même endroit. Cette dernière méthode présente l'avantage d'être une mesure non intrusive mais elle est plutôt appropriée dans le cas où le courant à mesurer est fort. Dans les deux cas, les appareils utilisés (sonde, oscilloscope) doivent avoir une bande passante suffisante, se rappelant que même si la tension d'alimentation est sinusoïdale, les pics de courant peuvent avoir des temps de montée très courts.

Par la suite, on peut calculer chacune des capacités du circuit, équation 1.1, connaissant déjà la permittivité du vide (ϵ_0), la permittivité relative du matériau (ϵ_r), par exemple l'alumine ou l'hélium, sa surface (S), en m^2 , ainsi que son épaisseur (d), en m. Pour des condensateurs à plaques parallèles, on peut écrire :

$$C = \epsilon_r \epsilon_0 S / d \quad (1.1)$$

Pour donner des ordres de grandeurs de capacités pour la DLPA d'hélium, dans le cas d'une surface des électrodes $S = 11.4 \text{ cm}^2$, un diélectrique d'alumine (Al_2O_3) de permittivité donnée par le fabricant $\epsilon_r = 9.6$, d'épaisseur $d_{ds} = 0.635 \text{ mm}$, on trouve une capacité des diélectriques solides de $C_{ds} \approx 24.80 \text{ pF}$. Pour la capacité gaz, l'épaisseur correspond à l'espace inter-diélectriques, par exemple $d_g = 3 \text{ mm}$, la surface est la même que pour les diélectriques et on fait l'approximation pour l'hélium que ϵ_r tend vers 1, ce qui donne une $C_g \approx 1.09 \text{ pF}$. Comme les poids de ces capacités ont un grand impact sur les résultats calculés à partir des équations, que nous verrons plus loin, découlant du circuit équivalent, il est important d'estimer leurs valeurs avec la plus grande exactitude possible.

Notons que récemment, la possibilité que la surface effective occupée par la décharge soit différente, plus petite ou plus grande, que la surface chargée des diélectriques solides a été évoquée [22]. Dans ce cas, considérer que la surface est la même pour les diélectriques et le gaz pourrait fausser les calculs et donner de mauvais calculs des caractéristiques de la décharge (V_g et I_d) (les valeurs de ces capacités interviennent dans leur calcul). Pour l'instant, ce cas peut se produire et avoir impact réel dans une DTPA en azote mais ne semble pas avoir d'impact significatif aux niveaux des calculs en DLPA d'hélium.

Revenons maintenant aux éléments parasites dans le circuit comme les seules grandeurs manquantes pour remonter à celles de la décharge y sont reliées. L'origine de ces éléments parasites peut venir de la résistance (négligeable pour des longueurs faibles, de l'ordre du mètre) ou l'inductance (négligeable à des fréquences sous les 100 kHz) des câbles utilisés, de mauvaises connexions, de défauts d'isollements, ou d'ailleurs. Ces éléments parasites sont donc représentés par un circuit $R_p - C_p$ placé en parallèle avec le circuit de cellule de DBD de la figure 1.1. Les valeurs de ces éléments parasites peuvent être estimées à partir de mesures de courant et de tension lorsque la décharge est éteinte. Lorsqu'elle est éteinte, la décharge est donc caractérisée par une capacité équivalente (C_{eq}) englobant le couplage de C_g et C_{ds} , en série, avec C_p , en parallèle, soit l'équation 1.2.

$$C_{eq} = C_p + \frac{C_{ds} C_g}{C_{ds} + C_g} \quad (1.2)$$

Connaissant les valeurs de C_{ds} et C_g , on arrive à déterminer les valeurs de C_p et R_p à l'aide des mesures crête-à-crête de l'amplitude du courant et de la tension ainsi que du déphasage de la tension par rapport au courant (φ). Grâce à ces mesures, on peut déterminer le module (équation 1.3) et l'argument (équation 1.4) de l'impédance équivalente du circuit RC (Z_{RC}). Avec ces trois équations, on arrive donc à isoler les deux éléments parasites, R_p et C_p .

$$|Z_{RC}| = \frac{V_a}{I_m} = \frac{R_p}{\sqrt{1 + \omega^2 R_p^2 C_{eq}^2}} \quad (1.3)$$

$$\text{Arg}(Z_{RC}) = \varphi = -\tan^{-1}(\omega R_p C_{eq}) \quad (1.4)$$

Enfin, en substituant toutes ces grandeurs dans les équations à venir, on pourra calculer la V_g et le I_d . En se basant sur le circuit équivalent de la figure 1.1, on peut définir des équations liant les grandeurs ensemble selon sur les lois de circuit de Kirchhoff. Tout d'abord, on soustrait au courant mesuré ($I_m(t)$) le courant parasite ($I_p(t)$), ce qui donne le courant $I_g(t)$

$$I_g(t) = I_m(t) - \left(\frac{V_a(t)}{R_p} + C_p \frac{dV_a(t)}{dt} \right) \quad (1.5)$$

Ensuite, pour la tension gaz ($V_g(t)$), on soustrait la tension sur les diélectriques solides à la tension appliquée, se rappelant que la capacité des diélectriques (C_{ds}) est le rapport de proportionnalité entre la quantité de charges (Q_{ds}) présentes sur les deux diélectriques et la tension (V_{ds}) leur étant appliquée

$$V_g(t) = V_a(t) - \frac{1}{C_{ds}} \int_{t_0}^{t_0+t} I_g(t) dt + V_{ds}(t_0) \quad (1.6)$$

où $V_{ds}(t_0)$ est une constante définie telle que la valeur moyenne de $V_{ds}(t)$ soit nulle. Une fois $V_g(t)$ trouvée, on peut calculer $I_d(t)$ en soustrayant le courant de déplacement au courant $I_g(t)$

$$I_d(t) = I_g(t) - C_g \frac{dV_g(t)}{dt} \quad (1.7)$$

Ainsi, on obtient un suivi temporel de la tension et du courant de la décharge. À partir de $V_g(t)$ et $I_d(t)$, on peut ensuite calculer la puissance moyenne dissipée dans la décharge par unité de surface ($P_{moy.surf.}$), habituellement donnée en W/cm^2 . En calculant de la puissance instantanée, donnée par $P_{inst}(t) = I_d(t) V_g(t)$, en la moyennant sur une période T , et en la divisant par la surface des électrodes, en cm^2 , à l'équation 1.8, on obtient la puissance moyenne dissipée dans la décharge par unité de surface.

Une seconde méthode de calcul permet de remonter, à toutes fins pratiques, à la même $P_{moy. surf.}$ ce qui peut être pratique lorsque, par exemple, l'évolution de la tension gaz calculée

ne semble pas valide due à des problèmes techniques et qu'on désire s'en affranchir. Cette seconde méthode de calcul, utilisant la tension appliquée $V_a(t)$, la valeur efficace de la tension appliquée $V_{a\text{ eff}}$, le $I_m(t)$ et la R_p , est aussi définie à l'équation 1.8, à la suite de la première méthode.

$$P_{moy. surf.} = \frac{\frac{1}{T} \int_0^T I_d(t) V_g(t) dt}{S} = \frac{\frac{1}{T} \int_0^T I_m(t) V_a(t) dt - \frac{V_{a\text{ eff}}^2}{R_p}}{S} \quad (1.8)$$

Le dernier terme du membre droit de l'équation 1.8 permet de considérer la puissance perdue par effet Joule dans les éléments parasites résistifs du circuit électrique. Lorsque la puissance est suffisamment élevée ce terme est petit devant la puissance effectivement dissipée dans la décharge et il peut être négligé.

1.1.2. Grandeurs électriques caractéristiques de la décharge

Sachant maintenant comment remonter aux grandeurs électriques caractéristiques de la DLPA, on peut s'intéresser à leur comportement en hélium et comment la décharge se distingue des autres régimes de DBD. Typiquement, le courant de décharge et les différentes tensions de la DLPA montrent une évolution temporelle similaire à celle présentée à la figure 1.2.

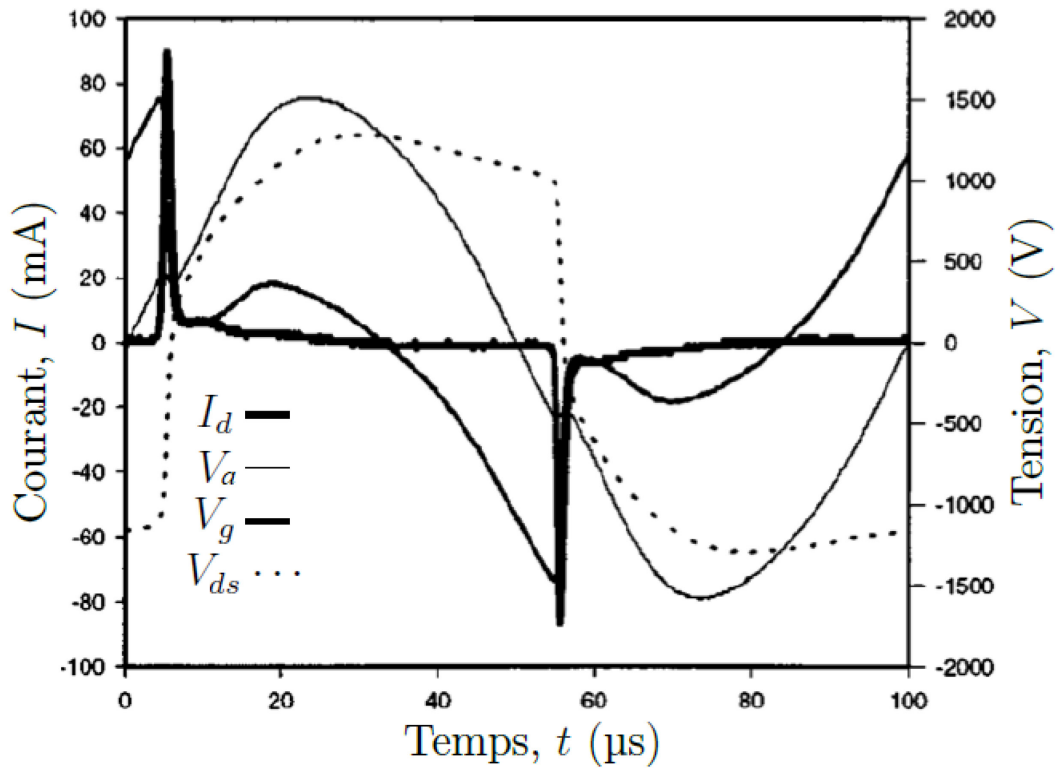


Figure 1.2. Évolution temporelle de la tension appliquée (V_a), de la tension gaz (V_g), de la tension sur les diélectriques solides (V_{ds}) ainsi que du courant de conduction (I_d) au cours d'un cycle d'oscillation de la tension appliquée dans une DLPA en hélium. L'évolution du courant mesuré (I_m) est similaire à celle du courant de décharge. Adapté de [23].

Son comportement électrique se distingue par un fort courant de décharge I_d sur un temps court par rapport à la demi-période du champ électrique appliqué et une tension gaz V_g qui chute rapidement lorsque I_d débute son augmentation importante. Cette augmentation importante de I_d et cette largeur du pic de courant correspond au claquage du gaz et à la durée de la décharge, respectivement.

Au niveau de la tension V_a , lors du claquage du gaz, on observe un bris de pente dans la forme sinusoïdale. Alors que la tension gaz dans la DTPA forme un plateau lors du claquage, la DLPA présente une chute de la tension gaz après le claquage. L'accumulation des charges à la surface des diélectriques, illustrée par l'évolution de V_{ds} , est en cause de la chute de tension gaz. Cette chute ralentit le développement des avalanches électroniques, ce qui maintient le régime homogène de la décharge. De plus, l'augmentation de V_{ds} entre deux claquages permet

d'amplifier l'émission d'électrons secondaires en début de demi-période, ce qui facilite donc l'établissement d'une décharge homogène en multipliant les électrons germes.

Typiquement, le courant de la DLPA est caractérisé par un seul pic, donc un seul claquage du gaz, par demi-période, contrairement au régime filamentaire qui en présente plusieurs pour le même intervalle. L'amplitude du pic est couramment de l'ordre des quelques dizaines de milliampères, 90 mA dans la figure 1.2.

Quant à la dynamique d'allumage et d'extinction de la décharge, le temps de montée est plus court, environ 1 μ s, que le temps d'atténuation du pic. On distingue deux étapes de cette atténuation, tout d'abord une diminution rapide, environ de 2 μ s, jusqu'à une valeur d'environ 7 mA suivi d'une diminution plus lente d'un facteur 10, jusqu'à une valeur de courant presque nulle [23]. Cette dernière étape s'observe par l'épaule à la suite du pic de courant.

Quelques cycles après le claquage du gaz, la décharge devient stationnaire, ce qui se traduit par une forme similaire de tous les pics de courant de même signe à l'échelle de plusieurs périodes. Il est possible que l'amplitude d'un pic de courant positif diffère de celle du pic négatif suivant. Ceci s'explique, la plupart du temps, par de l'asymétrie dans la géométrie de la cellule de décharge causée par la présence d'un substrat ou d'une couche mince, en cours de dépôt, interagissant avec la décharge, dans l'espace inter-diélectriques.

On obtient habituellement la DLPA pour des fréquences d'excitation de l'ordre des dizaines de kilohertz dans les gaz rares. Les ordres de grandeur typiques des caractéristiques électriques de la DLPA sont répertoriés au tableau I. On note que les densités de puissances sont typiquement de 0.1 W/cm³ [23]

Tableau I. Ordres de grandeur caractéristiques d'une décharge luminescente à la pression atmosphérique. Adapté de [15].

Décharge Luminescente à la Pression Atmosphérique	
Durée	Quelques μs
Densité de courant ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	10 – 100
Gaz vecteur	Mélange Penning He, Ar, Ne
Gap de gaz typique	> 2 mm
Fréquence typique	> 1 kHz
Puissance à 10 kHz	$\sim 0.1 \text{ W/cm}^3$

Bien que la DLPA soit souvent caractérisée par un seul pic de courant par demi-période de la tension appliquée, il est possible d'en observer plus d'un sur une même demi-période, ce qui permet d'augmenter la puissance dissipée dans la décharge [24]. C'est ce qu'on appelle le régime multi-pics récemment étudié par Pellerin-Boudriau *et al.* [25]. Pour transiter dans ce régime de la DLPA on peut soit augmenter la V_a , soit introduire des impuretés en faible concentration – celles-ci jouant un rôle important dans l'entretien de la décharge. La figure 1.3 montre l'effet de la tension appliquée sur le nombre de pics de courant par demi-période.

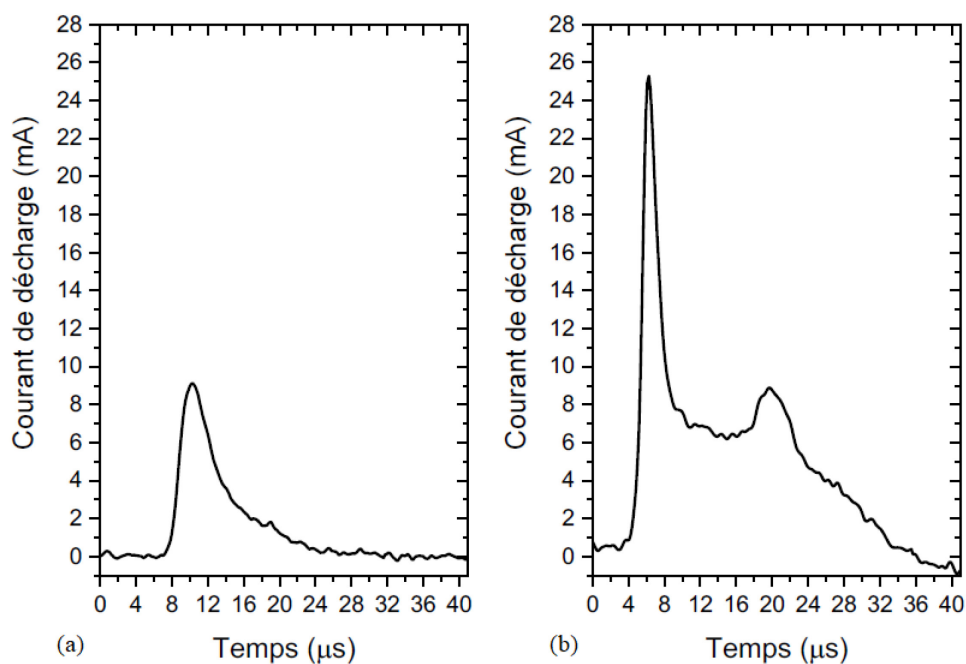


Figure 1.3. Évolution temporelle du courant de décharge pour une demi-période de tension appliquée de (a) 1.3 kV_{cc} et de (b) 2.5 kV_{cc}. Un deuxième pic de courant est visible à plus forte tension appliquée. Adapté de [24].

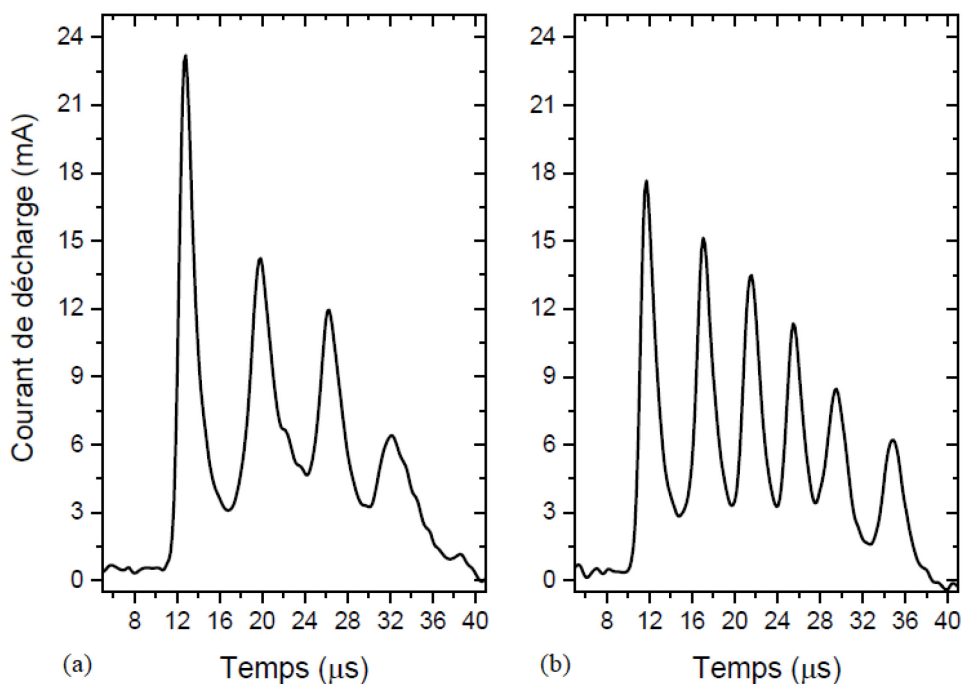


Figure 1.4. Évolution temporelle du courant de décharge pour une demi-période de tension appliquée en présence d'une concentration de précurseur (HMDSO) de (a) 80 ppm et de (b) 160 ppm. Adapté de [24].

La caractéristique d'un seul pic de courant disparaît aussi en présence de faible concentration de précurseur, destinés au dépôt de couches minces. La figure 1.4 montre l'évolution du régime multi-pics en augmentant la concentration d'un précurseur organosilicié, l'hexaméthylsiloxane (HMDSO), dans l'atmosphère d'hélium. Lorsque la concentration de précurseur double pour une même tension appliquée, l'amplitude du premier pic de courant est atténuée et la durée des pics de courant est diminuée au bénéfice d'en avoir un nombre plus important. Des études précédentes ont conclu que l'évolution du régime multi-pics était étroitement liée à la désexcitation collisionnelle des atomes d'hélium métastables (He^m) par les impuretés. Ainsi, l'augmentation de la concentration d'impuretés dans le mélange gazeux conduit à une diminution du premier pic de courant et à une augmentation importante du nombre de pics secondaires. Enfin, à plus hautes concentrations, la décharge se rapproche davantage du régime filamentaire [24].

1.2. Diagnostics optiques d'une DLPA d'hélium

Un second type de diagnostics communément utilisé pour la caractérisation des DBD, est l'imagerie optique combinée ou non avec la spectroscopie d'émission optique (SEO). Ces méthodes permettent généralement d'obtenir de l'information sur les espèces émettant un rayonnement électromagnétique dans la décharge ce qui peut bien compléter l'information acquise par les diagnostics électriques.

Cette sous-section débute donc en présentant une distribution spatiale dans l'espace inter-diélectriques de la DLPA. Par la suite, un spectre d'émission optique global qui identifie les principales émissions de la DLPA est illustré. Ensuite, les principaux mécanismes de population et de dépopulation des niveaux excités $n=3$ de l'hélium sont décrits alors que les principaux mécanismes derrière les autres émissions remarquables du spectre sont brièvement discutés. Notamment, on discute des mécanismes associés aux émissions optiques à 391 nm et 430 nm, provenant de l'ion N_2^+ et d'un fragment du HMDSO respectivement. Puis, la sous-

section est complétée par une brève description du modèle CR développé pour l'hélium et qui permet des analyses de la température des électrons.

1.2.1. Émission lumineuse

L'émission lumineuse typique de la DLPA en hélium est présentée à la figure 1.5. L'utilisation de l'imagerie rapide via une caméra avec des temps de pause très courts (de la dizaine à la centaine de ns) par rapport à la durée de la décharge permet d'observer l'évolution de sa distribution spatiale lumineuse. Cette distribution spatiale se sépare en des zones lumineuses et sombres rappelant la distribution spatiale de la décharge luminescente obtenue à basse pression et en courant continu [26]. Le nom de «décharge luminescente» de ce régime homogène de DBD vient d'ailleurs de ces similarités au niveau de l'émission lumineuse et des ordres de grandeur des densités de particules chargées dans la chute cathodique, la lueur négative et la colonne positive [23].

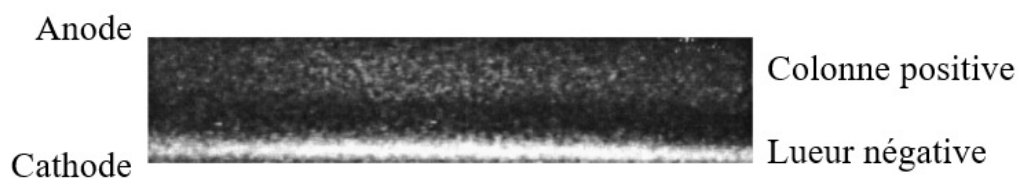


Figure 1.5. Photographie rapide avec un temps de pause de 10 ns réalisée au maximum du courant d'une DLPA en hélium avec une distance inter-diélectriques de 5 mm. Adapté de [23].

Pour ce régime homogène, on observe une zone de forte intensité lumineuse contractée près de la cathode, la lueur négative, ainsi qu'une zone de faible intensité lumineuse plus large dans le gap gazeux, la colonne positive. L'absence de lumière entre les deux zones correspond donc à l'espace sombre de Faraday. Ainsi, on retrouve les régions lumineuses et sombres principales observées dans les décharges luminescentes à basse pression. Dans la lueur négative se trouve probablement aussi la lueur cathodique puisqu'elles ne sont pas distinguables à haute pression [27].

1.2.2. Spectre global et identification des espèces

Un spectre d'émission optique global entre 280 nm et 800 nm de la DLPA d'hélium intégré sur tout l'espace inter-électrodes et sur tout le cycle de la tension appliquée est présenté en deux parties à la figure 1.6.

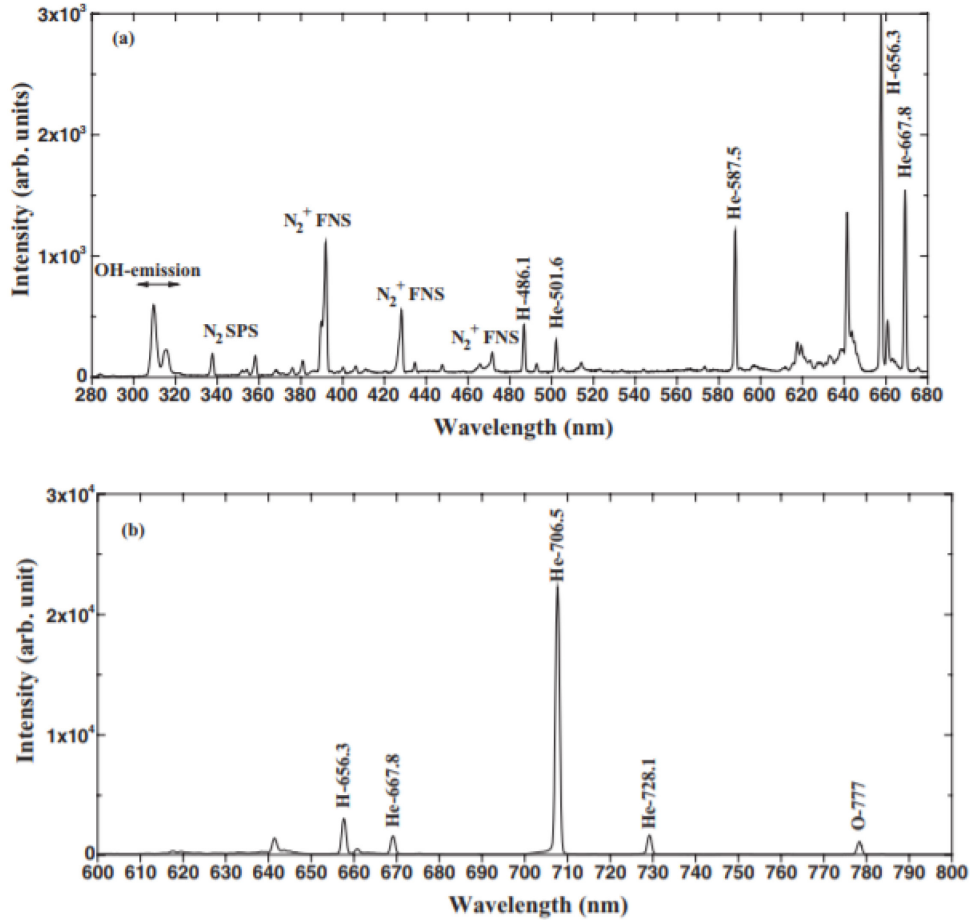


Figure 1.6. Spectre d'émission optique global en hélium pour une fréquence d'excitation de 12 kHz, une tension appliquée de 4 kV_{cc}. Les raies d'émission des niveaux d'énergie $n=3$ de l'hélium sont visibles ainsi que raies et bandes d'émission provenant des impuretés (O, H, N₂, N₂⁺ et OH). [19]

Celui-ci présente la signature évidente de quatre raies d'hélium à 587.5 nm, 667.8 nm, 706.5 nm et 728.1 nm, provenant des transitions optiques des états, dans la notation de couplage LS, $3^3D \rightarrow 2^3P$, $3^1D \rightarrow 2^1P$, $3^3S \rightarrow 2^3P$ et $3^1S \rightarrow 2^1P$ respectivement. Par la suite, pour simplifier l'écriture, on notera la longueur d'onde de ces transitions en arrondissant au nanomètre. L'émission plus faible d'hélium à 501.6 nm peut aussi être observée.

Hormis les émissions d'hélium attendues, la présence d'impuretés d'air dans la décharge d'hélium s'observe principalement par l'émission de raies associées à l'oxygène (notamment à 777 nm) et à l'hydrogène (les premières raies de la série de *Balmer*). On observe également la présence de certaines bandes d'émission moléculaire, aussi attribuées à des impuretés d'air, comme le second système positif de N_2 (dont la tête de bande principale est à 337 nm), abrégé *SPS* de l'anglais *second positive system*, et le premier système négatif de N_2^+ (dont la tête de bande principale est à 391 nm), abrégé *FNS* de l'anglais *first negative system*. Bien qu'elles soient de degré de pureté ultra élevée (99.999% : $O_2 < 1$ ppm, $H_2O < 2$ ppm, $N_2 < 5$ ppm, THC < 0.5 ppm), les bouteilles d'alimentation en hélium peuvent être l'une des causes de ces impuretés dans la décharge. Les autres sources principales d'impuretés sont les fuites d'air dans le réacteur ou encore le dégazage d'un substrat dans l'enceinte.

En se reportant au diagramme des niveaux d'énergie de l'hélium à la figure 1.7, on remarque que les raies d'émission visibles de l'hélium correspondent toutes à des transitions issues d'un niveau $n=3$ vers un niveau $n=2$. Plus spécifiquement, on remarque que la multiplicité de l'état (singulet ou triplet) est conservée lors de la transition à l'autre état, par exemple pour la transition émettant un photon à 588 nm, l'atome d'hélium va de l'état triplet d'énergie supérieure 3^3D vers l'état triplet d'énergie inférieure 2^3P . La figure 1.7 sera aussi utilisée plus loin pour illustrer les différents mécanismes de population et de dépopulation des niveaux $n=3$ de l'hélium.

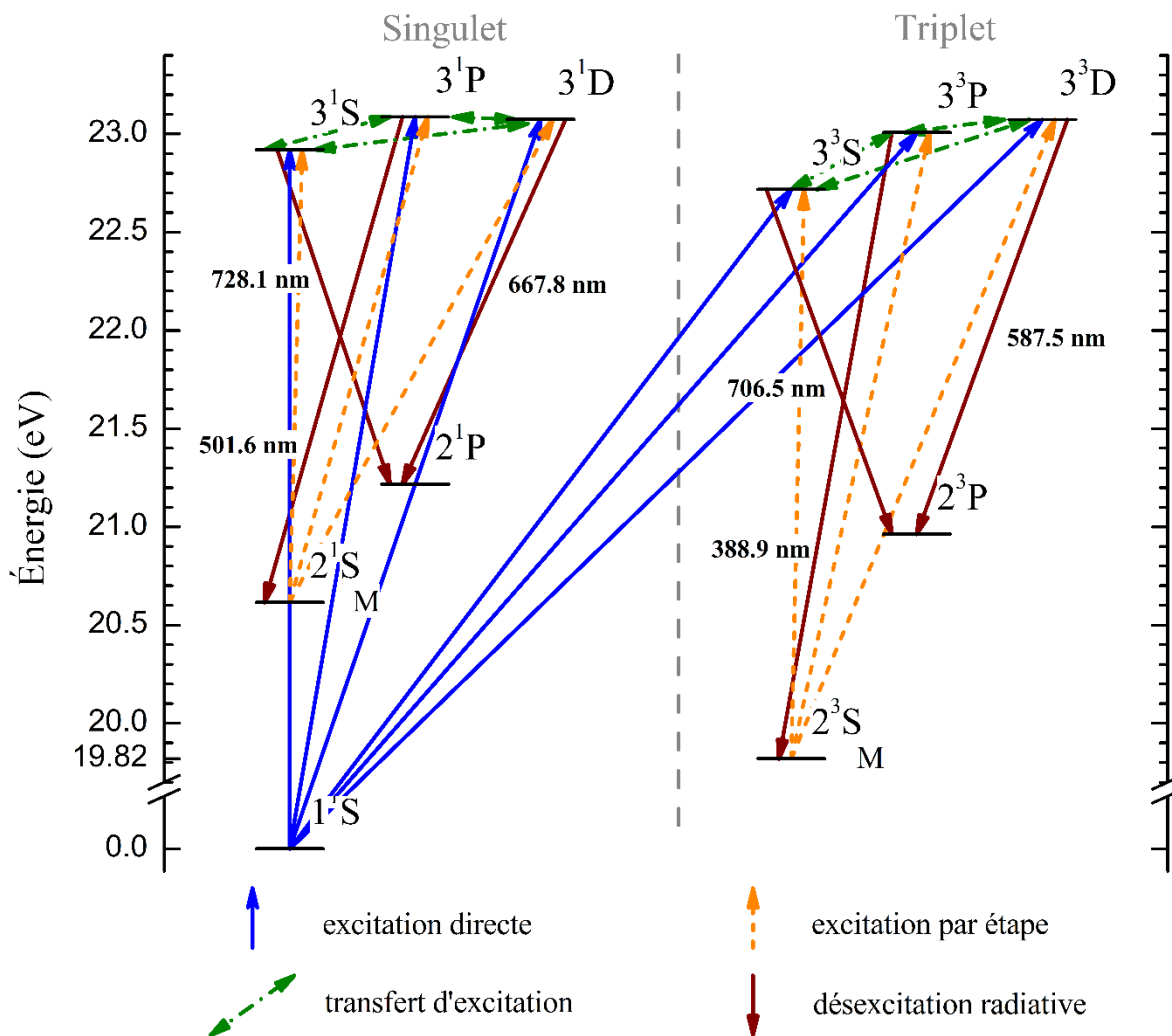


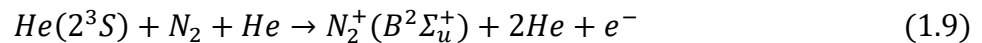
Figure 1.7. Diagramme des niveaux d'énergie considérés de l'hélium, soit du niveau fondamental aux niveaux $n=3$. Les principaux mécanismes de population et de dépopulation des niveaux $n=3$ y sont aussi illustrés, excluant la désexcitation collisionnelle.

Toujours sur la figure 1.7, il convient de mentionner que les deux premiers niveaux d'excitation, 2^1S et 2^3S d'énergie de 19.8 eV et 20.6 eV respectivement, sont dans un état métastable, identifiés par un *M* sur la figure. Essentiellement, selon les règles de sélection de la mécanique quantique, les atomes excités à un de ces deux niveaux métastables possèdent une probabilité d'émission optique très faible, voire interdite, ce qui leur procure une longue durée de vie dans les plasmas faiblement ionisés devant celle des atomes excités dans un état radiatif (quelques dizaines de ns). Typiquement, à la pression atmosphérique, la longévité de ces états métastables est contrôlée par les collisions avec des atomes ou molécules neutres – ceux-ci étant

en présence importante dans l'enceinte. Soulignons aussi qu'en plus de leur longue durée de vie, leur énergie est particulièrement haute (≥ 19.8 eV). Cette combinaison rend la contribution de ces espèces très significative au niveau de l'ionisation et de l'excitation par étapes dans la décharge mais aussi des processus d'excitation et d'ionisation de Penning [28, 29]. Ces mécanismes sont à l'origine de l'effet mémoire (ensemencement du gaz en électrons germes entre deux décharges) nécessaire à l'obtention d'un claquage de type Townsend dans ces conditions.

C'est d'ailleurs dû à ces deux propriétés remarquables des métastables d'hélium (durée de vie et énergie) qu'on dit que les décharges en gaz vecteur d'hélium sont très riches en information au niveau de la spectroscopie d'émission optique parce que ces espèces mettent bien en évidence la présence d'impuretés dans la décharge sur le spectre, même en faible concentration.

Pour prendre un exemple sur les émissions observées du spectre global plus haut, l'état $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ donnant lieu aux émissions de tête de bande à 391 nm est principalement peuplé par la réaction d'ionisation de Penning de l'état métastable $He(2^3S)$ sur une molécule de N_2 , présente en impureté, selon la réaction suivante [30] :



Par ailleurs, cette structure de bande de l'ion N_2^+ cache très souvent la raie d'hélium attendue à 388.9 nm pour la transition $He(3^3P) \rightarrow He(2^3S)$.

1.2.3. Modèle collisionnel-radiatif des niveaux $n = 3$ de l'hélium

Maintenant qu'on a identifié les espèces associées aux émissions présentes sur le spectre de la DLPA en hélium, on peut s'intéresser à l'information qu'on peut obtenir de ces intensités. Mais avant tout, comme on utilise un dispositif expérimental pour obtenir ce spectre, il faut savoir que l'intensité lumineuse mesurée n'est pas exactement l'intensité réelle émise par la source. En effet, la lumière émise par la source passe par une multitude d'éléments optiques, pouvant altérer l'intensité réelle de celle-ci, avant d'arriver au détecteur de la caméra. C'est

pourquoi, lorsqu'on fait des analyses quantitatives, on voudra corriger le spectre d'émission optique mesuré par une fonction de réponse de l'appareil. Cette fonction de réponse n'étant pas constante, elle dépendra de la longueur d'onde d'émission du photon détecté ainsi que des différentes composantes dans le chemin optique du photon telles une lentille, une fibre optique, les miroirs et le réseau du spectromètre, le détecteur de la caméra lui-même, etc...

On détermine la fonction de réponse en mesurant le spectre d'une lampe de calibration, émettant généralement sur une large plage de longueurs d'onde, par exemple un rayonnement de corps noir, et en divisant cette intensité mesurée par l'intensité réelle de la lampe. Cette intensité réelle est fournie par le fabricant de la lampe et typiquement donnée en $W\ nm^{-1}$. Une attention particulière doit donc être portée aux unités des deux intensités. Généralement l'intensité mesurée par un spectromètre est donnée en *comptes* $s^{-1}\ nm^{-1}$ et on doit prendre en compte l'énergie des photons, en fonction de leur longueur d'onde, en la multipliant par hc/λ ($W\ s^{-1}$). Ainsi la fonction de réponse de l'appareil est donnée par

$$f(\lambda) = \frac{I_{mesurée} \times \left(\frac{hc}{\lambda}\right)}{I_{réelle}} \quad (1.10)$$

De manière générale, on sait que l'intensité réelle, émise par un atome excité dans un milieu optiquement mince est décrite par

$$I_{ij} = f(\lambda_{ij})A_{ij}n_i \quad (1.11)$$

où $f(\lambda_{ij})$ est la fonction de réponse du spectromètre, A_{ij} est le coefficient d'Einstein pour l'émission spontanée et n_i est la densité de population du niveau émetteur.

On s'intéressera donc à connaître la densité du niveau émetteur. Pour ce faire, il faut déterminer quels sont les mécanismes de gains et de pertes de ce niveau qui sont significatifs. Ces mécanismes pour chacun des six niveaux $n=3$ de l'hélium sont répertoriés au tableau II sous forme de collisions.

Tableau II. Liste des mécanismes significatifs de population et de dépopulation considérés. Adapté de [31].

Type de réaction	Réaction
Gains de populations d'un niveau n=3 par collisions entre un électron et le niveau fondamental (excitation directe)	$\text{He} + e^- = \text{He}[3^1\text{S}] + e^-$ $\text{He} + e^- = \text{He}[3^1\text{P}] + e^-$ $\text{He} + e^- = \text{He}[3^1\text{D}] + e^-$ $\text{He} + e^- = \text{He}[3^3\text{S}] + e^-$ $\text{He} + e^- = \text{He}[3^3\text{P}] + e^-$ $\text{He} + e^- = \text{He}[3^3\text{D}] + e^-$
Gains de populations d'un niveau n=3 par collisions entre un électron et un niveau métastable 2 ¹ S ou 2 ³ S (excitation par étape)	$\text{He}[2^1\text{S}] + e^- = \text{He}[3^1\text{S}] + e^-$ $\text{He}[2^1\text{S}] + e^- = \text{He}[3^1\text{P}] + e^-$ $\text{He}[2^1\text{S}] + e^- = \text{He}[3^1\text{D}] + e^-$ $\text{He}[2^1\text{S}] + e^- = \text{He}[3^3\text{S}] + e^-$ $\text{He}[2^1\text{S}] + e^- = \text{He}[3^3\text{P}] + e^-$ $\text{He}[2^1\text{S}] + e^- = \text{He}[3^3\text{D}] + e^-$ $\text{He}[2^3\text{S}] + e^- = \text{He}[3^1\text{S}] + e^-$ $\text{He}[2^3\text{S}] + e^- = \text{He}[3^1\text{P}] + e^-$ $\text{He}[2^3\text{S}] + e^- = \text{He}[3^1\text{D}] + e^-$ $\text{He}[2^3\text{S}] + e^- = \text{He}[3^3\text{S}] + e^-$ $\text{He}[2^3\text{S}] + e^- = \text{He}[3^3\text{P}] + e^-$ $\text{He}[2^3\text{S}] + e^- = \text{He}[3^3\text{D}] + e^-$
Gains de populations d'un niveau n=3 par collisions entre un neutre fondamental et un autre niveau n=3 (transfert d'excitation)	$\text{He}[3^1\text{P}] + \text{He} = \text{He}[3^1\text{S}] + \text{He}$ $\text{He}[3^1\text{P}] + \text{He} = \text{He}[3^1\text{D}] + \text{He}$ $\text{He}[3^1\text{D}] + \text{He} = \text{He}[3^1\text{S}] + \text{He}$ $\text{He}[3^1\text{D}] + \text{He} = \text{He}[3^1\text{P}] + \text{He}$ $\text{He}[3^3\text{P}] + \text{He} = \text{He}[3^3\text{S}] + \text{He}$ $\text{He}[3^3\text{P}] + \text{He} = \text{He}[3^3\text{D}] + \text{He}$ $\text{He}[3^3\text{D}] + \text{He} = \text{He}[3^3\text{S}] + \text{He}$ $\text{He}[3^3\text{D}] + \text{He} = \text{He}[3^3\text{P}] + \text{He}$
Pertes de populations d'un niveau n=3 par émission spontanée (désexcitation radiative)	$\text{He}[3^1\text{S}] = h\nu_{728.1 \text{ nm}} + \text{He}[2^1\text{P}]$ $\text{He}[3^1\text{P}] = h\nu_{501.6 \text{ nm}} + \text{He}[2^1\text{S}]$ $\text{He}[3^1\text{D}] = h\nu_{667.8 \text{ nm}} + \text{He}[2^1\text{P}]$ $\text{He}[3^3\text{S}] = h\nu_{706.5 \text{ nm}} + \text{He}[2^3\text{P}]$ $\text{He}[3^3\text{P}] = h\nu_{388.9 \text{ nm}} + \text{He}[2^3\text{S}]$ $\text{He}[3^3\text{D}] = h\nu_{587.6 \text{ nm}} + \text{He}[2^3\text{P}]$
Pertes de populations d'un niveau n=3 par collision avec le niveau fondamental (en bloc) (désexcitation collisionnelle)	$\text{He}[3^1\text{S}] + \text{He} = \text{He}[\text{X}] + \text{He}$ $\text{He}[3^1\text{D}] + \text{He} = \text{He}[\text{X}] + \text{He}$ $\text{He}[3^1\text{P}] + \text{He} = \text{He}[\text{X}] + \text{He}$ $\text{He}[3^3\text{S}] + \text{He} = \text{He}[\text{X}] + \text{He}$ $\text{He}[3^3\text{P}] + \text{He} = \text{He}[\text{X}] + \text{He}$ $\text{He}[3^3\text{D}] + \text{He} = \text{He}[\text{X}] + \text{He}$

De cet ensemble de réactions, Gangwar *et. al.* ont développé un modèle collisionnel-radiatif (CR) pour décrire les populations des niveaux $n=3$ de l'hélium dans la DLPA [19]. Ce modèle prédit la densité des niveaux $n=3$ de l'hélium excités par impact électronique soit sur un état fondamental, soit sur un état métastable et prend en compte les mécanismes de transfert d'excitation entre les niveaux $n=3$ ainsi que les mécanismes de désexcitation radiative et collisionnelle. De plus, en s'inspirant d'un modèle de Donnelly [32], les transitions issues des niveaux $n > 3$ qui pourraient participer à la création des niveaux $n = 3$ par effet cascade sont implicitement considérées dans le choix de leurs sections efficaces de créations (*cascading cross-sections*). Considérant tous ces processus, les densités des niveaux sont calculées par l'équation de conservation des particules (équation 1.12) développée pour chacun des six niveaux $n=3$.

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (n\vec{v}) = G_n - P_n \quad (1.12)$$

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

Les auteurs font l'hypothèse que la décharge est quasi-stationnaire, car le nombre de collisions entre les espèces par seconde est grandement supérieur à la fréquence de la tension appliquée. De plus, les processus de transport peuvent être négligés devant les processus collisionnels. Ainsi, l'équation 1.12 se simplifie à une égalité entre les gains et les pertes par collisions.

Sachant que le terme de gain pour la première réaction au tableau II s'écrit comme

$$G_{1S} = k_g^{1S} n_{He} n_e \quad (1.13)$$

où k_g^{1S} est le taux de réaction pour l'excitation directe sur un état fondamental, noté g pour *ground state*, n_{He} est la densité des atomes d'hélium dans l'état fondamental et n_e est la densité des électrons, l'équation 1.12 développée pour ce niveau 3^1S de l'hélium est donnée par

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}[He_{1S}] = & \left(k_g^{1S}(T_e) + k_m^{1S}(T_e) \frac{[He_m]}{[He_g]} \right) [He_g] n_e + k_3(T_g)[He_{1P}][He_g] \\ & + k_4(T_g)[He_{1D}][He_g] - A_{ij}[He_{1S}] - \nu_{Coll}^{1S}(T_g)[He_{1S}] = 0 \end{aligned} \quad (1.14)$$

où les auteurs ont utilisé la notation de concentration d'espèces ($[]$) pour désigner les densités (n). Les termes associés au taux de réaction k_g^{1S} et k_m^{1S} sont les termes de gains par excitation directe et excitation par étape, respectivement. Les coefficients k_3 et k_4 sont associés aux gains possibles par transfert d'excitation depuis les autres niveaux $n=3$ singulets. Enfin, les deux derniers termes sont la désexcitation radiative et collisionnelle, respectivement, où A_{ij} est le coefficient d'Einstein, connu, et ν_{Coll}^{1S} est la fréquence de collision répertoriée dans la littérature. On remarque alors que la densité du niveau émetteur dépend de la température électronique (T_e), la température du gaz (T_g), la densité électroniques (n_e) ainsi que des densités des niveaux métastables et autres niveaux $n=3$. Pour s'affranchir de certaines de ces dépendances, on pose que $T_g = 300 K$ dans la DLPA. De plus, avec la loi des gaz parfait, on peut déterminer la densité des atomes dans l'état fondamental ($[He_g]$) à partir de la pression totale. Finalement, en considérant des rapports d'intensité de raies d'émission plutôt que des intensités de raie individuelles, la dépendance sur n_e est éliminée puisque celle-ci intervient dans tous les termes. Par conséquent, la densité relative des niveaux $n=3$ peut être déterminée en solutionnant les équations de conservation des particules couplées, avec T_e et le rapport de densité des atomes métastables-sur-fondamental $[He_m]/[He_g]$ comme seuls paramètres ajustables.

Faisant l'hypothèse que l'excitation par étapes domine sur l'excitation directe dans les conditions opératoires utilisées, les auteurs ont donc fait varier la valeur de T_e en produisant des rapports d'intensité de raies théoriques auxquels les rapports d'intensité mesurés sont comparés pour isoler la valeur théorique de T_e qui satisfait l'ensemble des valeurs des rapports de raies utilisés. La figure 1.8 montre un exemple tiré de leur travail. Dans ces conditions, une bonne correspondance entre le modèle et les rapports d'intensité mesuré peut être trouvée à une température électronique de $T_e = (0.15 \pm 0.02)eV$.

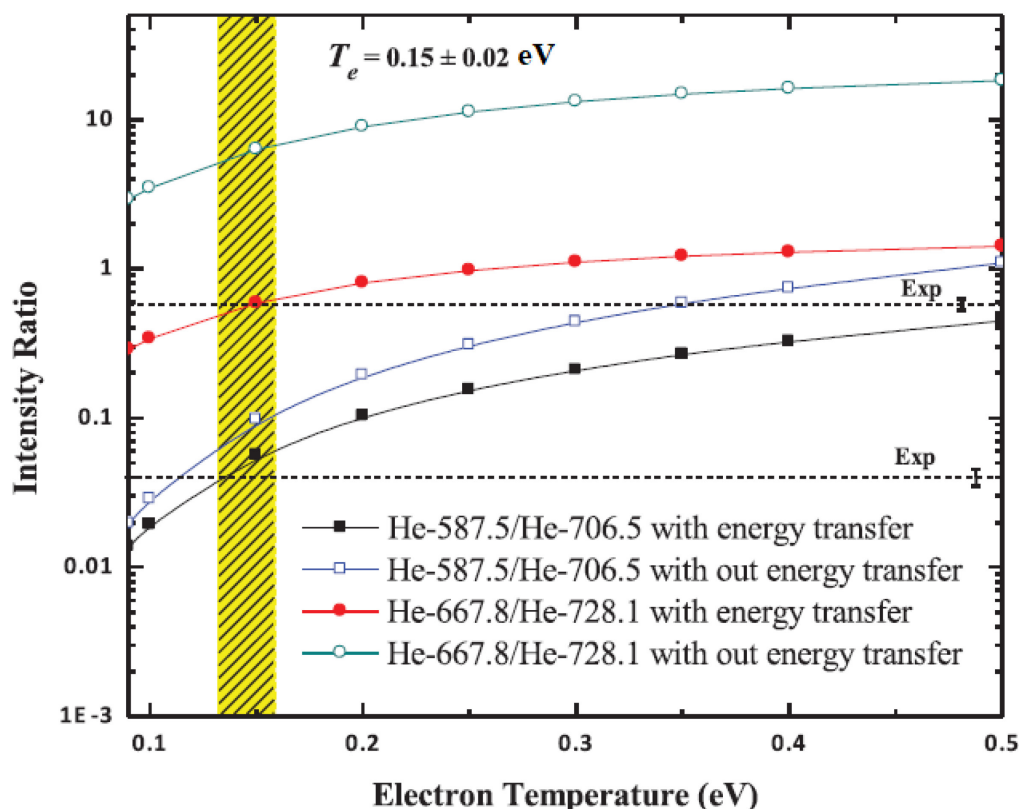


Figure 1.8. Influence de la température des électrons sur les rapports d'intensité des états triplets (587.5 nm sur 706.5 nm) et des états singulets (667.8 nm sur 728 nm) obtenus par le modèle CR. Les lignes pointillées représentent les valeurs des rapports d'intensités mesurés avec leurs barres d'erreur. La zone hachurée délimite la valeur de T_e , et son erreur, possible qui satisfait les rapports d'intensité mesuré. Tiré de [19].

1.3 Propriétés fondamentales de la DLPA en hélium et en milieux réactifs

Afin de faire la synthèse des propriétés des décharges luminescentes à la pression atmosphérique en hélium, cette section résume d'abord les valeurs typiques des paramètres fondamentaux de ces décharges, au tableau III. Par la suite, un survol de l'évolution de certaines de ces propriétés en condition d'hélium et de milieux réactifs à base d'hélium est fait. Premièrement, pour la condition en hélium pure, l'évolution temporelle de la température électronique (T_e) ainsi qu'une corrélation de celle-ci avec la tension gaz et le courant de décharge

est présentée. Deuxièmement, pour la condition en milieux réactifs à base d'hélium, l'étude se focalise sur l'évolution du caractère homogène du I_d , de T_e et de la densité des métastables d'hélium ($\text{He}(2^3\text{S})$), en unités relatives, en fonction du temps de traitement (ou du temps de dégazage) d'un échantillon de bois.

1.3.1. Valeurs typiques des propriétés fondamentales d'une DLPA en hélium

Plusieurs études ont été effectuées sur les propriétés fondamentales de la décharge luminescente à la pression atmosphérique en hélium nominale pure. Typiquement, les valeurs maximales de ces quantités sont présentées au tableau III.

Tableau III. Valeurs typiques de paramètres physiques fondamentaux pour la décharge luminescente à la pression atmosphérique en hélium. Adapté de [33].

	DLPA (He)
Densité électronique n_e (cm^{-3})	$10^{10} - 10^{11}$
Densité ionique n_i (cm^{-3})	10^{11}
Densité de métastables n_m (cm^{-3})	10^{11}
T_e (zone 1) (eV)	3 – 4
T_e (zone 2) (eV)	0.2
Référence	[19, 23, 45]

Dans la colonne positive (formation de plasma), la densité des ions et des électrons est de l'ordre de 10^{11}cm^{-3} , tandis que dans la chute cathodique, la densité des ions est plus grande soit environ $5 \times 10^{11} \text{cm}^{-3}$ [23]. Pour la densité de métastables, elle est de l'ordre de 10^{11}cm^{-3} . Quant à la température électronique, l'estimation de la valeur typique est séparée en deux zones. La zone 1 désigne la zone dans l'espace inter-diélectriques où la majorité de l'ionisation a lieu alors que la zone de neutralité macroscopique est délimitée par la zone 2.

1.3.2. Évolution des propriétés de la décharge en hélium

Les auteurs derrière le développement du modèle CR présenté à la section précédente ont, dans la même publication [19], appliqué leur modèle aux mesures intégrées dans les temps et dans l'espace de spectroscopie d'émission optique sur une DLPA d'hélium pour déterminer la température électronique. Le résultat trouvé, est répertorié au tableau III, pour la zone 2, soit $T_e \sim 0.2$ eV. Ensuite, le modèle a été appliqué à des mesures de SEO intégrées spatialement mais résolues temporellement. Les résultats, pour deux valeurs d'espace inter-diélectriques, superposés au courant de décharge sont présentés à la figure 1.9.

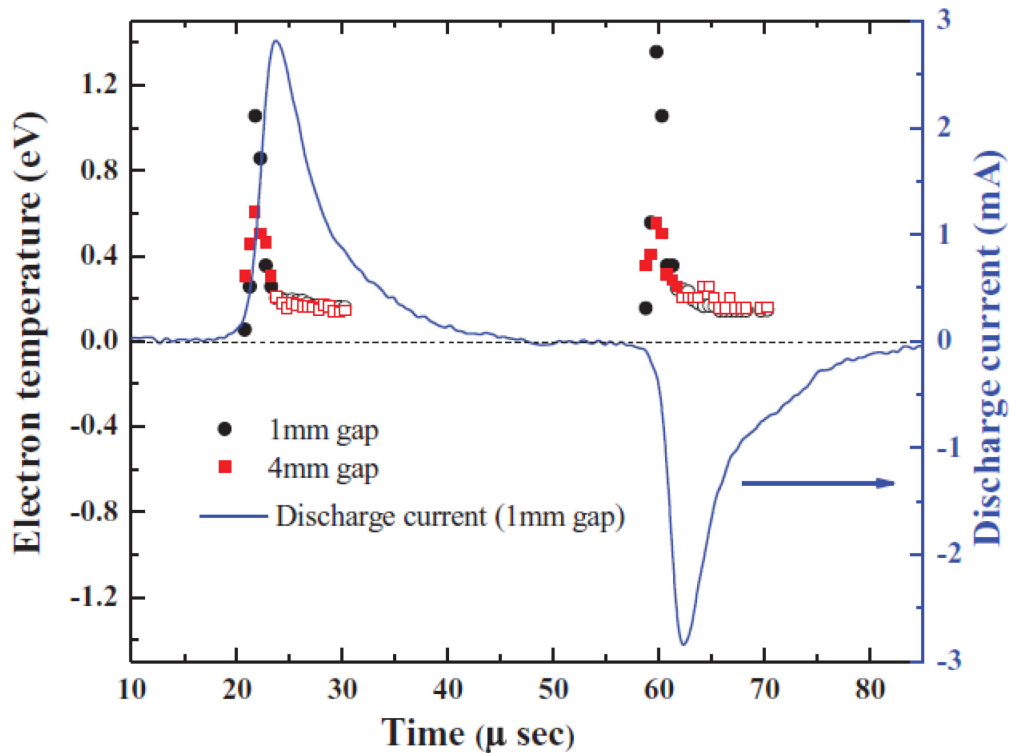


Figure 1.9. Évolution temporelle de la température électronique obtenue en couplant des mesures de SEO et un modèle CR pour un espace inter-diélectriques de $d = 1$ et 4 mm. Les calculs ont été fait en supposant que soit une excitation par étapes sur le métastable (points vides), soit une excitation directe sur le fondamental (points pleins) comme mécanisme dominant de création des niveaux excités $n=3$ de l'hélium. L'évolution de la valeur absolue du I_d , pour $d = 1$ mm, est aussi tracée à titre de comparaison. Tiré de [19].

La distance inter-diélectriques (d) joue donc un rôle sur la valeur de la température des électrons en début de décharge mais par la suite, lorsque l'excitation par étapes des niveaux $n=3$

devient le mécanisme de création dominant (les points vides), les deux séries de données convergent et cette gamme de distance d n'a plus d'influence. Pour ce qui est de l'évolution temporelle de T_e , celle-ci décrit un pic de temps de montée très court pour ensuite décroître et se stabiliser à une valeur plus faible. Dans les premiers instants suivant le claquage du gaz, les valeurs de courant de décharge sont faibles, la température des électrons augmente très rapidement jusqu'à une valeur allant de 1 à 1.4 eV. La température diminue alors rapidement, avant le maximum de courant, pour former un plateau à une température d'environ 0.2 eV durant la majorité de la décharge. Cette valeur concorde avec la valeur trouvée pour les mesures moyennées temporellement. Par ailleurs, comme les valeurs de température retrouvées dans ce plateau occupent une grande portion de la durée de la décharge, les auteurs ont validé leur hypothèse, que l'excitation par étapes était le mécanisme de création dominant des niveaux $n=3$, utilisée pour l'application du modèle aux mesures spectroscopiques moyennées temporellement.

Ensuite, les auteurs ont voulu corréler cette évolution temporelle de T_e aux propriétés électriques de la décharge, soit à la tension gaz et au courant de décharge. La superposition de ces trois évolutions temporelles est illustrée à la figure 1.10.

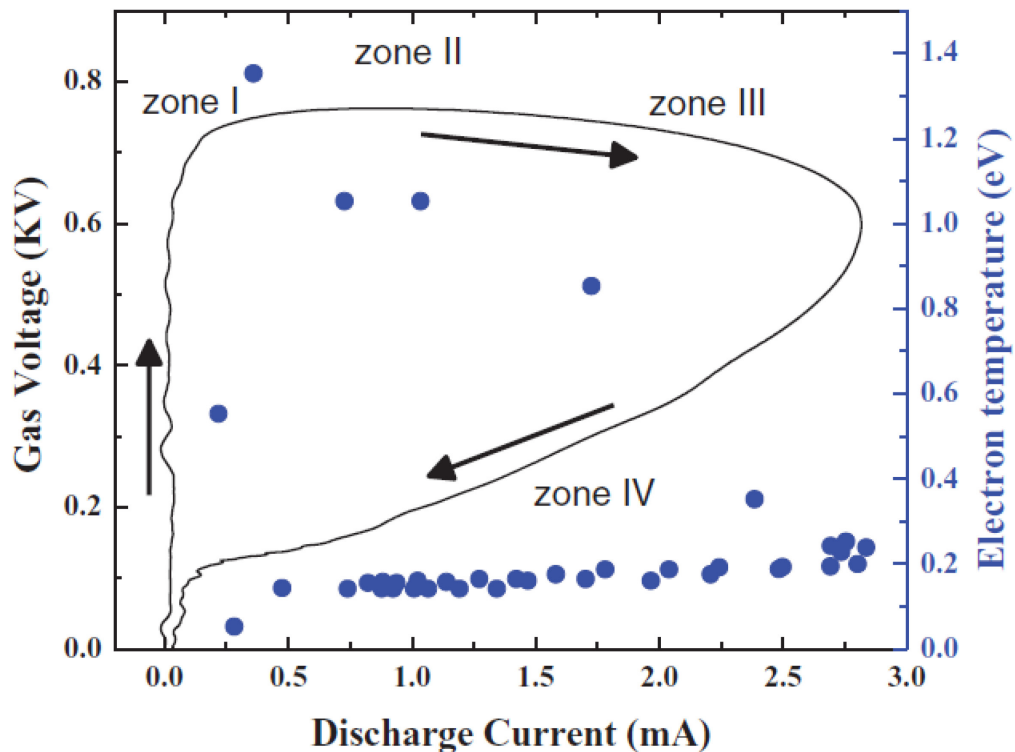


Figure 1.10. Corrélation entre la tension gaz (V_g), courant de décharge (I_d) et la température électronique (T_e) pour $d = 1 \text{ mm}$. La zone I est attribuée à la décharge non-autonome, la zone II au régime de Townsend, la troisième à la transition du régime de Townsend au régime Luminescent et enfin, la zone IV à l'extinction de la décharge. Tiré de [19].

La figure 1.10 présente, dans un premier temps, l'évolution temporelle de la tension gaz en fonction du courant de décharge, dans les mêmes conditions qu'à la figure précédente avec $d = 1 \text{ mm}$. L'évolution temporelle peut être suivie à l'aide des flèches ainsi que la délimitation de la courbe noire en quatre zones. Débutant à une valeur de tension et de courant nulle, en parcourant la courbe, les auteurs ont associée certains segments à des régimes de décharge retrouvés dans la décharge à basse pression en courant continu (DBP). La première portion de la courbe (zone I) est caractérisée par une augmentation de la V_g alors que le I_d est très faible, ce qui peut être attribué à la décharge non autonome retrouvée dans la DBP. Dans la zone II, le I_d augmente très rapidement, du au claquage du gaz, alors que V_g varie très peu, ce qui a été attribué au régime de Townsend. Puis, alors que le I_d continue d'augmenter, la V_g chute (zone III). On attribue cette chute de tension à la formation d'une colonne positive dans l'espace inter-diélectriques, donc à la transition du régime de Townsend vers le régime luminescent [15, 20]. Finalement, la tension et le courant diminuent jusqu'à l'extinction de la décharge (zone IV).

Ensuite, les auteurs ont observés comment la température des électrons (points bleus) se comportait en fonction des différents régimes de décharge parcourus lors d'une demi-période d'oscillation de la tension appliquée. Revenant aux premiers instants de la décharge, lors de la décharge non autonome, avant que le I_d atteigne 0.5 mA, la température des électrons augmente drastiquement d'une valeur de pratiquement la température ambiante (0.02 eV) à une valeur de 1.4 eV. Cette valeur maximale de T_e chute ensuite alors que le I_d n'a pas atteint sa valeur maximale. La chute de T_e se poursuit ensuite, pour les valeurs de I_d supérieures à 0.5 mA, avec la chute de V_g alors que le régime de Townsend est parcouru jusqu'au régime luminescent. Une fois en régime luminescent, la température des électrons se stabilise à une valeur d'environ 0.2 eV jusqu'à l'extinction de la décharge.

1.3.3. Évolution des propriétés de la décharge en milieu réactif à base d'hélium

Bien que la physique de la DLPA soit relativement bien connue, autant d'un point de vue des mesures que des modèles, beaucoup moins d'informations sont disponibles pour la DLPA en milieux réactifs. Pour illustrer quelques-uns des mécanismes physico-chimiques mis en jeu, reprenons le cas d'une DLPA d'hélium en présence d'un substrat de bois. Ce dernier ayant une structure interne très poreuse comparativement aux substrats traités habituellement comme le Si ou le SiO₂, il relâche des impuretés qui sont susceptibles d'interagir avec la décharge et donc d'influencer ses propriétés. Dans ce contexte, Levasseur *et. al.* [34] ont présenté une étude consacrée tant à l'influence de ces impuretés sur la température électronique et sur la densité des métastables d'hélium, qu'à l'estimation de la quantité d'impuretés relâchée par le bois en fonction du temps d'exposition à la décharge.

Dans ce cas, les mesures de courant-tension (I-V) réalisées en conditions de DLPA d'hélium en présence d'un échantillon de bois, non dégazé auparavant, ont montré, à la figure 1.11, que la décharge demeurait en régime homogène luminescent, ou pseudo-luminescent, tout au long du traitement de 60 minutes.

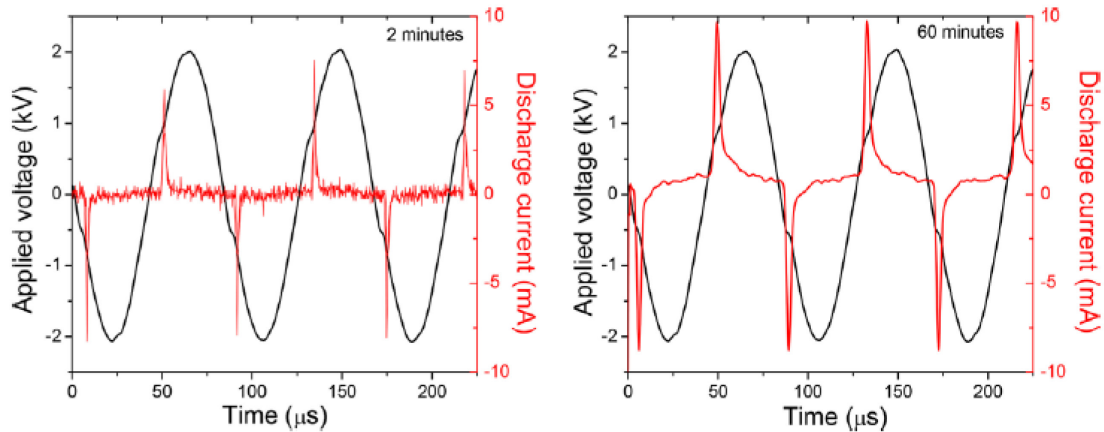


Figure 1.11. Caractéristique I-V de la décharge mesurée après 2 et 60 minutes de dégazage (ou d'opération de la décharge) d'un échantillon de bois non dégazé avant le traitement. La fréquence d'oscillation de la tension appliquée est de 12 kHz alors que la tension appliquée crête-à-crête est de 4.0 kV. Tiré de [34].

Ce résultat fait contraste avec des études précédentes réalisées par les mêmes auteurs mais en DTPA de N_2 -HMDSO, où une transition du régime filamentaire au régime homogène (DTPA) avait été observée avec l'augmentation du temps de traitement et donc une diminution du dégazage de l'échantillon de bois [35].

Ensuite, à la figure 1.12, les rapports d'intensités de raies d'émissions d'hélium mesurées par SEO et couplées au modèle CR décrit à la section précédente, ont permis de déterminer l'évolution de T_e en fonction de l'exposition du bois au plasma.

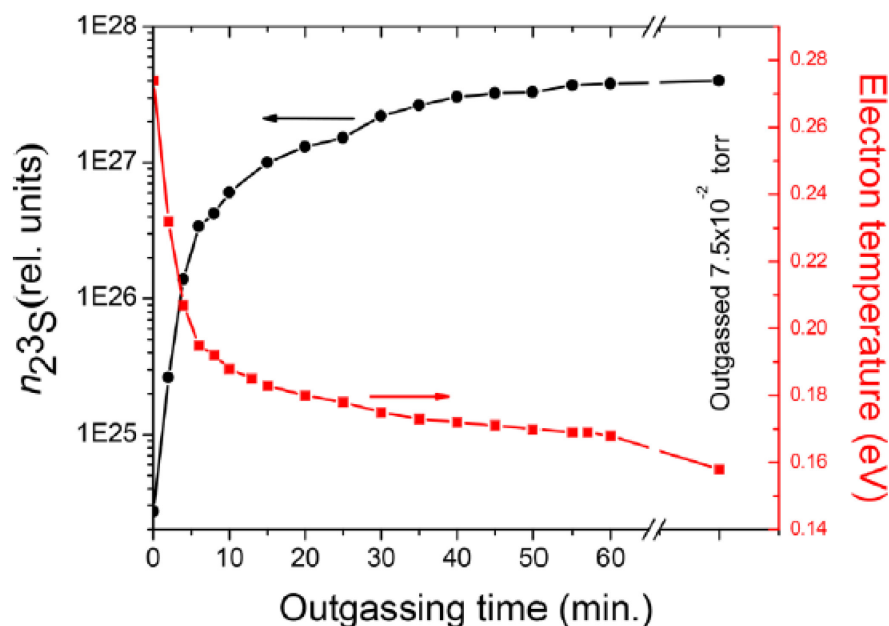


Figure 1.12. Influence du temps d'opération de la décharge (ou du temps de dégazage) sur la densité relative des atomes métastables d'hélium et la température des électrons. La décharge est allumée sur un échantillon de bois non dégazé auparavant, sauf pour les toutes dernières valeurs, de comparaison, qui ont été obtenues avec un échantillon complètement dégazé. Tiré de [34].

Alors que la quantité d'impuretés relâchée par le substrat de bois diminuait, T_e a aussi diminué significativement, de 0.27 eV après le claquage jusqu'à 0.17 eV après 60 minutes d'exposition. Afin d'estimer le temps de dégazage du bois, des expériences réalisées avec des échantillons de bois complètement dégazés (pompage du système pendant plusieurs heures, sous les 100 mTorr) ont donné une valeur de T_e de 0.15 eV (la dernière valeur de T_e à droite sur la figure 1.12). Cette valeur, similaire à celle obtenue après 60 minutes, indique que la majorité

des impuretés logées dans la microstructure poreuse du bois sont relâchées durant ces premières 60 minutes.

L'évolution de la densité relative des métastables de l'hélium, notée n_{2^3S} , a également été tracée à la figure 1.12. On remarque que n_{2^3S} suit un comportement inverse de celui de T_e et augmente drastiquement (de trois ordres de grandeur) avec le temps de dégazage du bois. En d'autres termes, la densité relative de métastables diminue avec l'augmentation des impuretés dans l'enceinte. Ceci est dû à la désexcitation collisionnelle de ces atomes par les espèces neutres (N_2 , O_2) lorsque le dégazage est important [30]. Du comportement inverse de T_e et n_{2^3S} , on s'attend aussi à ce que ces deux propriétés soient être liées.

Dans le but d'estimer l'évolution temporelle de la quantité d'impuretés relâchées par le bois lors du traitement par plasma, les mesures ont été répétées en injectant manuellement de faibles quantités de O_2 , de N_2 ou d'air sec pour simuler l'effet du dégazage du bois. L'échantillon de bois était encore présent, sur l'électrode du bas, mais complètement dégazé. La température des électrons et la densité des métastables sont présentés à la figure 1.13.

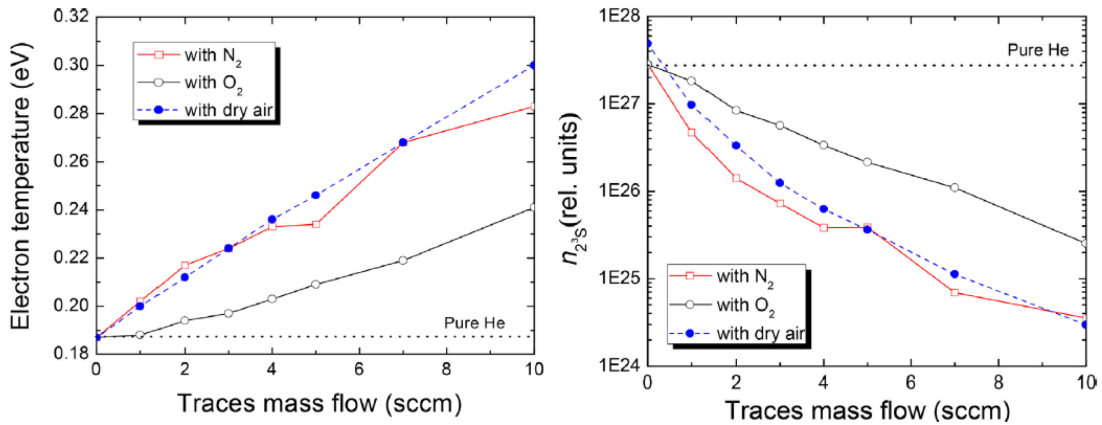


Figure 1.13. Évolution de (gauche) la température des électrons et de (droite) la densité des métastables selon l'injection contrôlée de N_2 , de O_2 et d'air sec dans une DLPA d'hélium avec un échantillon de bois complètement dégazé. Tiré de [34].

Comme dans la condition en présence de bois non dégazé, la température électronique augmente avec l'ajout d'impuretés. On note que l'augmentation est plus prononcée pour l'injection de N_2 et d'air sec dans la décharge et que l'injection de ces deux espèces induit un

comportement similaire de T_e , ce qui est attendu comme l'air est principalement composé de N_2 . À nouveau, la densité des métastables d'hélium suit un comportement inverse à T_e ce qui concorde avec les résultats trouvés en présence du substrat de bois non dégazé. Comme pour la température électronique, l'air sec est l'impureté qui influence le plus la densité des métastables, avec une diminution de trois ordres de grandeurs. Notons que le courant de décharge (non présenté) a aussi conservé son caractère de décharge homogène en présence de ces quantités faibles d'impuretés.

Bien que cette littérature sur les propriétés fondamentales des DLPA en milieux réactifs soit très pertinente pour les applications au traitement du bois, il existe toujours un besoin d'information au niveau des autres applications possibles de la DLPA en milieux réactifs. Pour en nommer quelques-unes, le dépôt de couches minces fait intervenir un précurseur organosilicié (par exemple le HMDSO) et un agent oxydant.

C'est en voulant contribuer à ce manque d'information que nous avons sélectionné les objectifs de recherche de ce travail de maîtrise. Le dispositif expérimental et les outils de caractérisation sont présentés au chapitre suivant. Par la suite, les mesures et analyses sont décrites au troisième chapitre.

Chapitre 2 :

Dispositif expérimental et outils de caractérisation

Ce chapitre est dédié aux moyens expérimentaux utilisés pour effectuer l'étude de la DLPA en hélium, et en milieux réactifs pour le dépôt de couches minces (multi)fonctionnelles. Comme ma maîtrise en physique a été réalisée dans le cadre du parcours international de l'option de physique des plasmas, la première année de cours et de recherche s'est déroulée à l'Université Paul Sabatier – Toulouse 3 (UPS). Les moyens expérimentaux qui suivent ont donc tous été réalisés au laboratoire de plasma et conversion d'énergie (*LAPLACE*) sur le campus de l'UPS. Quant aux analyses, elles ont été réalisées au Département de Physique de l'Université de Montréal en capitalisant sur l'expertise acquise au cours des dernières années en physique et diagnostics des DLPA en hélium. Le présent chapitre décrit d'abord le dispositif expérimental, puis les différents outils de caractérisation de la décharge utilisés.

2.1. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé ainsi que les modifications réalisées au cours de mon année à l'Université Paul Sabatier – Toulouse 3 ont pu être mise en place grâce à l'expertise de N. Naudé et de l'équipe technique au LAPLACE.

Bien que l'un des objectifs des DLPA associé au dépôt de couches minces à la pression atmosphérique soit d'implémenter le procédé dans une chaîne de production ouverte à l'air, les mesures pour cette étude sont réalisées dans un réacteur fermé. Le raisonnement derrière ce choix vient de la conception particulière que nécessitent les réacteurs ouverts utilisés dans l'industrie, notamment au niveau de l'injection de gaz. Celle-ci est généralement confinée par des murs de gaz en continu. Cette méthode de confinement de flux de gaz nécessaire pour fonctionner avec un réacteur ouvert se veut trop coûteuse pour être utilisée pour des études fondamentales en laboratoires universitaires. Par conséquent, on utilise plutôt un réacteur fermé sur lequel on a un contrôle sur la pression et la pureté de l'atmosphère gazeuse.

Une photographie de la quasi-globalité du dispositif expérimental est présentée à la figure 2.1.

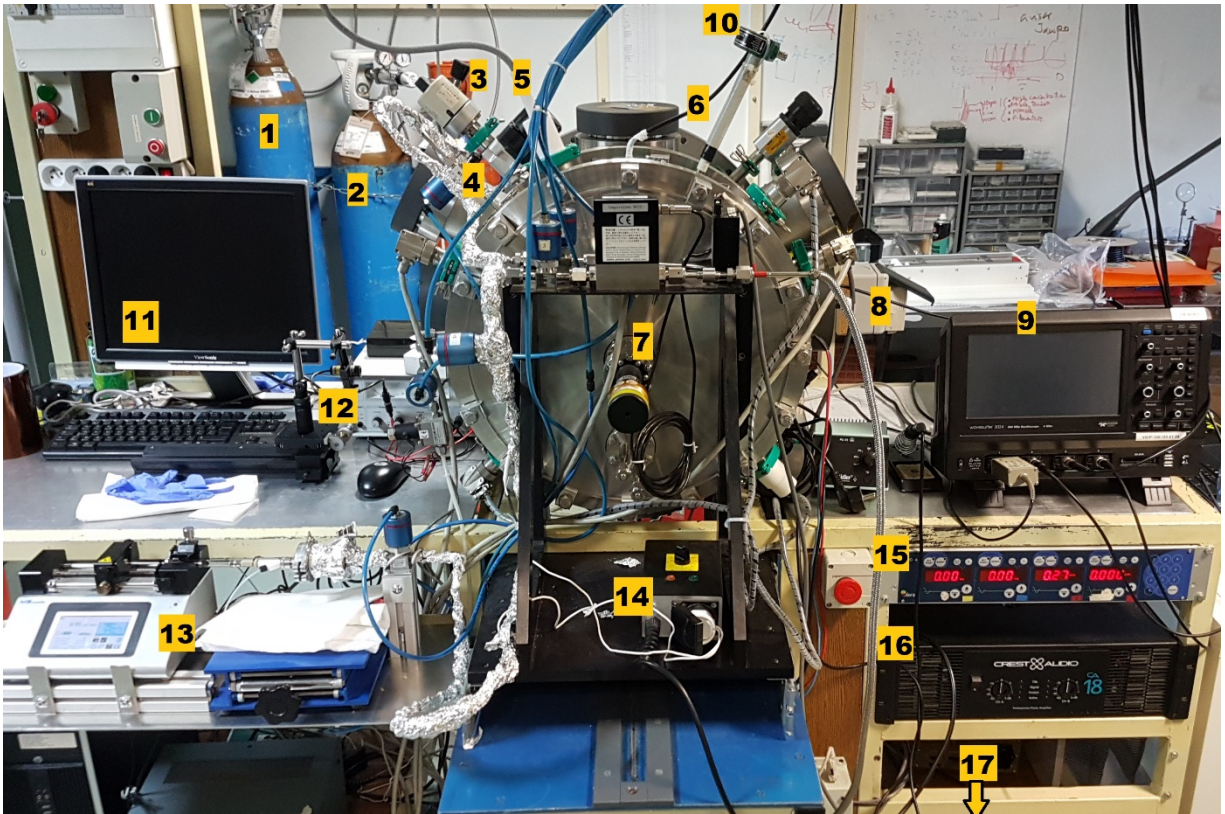


Figure 2.1. Photographie globale du dispositif expérimental. Les parties principales sont numérotées et décrites plus tard dans le chapitre.

Le dispositif expérimental est présenté ci-après en trois parties distinctes : le réacteur et la cellule de décharge qu'il contient, le système d'alimentation en gaz et de pompage, ainsi que l'alimentation électrique, dans cet ordre respectif.

2.1.1. Réacteur et cellule de la décharge

2.1.1.1. Extérieur du réacteur

La cellule de décharge est contenue à l'intérieur d'une enceinte cylindrique en acier inoxydable de diamètre interne de 39.5 cm et de longueur interne de 48 cm, soit un volume d'environ 0.235 m³. Cette enceinte, en forme de cylindre disposé horizontalement est visible au centre de la figure 2.1 avec tous ses ports et passages étanches le traversant. Les termes «réacteur» et «enceinte» sont interchangeables dans ce qui suit.

Ces passages étanches permettent l'entrée et la sortie du système de régulation des gaz, de l'alimentation électrique et des outils de diagnostics. Ils permettent notamment l'entrée des gaz (4), le pompage de l'enceinte, l'entrée haute-tension (5), le retour à la masse (6), la connexion de la fibre optique (8), ainsi que l'entrée de l'alimentation et du contrôle des moteurs déplaçant l'électrode du haut.

La cellule de décharge est fixée à un charriot pouvant se déplacer le long d'un rail via une molette de translation graduée (7). Le rail est fixé sur la face intérieure de la face avant visible à la figure 2.1. Telle qu'illustrée à la figure 2.2, cette face avant de l'enceinte s'ouvre (et se ferme) comme un tiroir, ce qui facilite les manipulations sur la cellule de décharge et le changement d'échantillon.

2.1.1.2. Intérieur du réacteur

Une photographie de l'intérieur de l'enceinte est présentée à la figure 2.2, principalement du montage fixé à la face avant du cylindre sur lequel se trouve notamment la cellule de décharge.

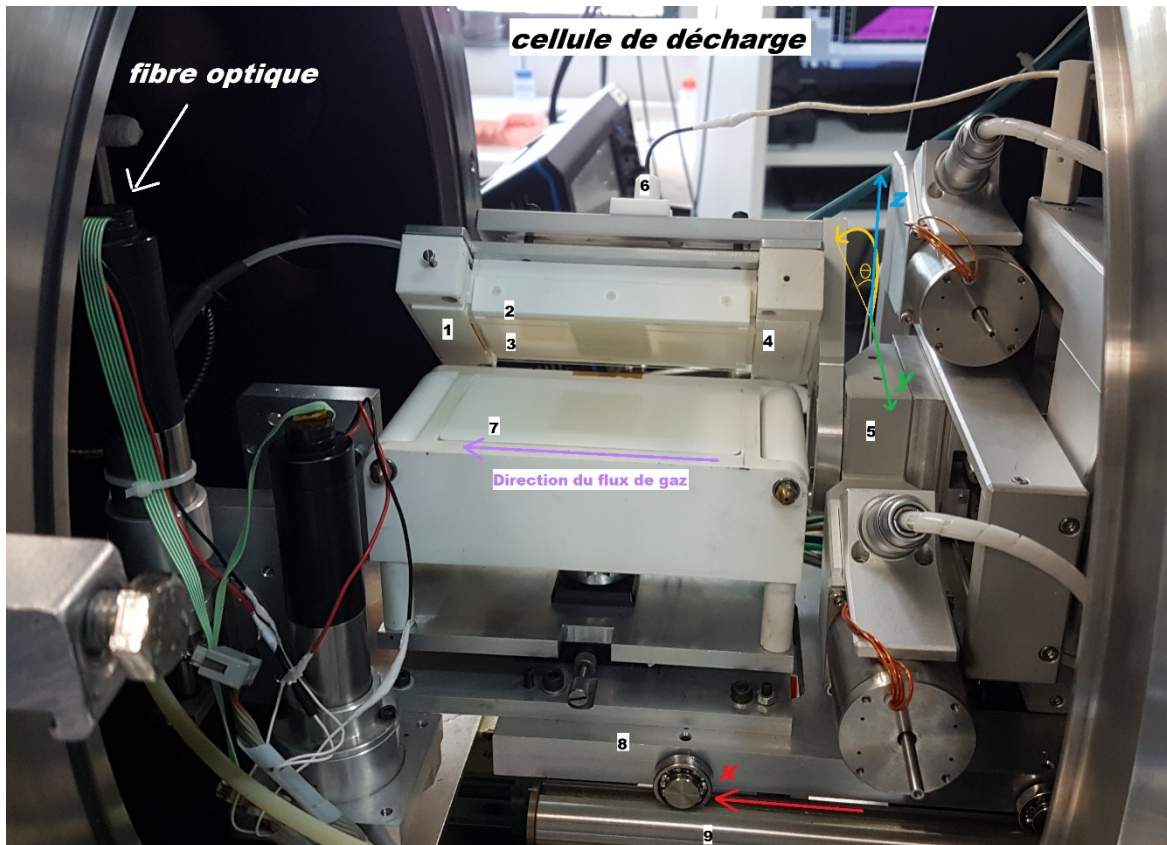


Figure 2.2. Photographie de l'intérieur de l'enceinte DLPA3. Les parties importantes sont numérotées.

Dans ce qui suit, la largeur sera définie par la direction perpendiculaire au flux de gaz alors que la longueur sera définie par la direction parallèle à celui-ci. Pour toutes les expériences, la DBD s'allume entre deux plaques rectangulaires d'alumine métallisées en face arrière (3 et 7 sur la figure 2.2) avec un gap inter-diélectriques (d) fixé à 3 mm. Les deux plaques d'alumines sont composées d' Al_2O_3 à 96%, de 115 mm de longueur, de 70 mm de largeur, de permittivité relative de 9.6, et de 635 μm d'épaisseur. Les électrodes sont réalisées par dépôt de peinture sérigraphique d'un alliage argent-palladium sur les alumines.

Concernant la configuration des électrodes, comme montré au chapitre 1, il est possible de calculer la tension appliquée sur le gaz et le courant de décharge à partir des mesures de courant et de tension appliquée sur la cellule de décharge. Ces grandeurs internes de la décharge sont calculées comme des grandeurs moyennes ce qui implique qu'elles n'ont un sens physique que si la décharge est homogène sur toute la surface de l'électrode. Les équations 1.6 et 1.7 ne seraient donc pas valides si, par exemple, la décharge était en régime filamentaire, où les caractéristiques électriques ne sont pas les mêmes en tout point.

Bien que le régime de décharge étudié soit appelé homogène, en réalité on observe que la densité des différentes espèces dans la décharge n'est pas la même en entrée qu'en sortie dû au flux de gaz longitudinal, ce qui se reflète par des caractéristiques électriques pouvant être très différentes en fonction du temps de résidence du gaz, donc de la position dans la direction du flux de gaz [36]. On peut ainsi penser que, dans certaines conditions, le courant de décharge et la tension de gaz localement ne soient pas les mêmes en tout point et comme on s'intéresse aux propriétés des décharges homogènes ayant déposé des couches minces inhomogènes, il s'avère donc intéressant, voire essentiel, de suivre l'évolution du courant en fonction du temps de résidence (t_{res}). Ceci peut être réalisé avec une configuration d'électrodes différente de la configuration d'électrodes plan-plan classique, soit deux électrodes pleines, de 3.8 cm de largeur et 3.0 cm de longueur par exemple, donc donnant un courant de décharge intégré sur toute la surface (11.4 cm²) de l'électrode.

Pour obtenir cette résolution spatiale des mesures de voltage et de courant, l'électrode à la masse est remplacée par une électrode divisée en trois bandes identiques, à la figure 2.3, de 3.8 cm de largeur, 0.975 cm de longueur, 3.705 cm² de surface par bande et 11.115 cm² de surface totale. Ces bandes sont espacées d'environ 375 μm, chacune étant connectée à une résistance de mesure (R_m) de 56 Ω placée en série avec la masse, et la tension aux bornes de ces R_m étant acquise sur trois canaux de l'oscilloscope numérique utilisée. La méthode de confection de cette électrode fractionnée est décrite plus en détail dans la section des outils de caractérisation. Par la suite, en fonction de la position de la bande le long du flux de gaz, la première, la deuxième et la troisième bande seront aussi appelée respectivement l'entrée, le milieu et la sortie de la décharge.

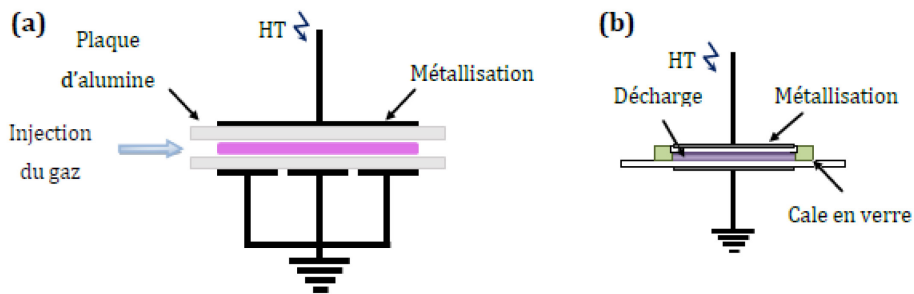


Figure 2.3. Schémas de la cellule de décharge vue de côté (a) et de face (b).

Une fois le dépôt des électrodes effectué, l'ensemble alumine–électrode est recuit à 825 °C pendant 18 minutes, pour assurer une bonne adhésion entre l'électrode et le diélectrique. Les connexions électriques sont ensuite réalisées par soudure à froid en appliquant une résine époxy conductrice de type EPO-TEK E4110. Ces fils de connexion sont reliés à la haute tension (6 sur la figure 2.2) pour l'électrode supérieure, et à la masse pour les trois bandes inférieures décrites plus haut.

Comme l'hélium claque pour une tension appliquée relativement faible, une attention particulière a été portée sur l'isolation électrique de la cellule de décharge (support de la cellule en diélectrique, gainage en téflon des fils de connexion et de parties conductrices pointues dans l'enceinte, éloignement au maximum des parties métalliques).

2.1.2. Système d'alimentation en gaz et de pompage

Le système de régulation des gaz est représenté dans son ensemble à la figure 2.4. L'alimentation en gaz est contrôlée par des régulateurs de débit massique, puis la pression dans l'enceinte est mesurée à l'aide de jauges et un système de pompes permet de faire le vide dans l'enceinte avant de la remplir du gaz porteur ainsi que de maintenir une pression atmosphérique constante lors du renouvellement du gaz constant en condition de dépôt.

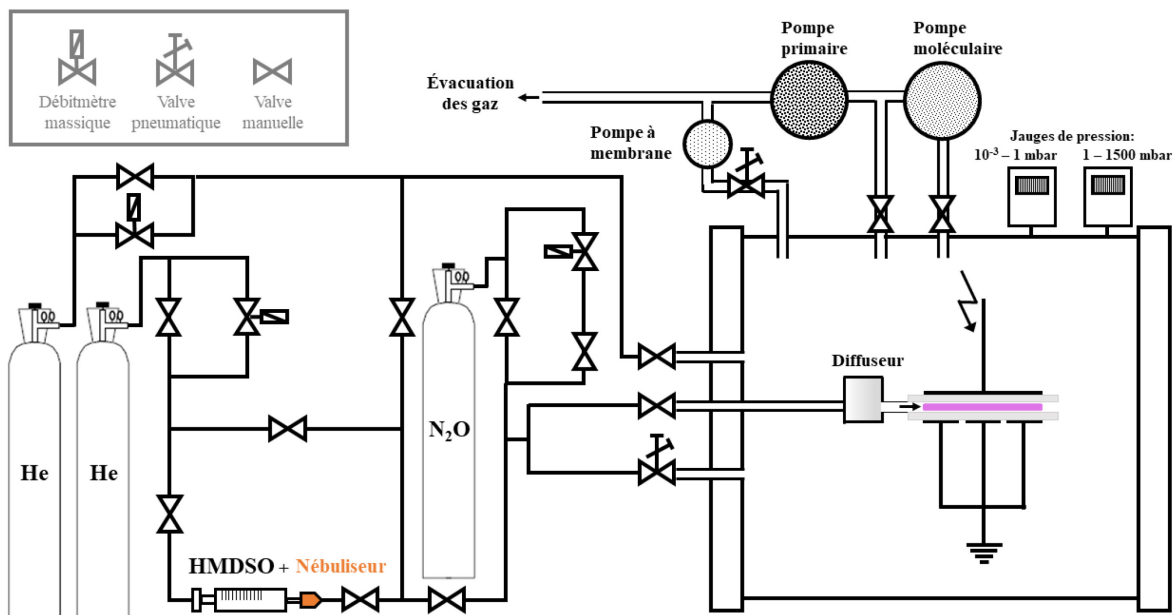


Figure 2.4. Diagramme du système global de régulation des gaz.

2.1.2.1. Système de pompage

Avant d'amener le réacteur fermé à la pression atmosphérique, le dégazage du réacteur et de la cellule de décharge est fait afin de contrôler l'atmosphère. Le dégazage est réalisé à l'aide du couplage d'une pompe à palettes (2021C2 de Adixen). La pompe à palettes permet de passer de la pression atmosphérique à quelques 10^{-3} mbar. Une fois cette valeur de pression atteinte, la quantité d'impureté dans le réacteur est considérée comme étant assez faible et de l'hélium est introduit dans le réacteur jusqu'à ce que la pression atmosphérique soit atteinte.

La mesure de la pression lors du dégazage, du remplissage du réacteur et du fonctionnement, est faite en couplant deux jauges de pression. La première jauge est de type Baratron 122B de la compagnie MKS, elle est utilisée lorsque la pression est proche de la pression atmosphérique. Alors que la seconde jauge (TPR 281 de PFEIFFER) permet de mesurer la pression lors des phases de pompage, jusqu'à 5×10^{-4} mbar.

Une troisième et dernière pompe, une pompe à membrane (de 30 L/min chez KNF), est utilisée pour maintenir la pression interne du réacteur constante à une valeur d'environ 1030 mbar, soit légèrement au-dessus de la pression atmosphérique en cas de fuites. Une interface de contrôle, mise au point par le service électronique du laboratoire LAPLACE, reliée à une micro-

vanne placée en amont de la pompe permet de réguler la pression automatiquement. Cette pompe permet aussi de renouveler le gaz dans l'enceinte et donc de contrôler l'atmosphère. Particulièrement en condition de dépôt, la décharge peut entraîner l'éjection d'atomes de la couche déposée dans le gaz et ces impuretés peuvent interagir avec la décharge en modifiant son régime ainsi que les transferts d'énergie, ce qui n'est pas souhaitable pour avoir des résultats reproductibles du traitement de surface.

2.1.2.2. Alimentation en gaz

Dans les expériences effectuées en milieux réactifs propices à la déposition de couches minces assistée par plasma, le mélange gazeux était toujours constitué d'un gaz porteur d'hélium (He, pureté à 99.999% ($O_2 < 1$ ppm, $H_2O < 2$ ppm, $N_2 < 5$ ppm, THC < 0.5 ppm), Air Liquide), additionné d'une faible quantité de précurseur de dépôt et/ou d'agent oxydant. Comme le mélange He-agent oxydant ne permet pas la déposition de couches minces, on s'intéressera principalement aux mélanges He-précurseur et He-précurseur-agent oxydant.

Le gaz porteur et l'agent oxydant étant à l'état gazeux, leur débit est contrôlé par un régulateur de débit massique. Le débit d'hélium est fixé à 3.8 slpm ($L \cdot min^{-1}$, de l'anglais *standard liter per minute*) pour obtenir un $t_{res} = 54$ ms et rendre les résultats exposés dans ce mémoire transposables à des études précédemment effectuées sur des DLPA en hélium en présence d'HMDSO et de N_2O [17]. Ce calcul est détaillé un peu plus tard, soit après avoir présenté la quantité d'agent oxydant et de précurseur utilisée ainsi que leur système d'injection.

Selon la condition, le protoxyde d'azote (N_2O , Air Liquide, numéro 3 à la figure 2.1) est ajouté au gaz porteur lors du dépôt de couches minces afin de synthétiser un revêtement inorganique. Lorsqu'il est le seul ajout au gaz porteur d'hélium, un débit de 0.91 sccm de N_2O est injecté pour avoir une concentration de 240 ppm dans le mélange gazeux. Par ailleurs, lorsque le N_2O et l'HMDSO sont additionnés, le débit de N_2O est légèrement augmenté tel que la concentration de l'agent oxydant sur celle du précurseur donne le rapport suivant: $[N_2O]/[HMDSO] = 24$. La concentration de N_2O est ainsi choisie pour obtenir un revêtement de type silice et une décharge homogène stable. Une concentration trop faible en N_2O conduit à un oxyde de silicium sous-stœchiométrique, alors qu'une concentration trop forte peut déstabiliser la décharge.

L'injection d'HMDSO dans le mélange gazeux, quant à elle, nécessite un dispositif particulier (visible au numéro 13 de la figure 2.1). Alors qu'il est commun d'utiliser un système d'alimentation basé sur le principe de l'injection liquide, ou encore le système classique de bulleur contrôlé par flux de vapeur, l'HMDSO est injecté à l'aide d'un nébuliseur dans nos expériences. Ce système d'injection a déjà été utilisé à plusieurs reprises pour des expériences similaires [37-39].

Brièvement, ce système d'injection consiste à injecter le précurseur liquide, à très faible débit, dans la DBD à partir d'une seringue (de 0.25 mL) étant vidée par un pousse-seringue (LEGATO 110) pour le vaporiser en un aérosol en le diluant dans un gaz porteur (la bouteille d'hélium au numéro 2 de la figure 2.1) à travers un embout nébuliseur (Mira Mist CE, Burgener Research Inc.). Les conduits de gaz entre le nébuliseur et le diffuseur sont chauffés à 70 °C pour améliorer la vaporisation des gouttelettes et empêcher la condensation sur la surface du tuyau intérieur, ce qui assure l'évaporation complète des gouttelettes avant d'atteindre l'entrée de la décharge. Pour ce faire les conduits sont enroulés de fils chauffants et de papier d'aluminium pour garder la température uniforme le long du parcours jusqu'au diffuseur. En pratique, la température interne des conduits n'est pas réellement uniforme mais sans cet effort de chauffage menant à une température interne avoisinant 70 °C des expériences antérieures ont été beaucoup affectées par la condensation du précurseur dans les conduits avant d'arriver à la décharge.

Dans les deux conditions de dépôt étudiées, He-HMDSO et He-HMDSO-N₂O, la concentration d'HMDSO est fixée 14.7 ppm. Cette concentration a été choisie puisqu'elle était assez forte pour que certaines signatures des fragments carbonés du précurseur soient observables en spectroscopie d'émission optique et qu'elle était assez faible pour que la décharge ne soit pas perturbée par un dépôt de couche mince trop rapide.

Comme le précurseur et l'agent oxydant sont introduits dans le flux de gaz en très faible quantité, leur débit est négligé lorsqu'on s'intéresse à la vitesse moyenne du gaz. Ainsi, pour obtenir un $t_{res} = 54 \text{ ms}$ dans nos expérience, un débit total du gaz (Q), soit le débit de l'hélium par approximation, de 3.8 slpm a été calculé en substituant la vitesse moyenne du gaz v_{gaz} , la longueur de l'électrode (l_{gaz}), la distance inter-diélectriques ($d = 0.003 \text{ m}$) et la largeur de la zone sur laquelle les cales guident le gaz ($L = 0.038 \text{ m}$) dans les deux expressions suivantes :

$$v_{gaz} = \frac{l_{gaz}}{t_{res}} \quad (2.1)$$

$$v_{gaz} = \frac{Q}{d \cdot L} \quad (2.2)$$

Le flux de gaz est guidé par des cales en quartz (2 à la figure 2.2) suspendues sur les côtés de l'électrode supérieure, qui est un peu plus large que la largeur de l'électrode, et d'une hauteur ajustable tant qu'elles touchent l'électrode inférieure par gravité. Comme le flux de gaz est guidé et longitudinal, soit injecté par le diffuseur (4 à la figure 2.2) à l'extrémité de l'espace inter-diélectriques et principalement évacué par une fente d'aspiration (1 à la figure 2.2) à l'extrémité opposée, on suppose, dans les conditions utilisées en hélium, que le flux de gaz est laminaire puisque les estimations du nombre de Reynolds donnent des valeurs significativement inférieure à la limite du régime laminaire/turbulent ($Re \sim 2000$) [17].

2.1.3. Alimentation électrique

Le circuit électrique équivalent de l'alimentation de la décharge est présenté à la figure 2.5.

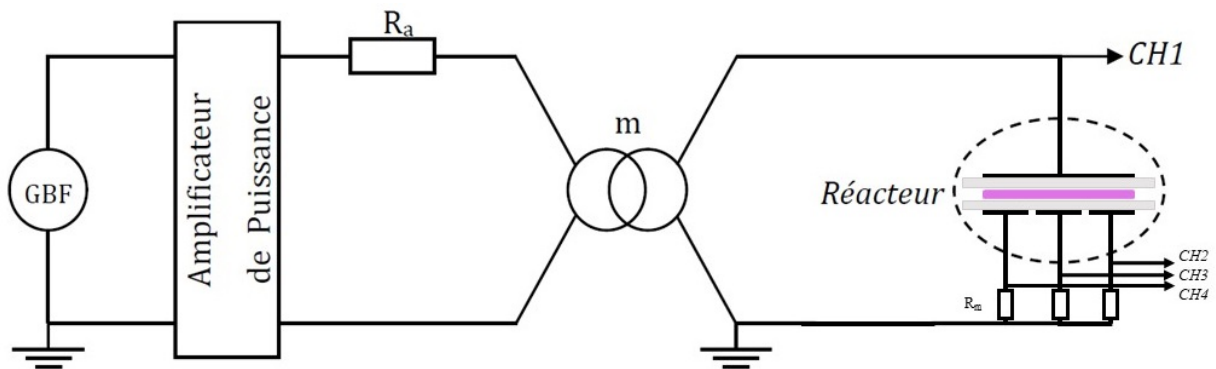


Figure 2.5. Circuit électrique équivalent de l'alimentation de la cellule de décharge.

Un générateur de fonction, ou générateur de basses fréquences (GBF), *Agilent 33210 A* permet de fournir le signal de référence, de tension maximale inférieure aux quelques volts efficaces et de 50 kHz dans nos conditions. Ce signal est envoyé directement à l'entrée d'un amplificateur de puissance linéaire de modèle *CA18 de Crest Audio* prévu pour fonctionner dans

la gamme de fréquences 20 Hz à 20 kHz, dont la fréquence de coupure à -3 dB est à 150 kHz pour une puissance de 1 W. L'amplificateur audio possède deux canaux, dont la puissance en mode pont peut atteindre 4800 VA pour une tension maximale de $138 V_{\text{eff}}$.

Une résistance de protection (R_a) de 4Ω se trouve en série avec le primaire du transformateur élévateur de tension. Ce transformateur a été spécifiquement conçu pour une DLPA en hélium opérée dans la gamme de fréquences entre 10 et 50 kHz. Ayant un rapport de transformation $m = 30$, il peut recevoir une tension allant jusqu'à $100 V_{\text{eff}}$ au primaire et l'élever à une tension de $3 kV_{\text{eff}}$ au secondaire, avec un courant de $150 \text{ mA}_{\text{eff}}$.

Un condensateur de lissage, d'une capacité de 250 pF dans notre cas, est aussi placé en parallèle en sortie du secondaire du transformateur. Il a pour fonction d'accumuler des charges pour lisser le bris de pente observé dans la tension appliquée, initialement de forme sinusoïdale, lors du claquage du gaz, soit de l'apparition du pic de courant sur les mesures électriques.

2.2. Outils de caractérisation

Dans cette seconde partie du chapitre, une présentation des outils de caractérisation de la décharge électriques puis optiques est faite.

2.2.1. Caractérisation électrique de la décharge

Comme mentionné dans la première partie du chapitre, les mesures électriques avec une résolution spatiale sont réalisées grâce à une électrode de masse fractionnée. La méthode de confection de cette électrode est très similaire à celle utilisée dans un article récent et dans une thèse précédemment présentée au LAPLACE [40, 36]. Une étape déterminante de la confection de cette électrode fut la réalisation d'un masque à trois bandes par découpe laser dans de l'adhésif de type Kapton, posé sur l'alumine, avant d'y appliquer la peinture d'argent-palladium. Les trois bandes d'électrode (de 3.8 cm de largeur et de 0.975 cm de longueur) devant être espacées d'une distance assez petite, soit d'environ 0.0375 cm, la réalisation de ce masque en dessinant sur l'alumine et posant des bandes de Kapton à la main aurait été moins rigoureuse et plus fastidieuse. Cette étape fut possible grâce à une formation par Vincent Bley et Céline Combettes sur le laser de découpe de la plateforme 3DPHI située au LAPLACE.

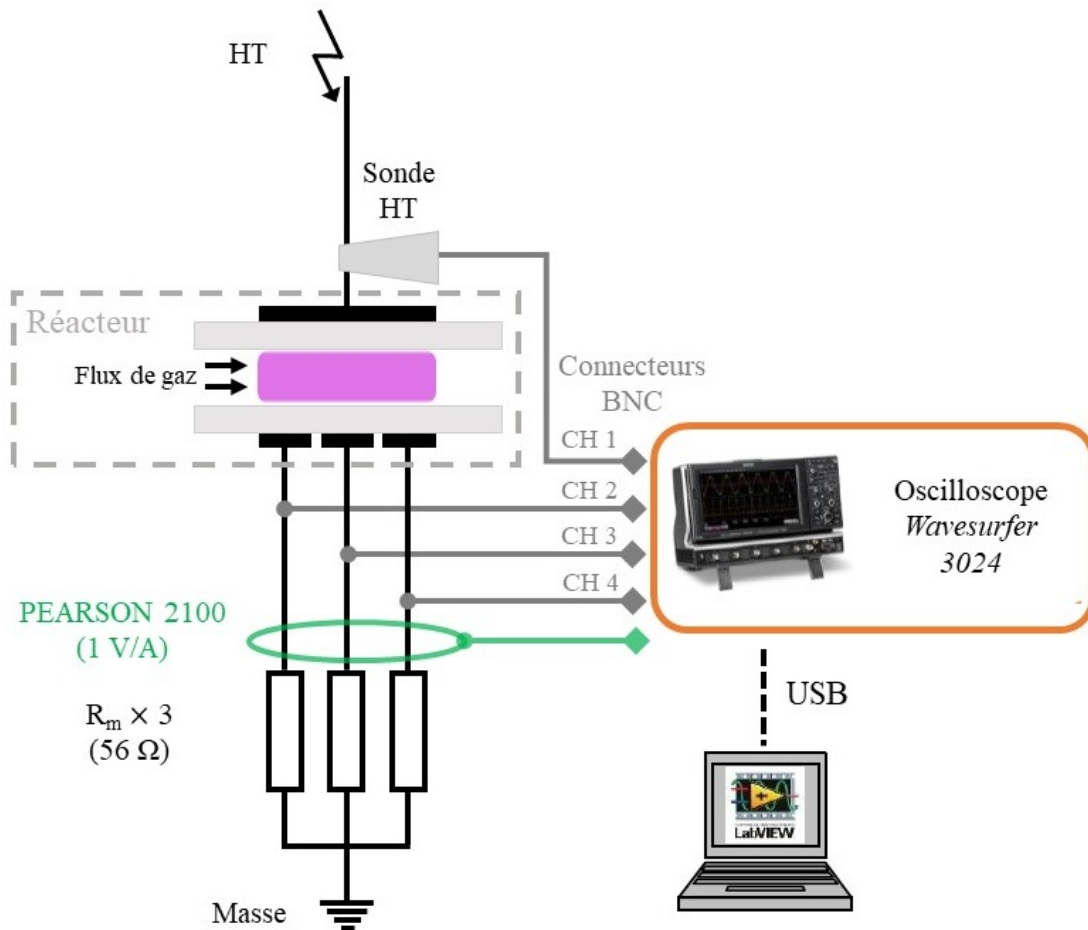


Figure 2.6. Schéma global du système d'acquisition de caractérisation électrique de la décharge.

La figure 2.6 illustre un schéma global du système d'acquisition de la tension appliquée et des courants au niveau de chaque zone. Globalement, l'électrode de masse habituellement pleine est remplacée par trois bandes identiques, chacune étant connectée à une résistance de mesure (R_m) de 56Ω placée en série avec la masse, la tension aux bornes de ces R_m étant acquise sur trois canaux (CH2, CH3 et CH4 sur le schéma) de l'oscilloscope. On peut ensuite, pour chaque bande, calculer un courant mesuré (I_m) via la loi d'Ohm. L'oscilloscope utilisée est de modèle *Wavesurfer 3024* de *Teledyne Lecroy* (visible au numéro 9 de la figure 2.1), dont la bande passante est de 200 MHz, la fréquence d'échantillonnage de 4 giga échantillons par seconde, et la résolution verticale peut aller jusqu'à 11 bits.

Une seconde méthode de mesure du courant est utilisée pour obtenir la puissance moyenne surfacique de la cellule de décharge. Elle consiste à utiliser un transformateur de courant de la compagnie PEARSON (modèle 2100, largeur de bande : 125 Hz – 20 MHz, 1 V/A), placé autour des trois fils entre la masse et les électrodes inférieures, qui permet de mesurer la somme des trois courants, soit le courant total circulant dans la cellule de décharge (I_{tot}). Le transformateur de courant est visible au numéro 10 de la figure 2.1.

La décharge n'étant pas filamentaire, la mesure de ce I_{tot} est utilisée avec la tension pour calculer la puissance moyenne par unité de surface ($P_{moy. surf.}$) telle que définie à l'équation 1.8. Cette méthode de mesure est habituellement effectuée en début d'une série de mesures afin de s'assurer que la $P_{moy. surf.} = 0.6 \text{ W/cm}^2$ et que les résultats soient transposables aux études précédentes [17]. Bien qu'elle présente l'avantage de ne pas être intrusive au circuit, cette méthode requiert de fortes valeurs de courant pour que le rapport signal sur bruit soit suffisamment grand. Les valeurs de courant dans nos conditions étant relativement faibles, elle est donc suffisante pour estimer la puissance moyenne surfacique dans la cellule de décharge mais les évolutions temporelles des courants mesurés (I_m) des trois bandes sont obtenues à l'aide de la première méthode, avec une résistance de mesure.

La tension appliquée sur les électrodes est mesurée par une sonde haute-tension *Tektronix P6015A* dont la bande passante est de 75 MHz. Cette sonde est elle aussi reliée à un canal (CH1) de l'oscilloscope par un câble coaxial, en passant par un boîtier de compensation, pour l'atténuation d'un facteur 1000 de la sonde.

Pour sauvegarder la tension appliquée et les courants mesurés, l'oscilloscope est relié à un ordinateur par un câble USB. Les signaux sont enregistrés à l'aide d'un programme sur le logiciel *Labview*, développé par N. Naudé, qui permet notamment de les exporter en fichier de type ASCII ainsi que d'évaluer plusieurs grandeurs électriques, notamment la puissance moyenne surfacique *in situ* et la capacité équivalente de la cellule de décharge en condition de décharge éteinte.

Enfin, le calcul des grandeurs internes de la décharge (V_g et I_d) se fait avec les mêmes équations présentées au chapitre 1, particulièrement l'équation 1.6 et 1.7, pour chaque bande en considérant chaque zone comme étant indépendante.

Lors du calcul des capacités intervenant dans les calculs (incluant le gaz, les diélectriques et les éléments parasites), on peut penser qu'il est important de prendre en compte l'effet d'étalement de la décharge du au flux de gaz, c'est ce que les auteurs d'un article sur une DTPA en azote on fait [40]. Pour ce faire, ils ont effectué des mesures d'imagerie de la décharge pour estimer l'étalement de celle-ci par rapport à la largeur d'une bande. N'ayant pas eu accès à une caméra pour faire de l'imagerie de ma décharge et ayant déterminé, à partir de quelques calculs approximatifs, que l'effet d'étalement pour une DLPA en hélium était beaucoup moins important que pour une DTPA d'azote, l'effet n'a pas été pris en compte dans le calcul de la capacité gaz (C_g) et de la capacité des diélectriques (C_{ds}). La surface pour la première et dernière bande est donc considérée comme étant la même que pour la bande du milieu, soit la surface connue d'une des trois bandes.

Une vérification que l'utilisation d'une électrode de masse fractionnée n'avait pas d'influence sur le comportement homogène de la décharge et le courant total a aussi été faite. Une simulation du potentiel électrique réalisée sous COMSOL a montré qu'il n'y a pas, à toutes fins pratiques, de modification des lignes de potentiel. Ceci s'explique par un écartement entre les différentes bandes suffisamment faible et une épaisseur du diélectrique suffisamment grande pour homogénéiser les lignes de potentiel. Une comparaison des mesures électriques avec et sans fractionnement de l'électrode de masse a aussi été réalisée expérimentalement [36].

2.2.2. Caractérisation optique de la décharge

Une caractérisation optique est aussi performée sur la décharge, plus spécifiquement de la spectroscopie d'émission optique, résolue temporellement et spatialement. La spectroscopie d'émission optique présente l'avantage d'être une méthode de caractérisation qui ne perturbe pas la décharge et qui renseigne sur les niveaux d'énergies électroniques se désexcitant par émission radiative. Dans le cadre de cette étude, on s'intéresse principalement à la nature des espèces présentes en DLPA d'hélium et en milieux réactifs pour le dépôt de couches minces, à l'évolution temporelle et spatiale des principales émissions, montrées à la figure 1.6, associées à l'hélium (588 nm, 668 nm, 707 nm et 728 nm), à l'ion moléculaire N_2^+ (391 nm), ainsi qu'aux molécules contenant du carbone pouvant être un fragment du HMDSO, comme par exemple le

CH (430 nm). La température des électrons (T_e) peut ensuite être obtenue à partir de rapports d'intensités d'hélium couplés au modèle CR présenté au premier chapitre.

La lumière émise par la décharge est récoltée par une fibre optique couplée à un collimateur fixée à l'intérieur de l'enceinte (figure 2.2). Un passage scellé entre l'intérieur et l'extérieur de l'enceinte permet la connexion d'une seconde fibre optique allant jusqu'à la fente d'entrée, fixée à 40 μm , d'un spectromètre. Le spectromètre utilisé est de modèle SP2500 de la série Acton par la compagnie Princeton Instruments. La lumière peut alors y être dispersée par un des trois réseaux de diffraction disponibles, soit de 1200, de 800 ou, celui utilisé pour nos expériences, de 300 traits/mm. Puis elle est réfléchiée par des miroirs et détectée par un capteur CCD intensifié (PI-MAX 3) convertissant le nombre de photon le frappant en un signal électrique envoyé à l'ordinateur. Le spectromètre possède une résolution de 0.09 nm et une longueur focale de 500 mm.

Le nombre de photons capté pour une plage de longueur d'onde constitue alors un spectre d'émission optique. Ces spectres sont acquis sur un ordinateur via le logiciel Winspec du spectromètre, à partir duquel un contrôle des paramètres d'acquisition peut être fait. On peut notamment faire des acquisitions avec de grands temps d'intégration par rapport à la période de la tension appliquée ou avec de petits temps pour avoir une résolution temporelle.

La décharge est d'abord étudiée à l'aide de la résolution temporelle du spectromètre. Tel qu'illustré à la figure 2.7, en choisissant de synchroniser les mesures à partir d'un signal externe, soit le signal de synchronisation sortant du générateur de basses fréquences, le capteur CCD intensifié peut faire une acquisition selon deux modes de mesures : le mode répétitif et le mode séquentiel. D'une part, le mode répétitif permet de faire une acquisition toujours au même instant, sur une même courte fenêtre de temps, par rapport à la période de la tension appliquée. D'autre part, le mode séquentiel permet de balayer temporellement la période de la tension appliqué en déplaçant la fenêtre d'acquisition au cours de l'amorçage, de l'entretien et de l'extinction de la décharge. C'est ce mode qui a été utilisé pour avoir une évolution temporelle des émissions optiques.

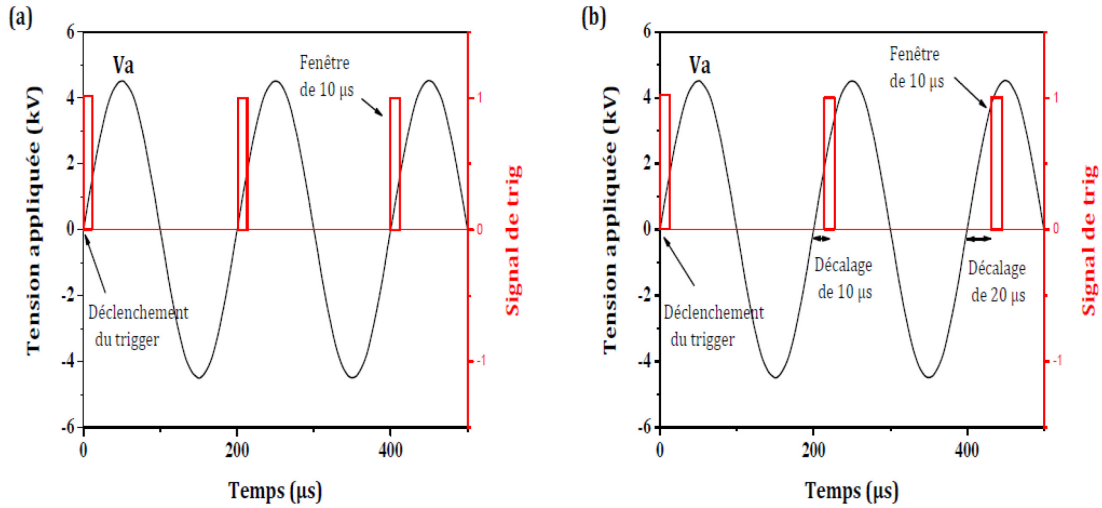


Figure 2.7. Signal de synchronisation (trig) illustrant le positionnement de la fenêtre de temps d'acquisition par rapport à la période de la tension appliquée (V_a) pour le mode répétitif (a) et le mode séquentiel (b). Adapté de [36].

Dans le but de maximiser l'information au moment de la montée rapide du pic d'émission d'hélium, pour avoir une bonne résolution les émissions de l'hélium à 588, 668, 707 et 728 nm ont été acquises avec une fenêtre temporelle de 100 ns par rapport à la période de 20 μ s. Selon l'intensité des quatre raies d'émission, cette fenêtre temporelle est accumulée de 9 000 à 60 000 fois, au même instant, comme peu de photons sont captés lors d'un temps aussi court. Pour les évolutions temporelles des autres espèces (N_2^+ , CH, O, ...), la fenêtre d'acquisition est deux fois plus grande.

La résolution spatiale des mesures optiques est ensuite possible grâce à un module roulant contenant la cellule de décharge et pouvant se déplacer le long de l'axe x , comme illustré à la figure 2.2, soit perpendiculairement à l'axe de visée de la fibre optique interne étant fixée dans l'enceinte. La cellule de décharge est déplacée à l'aide d'une molette de translation sortant de l'enceinte dont la rotation d'un tour de 360 degré de celle-ci correspond à un déplacement de 5 mm sur l'axe. Le périmètre de cette molette a été gradué avec une échelle d'environ 14 cm pour obtenir une bonne précision et reproductibilité des mesures. Les mesures d'émissions avec résolution spatiale sont donc acquises lorsque la fibre optique récolte la lumière en étant vis-à-vis du centre de la zone d'entrée, de milieu et de sortie de la décharge. L'erreur sur les positions sélectionnées pour les mesures optiques est d'environ 0.1 mm.

Compte tenu de la faible distance inter-diélectriques, de la taille de la fibre optique et de la distance entre la sortie de la fibre et la cellule de décharge, l'émission lumineuse est moyennée sur la distance inter-diélectriques et sur l'axe de visée, soit la largeur de la décharge.

La calibration en longueur d'onde du spectromètre a été réalisée pour son réseau 300 traits/mm. Une erreur suffisamment petite, de moins de 0.4 nm, a été obtenue pour les émissions provenant des longueurs d'onde entre 300 et 800 nm.

Une fois les émissions optiques acquises en fonction du temps et de l'espace, l'analyse non triviale de celles-ci est faite. Les mécanismes de peuplement des niveaux $n = 3$ de l'hélium, présentés au chapitre 1, ainsi que certains mécanismes de peuplement des émissions associées au N_2^+ et au CH sont considérés pour interpréter les évolutions des intensités de ces espèces. Enfin, des rapports d'intensités, corrigés par la fonction de réponse définie à l'équation 1.10, des états singulets de l'hélium ($I_{668 \text{ nm}}/I_{728 \text{ nm}}$) sont utilisés dans le modèle CR de l'hélium pour estimer les évolutions spatio-temporelles de la température électronique, d'abord en condition d'hélium pour comparer avec les valeurs déjà connues dans la littérature puis en milieux réactifs pour le dépôt de couches minces (He-HMDSO et He-HMDSO- N_2O).

Chapitre 3 :

DLPA en conditions pour le dépôt de couches minces

3.1. Caractérisation locale d'une DBD homogène en présence de l'hexaméthylsiloxane et de l'oxyde nitreux

Ce chapitre est dédié à l'étude d'expériences réalisées en conditions de dépôt de couches minces à l'aide d'une DLPA en hélium avec et sans précurseurs de dépôt. Le chapitre se divise en deux parties. La première est présentée sous la forme d'un compte-rendu de conférence rédigé pour l'ISPC24 (International Symposium on Plasma Chemistry, Juin 2019, Naples, Italie), auquel certaines figures ont été mises à jour, et le format a été adapté à celui des normes pour un mémoire déposé à l'Université de Montréal. Ce compte rendu est centré autour de l'analyse électrique de la décharge avec une résolution spatiale le long du flux de gaz. La seconde partie du chapitre repose sur des analyses spectroscopiques additionnelles qui complètent les résultats présentés à la première partie.

3.1.1. Introduction

Tel que mentionné précédemment, afin d'étudier l'homogénéité de décharge à barrière diélectrique en milieux réactifs, des outils de caractérisation électrique et optique permettant une résolution spatiale et temporelle ont été mis au point. Pour le compte-rendu de conférence présenté dans la prochaine sous-section, j'ai réalisé les mesures, les analyses et la rédaction du premier jet du compte-rendu. Le doctorant L. Maechler, via sa thèse déposée au LAPLACE à Toulouse, a contribué à la première figure présentée dans le compte-rendu, où j'y présente une synthèse des résultats pertinents de son analyse résolue spatialement des revêtements déposés par plasma. Le stagiaire postdoctoral J. Profili a aussi contribué à l'interprétation des mesures ainsi qu'à la mise en page et à la relecture du premier jet du compte-rendu. Enfin, les travaux étaient sous la supervision de N. Naudé et L. Stafford.

3.1.2. Local characterization of homogeneous dielectric barrier discharges in presence of hexamethyldisiloxane and nitrous oxide used for plasma deposition

K. Guemmache^{1,2}, J. Profili¹, L. Maechler², N. Naudé² and L. Stafford¹

¹ *Département de Physique, Université de Montréal, Montréal, Québec, Canada*

² *LAPLACE, Université de Toulouse, CNRS, Toulouse, France*

Abstract: This work focuses on the use of a recently developed electrical diagnostic to measure the local current in a dielectric barrier discharge (DBD) using a segmented ground electrode. By correlating these local electrical measurements with space resolved optical diagnostics, the understanding of the physical and chemical properties in homogeneous DBDs will be improved. A wide range of operating conditions adapted to the deposition of thin layers with an atmospheric pressure DBD in He, added with small admixtures of oxidizing gas (N₂O) and HMDSO is studied.

Keywords: Dielectric Barrier Discharge (DBD), homogeneous discharge, atmospheric pressure (AP), local current measurement, time resolved optical emission spectroscopy.

3.1.2.1. Introduction

During the past decades, deposition of novel thin-film materials and nanomaterials using Dielectric Barrier Discharges (DBD) at atmospheric pressure has been widely studied. However, many challenges remain for large-scale industrial applications. Among these challenges, a precise control of the deposition rate and chemical composition of plasma-deposited coatings are of great importance. In this work, spatially-resolved electrical and optical measurements are used to examine the influence of the gas residence time on the physics and chemistry of DBD. The functional SiOCH coatings are made with the addition of hexamethyldisiloxane (HMDSO) precursor and oxidizing gas (N₂O) [41]. This work is focussed on a helium (He) Atmospheric Pressure Glow Discharge (APGD) regime [15].

3.1.2.2. Spatially-resolved analysis of plasma-deposited coatings

Figure 3.1 shows the influence of the gas residence time (t_{res}) on the deposition rate of SiOCH coatings along with the corresponding O/C and O/Si atomic ratios obtained by X-ray

photoelectron spectroscopy (XPS). These values were obtained by spatially-resolved measurements on the sample surface along the gas flow lines.

In presence of HMDSO with and without N_2O , significant variations of the deposition rate and film composition are observed along the gas flow lines. The addition of the oxidizing gas also modifies the film stoichiometry (resulting in O/Si ratio closer to 2) and significantly reduces the deposition rate. The latter can be related to the lower amount of carbon embedded in the layer (translated by a higher O/C ratio).

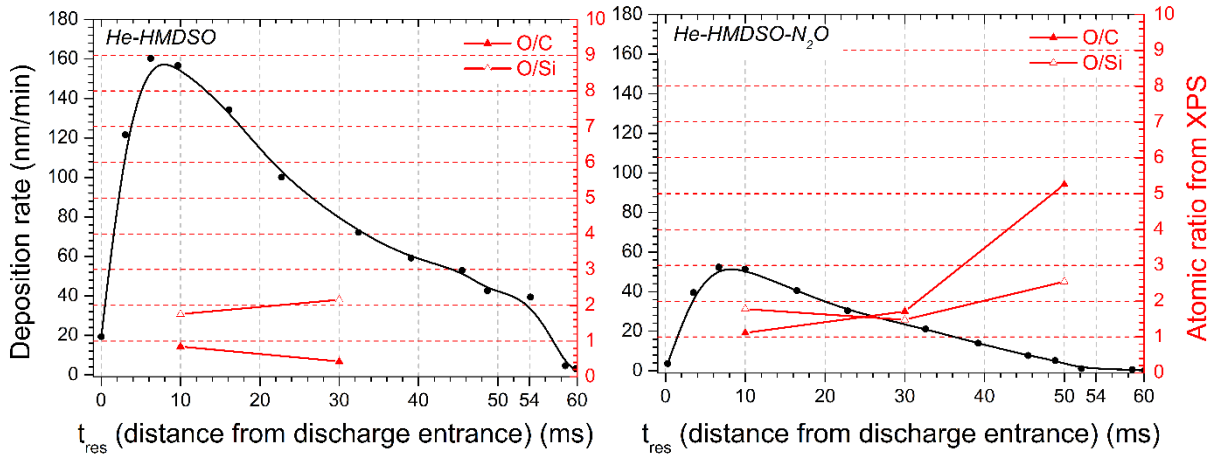


Figure 3.1. Deposition rate and atomic ratios, from XPS measurements, as a function of the residence time t_{res} in a He-HMDSO discharge without (left) and with (right) oxidizing gas (N_2O).

3.1.2.3. Spatially-resolved electrical analysis of the discharge

In order to establish links between the characteristics of plasma-deposited coatings observed in figure 3.1 and those of the gaseous phase, spatially-resolved electrical measurements were performed. This technique recently developed at LAPLACE (Toulouse, France) relies on a structured electrode to obtain local current density measurements [42]. The two electrodes have external dimensions of 30 mm, along the gas flow, by 38 mm, perpendicular to the latter, or 11.4 cm² of surface. The high-voltage electrode is unstructured while the ground electrode is split into three disconnected strips (9.75 mm × 38 mm, or 11.12 cm² of total surface) along the gas flow direction, labeled the entrance, the middle, and the exit zones of the discharge in what follows. There is a gap of 375 μm between two strips, keeping them not too far apart to preserve the overall homogeneity of the discharge. figure 3.2 shows a diagram of the

experimental setup with the structured electrode and the three corresponding viewing angles of the optical fiber perpendicular to the gas flow. The experimental setup is similar to the one described in detail in [43]. All experiments are performed in a plane-to-plane DBD configuration (3 mm gap) with a laminar gas flow in a controlled environment, the power density fixed around 0.6 W/cm^2 , corresponding to an applied voltage (V_a) of about 3 kV_{pp} , and an excitation frequency at 50 kHz ($20 \mu\text{s}$ period).

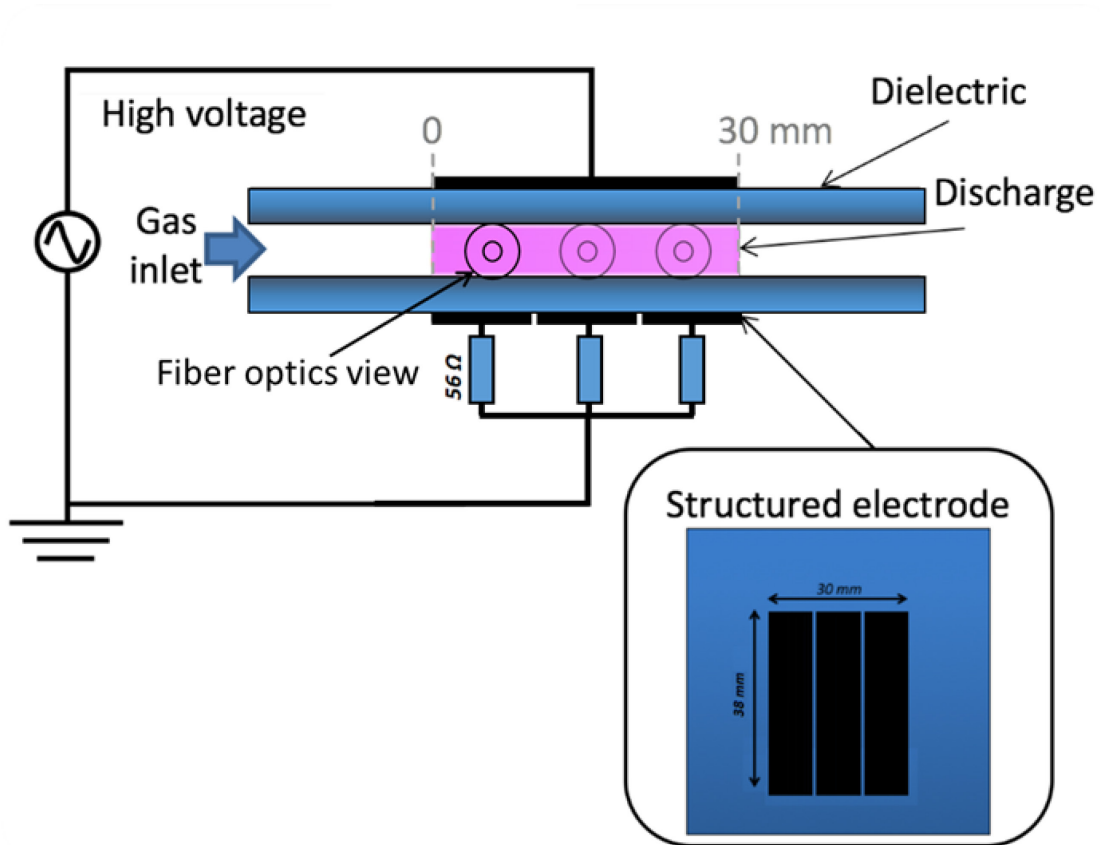
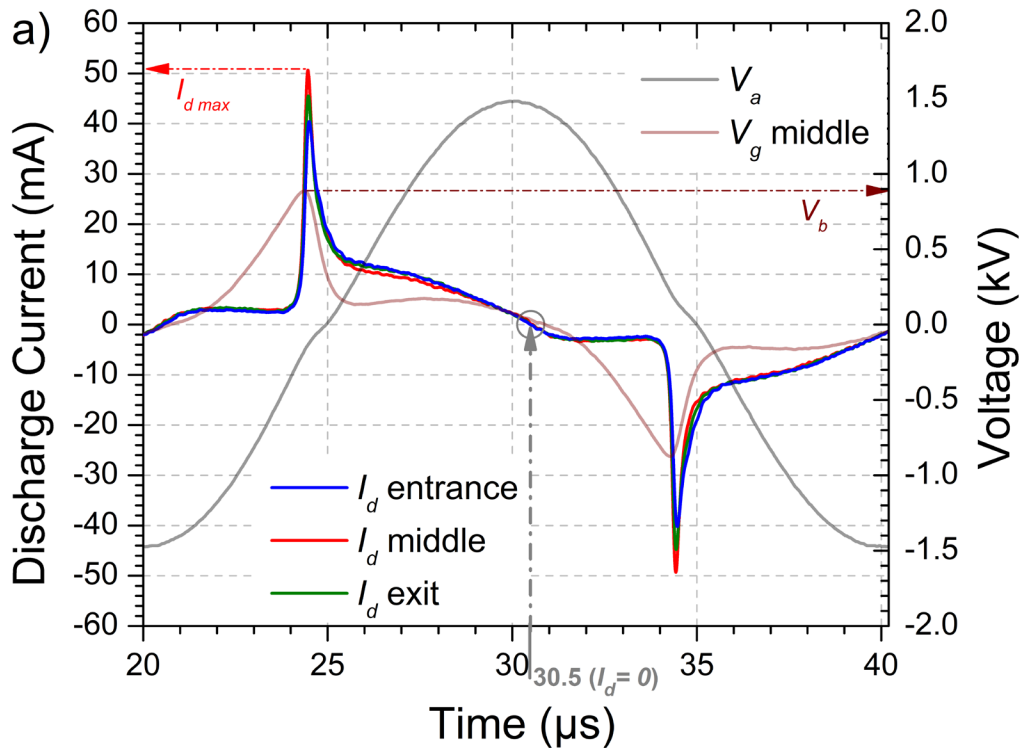


Figure 3.2. Diagram of the setup including a sectional view of the discharge cell perpendicular to the gas flow. Spatially-resolved measurements is possible using a structured electrode with 3 strips and moving the discharge cell relative to the optical fiber, in the gas flow direction.

Local electrical measurements of the nominally pure helium discharge (a) and the helium discharge with a small admixture of HMDSO (b) or HMDSO- N_2O (c) are presented in figure 3.3. For the nominally pure helium condition, the current signature in the three zones corresponds the typical one observed for an Atmospheric Pressure Glow Discharge (APGD) in helium [43]. A single narrow current peak is observed in each zone with a similar power density

averaging a value of (0.61 ± 0.06) W/cm². This means that, in this condition, the electrical properties of the discharge are not affected by the modification of the energetic species with the increase of the gas residence time.

In figure 3.3 (b), it can be seen that the addition of the precursor (HMDSO) delays the time of the gas breakdown. This is clearly visible with the delayed increase of the discharge current (I_d), from the exit to the entrance. This suggests that the electron density (n_e), assumed proportional to the discharge current, is more important in the exit than in the entrance. In addition, the breakdown voltage, maximum of the gas voltage (not shown here), decreases with the gas residence time. When the N₂O is incorporated in the previous condition (figure 3.3 (c)), a second breakdown occurs within the half-cycle identified in the three zones with the second current peak, at around 30 μ s. Similarly to the previous condition the first gas breakdown is delayed from the exit to the entrance. However the amplitude of $I_{d \max}$ is more important at the entrance than at the exit.



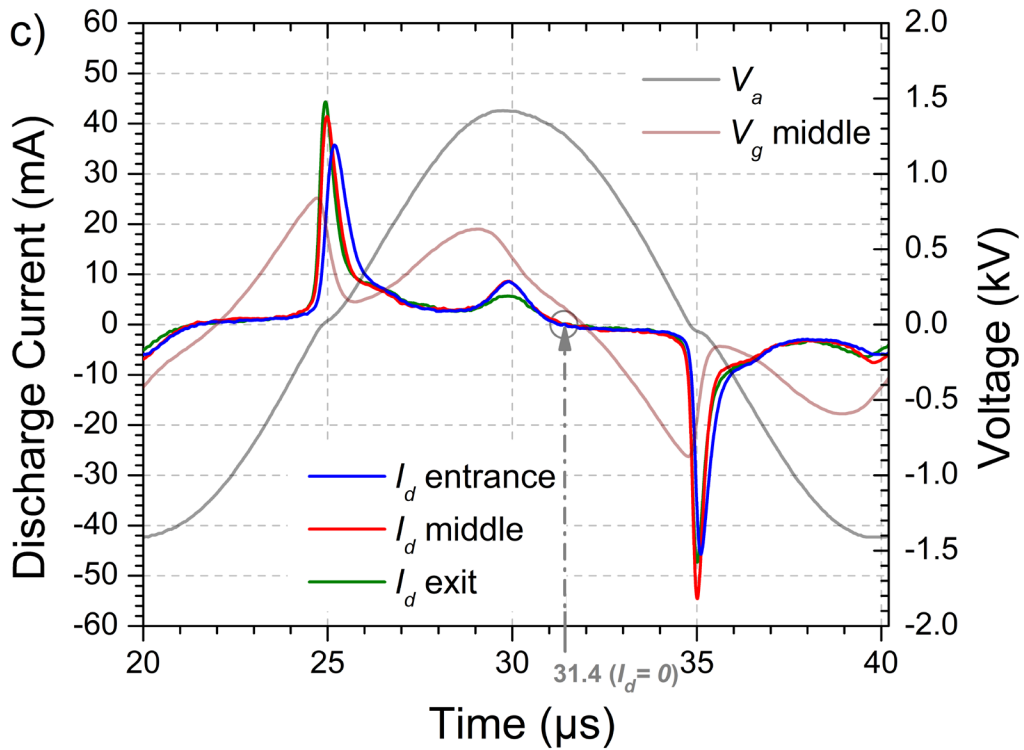
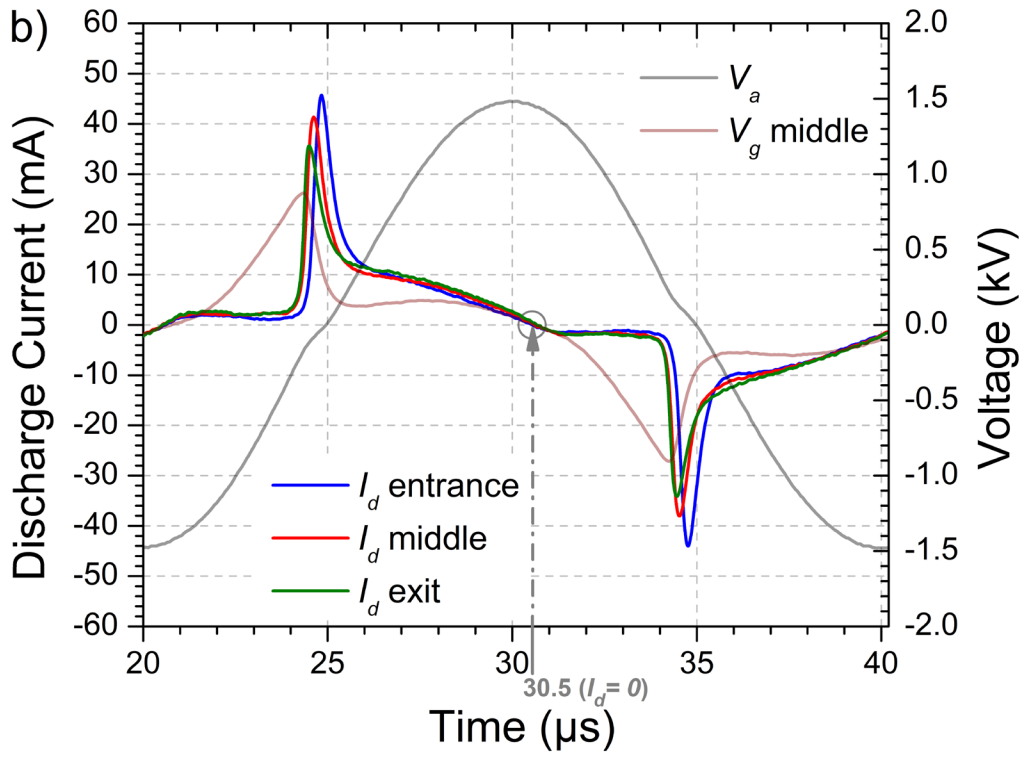


Figure 3.3. Time evolution of the discharge current for the three zones, with corresponding gas voltage (V_g) and V_a from the middle zone, in He (a), He-HMDSO (b) and He-HMDSO- N_2O (c).

3.1.2.4. Spatially-resolved optical analysis of the discharge

Complimentary optical analyses are performed on the discharge, with a spatial resolution. In the nominally pure helium discharge condition, the principal emissions observed are associated with helium atoms (588 nm, 668 nm, 707 nm, 728 nm) and air impurities (N_2 , N_2^+ (391 nm, 428 nm), O, H), as illustrated in figure 3.4. In presence of HMDSO, the spectrum indicates the presence carbon-containing molecules (CH($A^2\Delta$), CH($B^2\Sigma$), C_2 Swan system, CO^+ Comet tail system) through molecular band emissions. However when N_2O is added, most carbon molecules signatures are not detected.

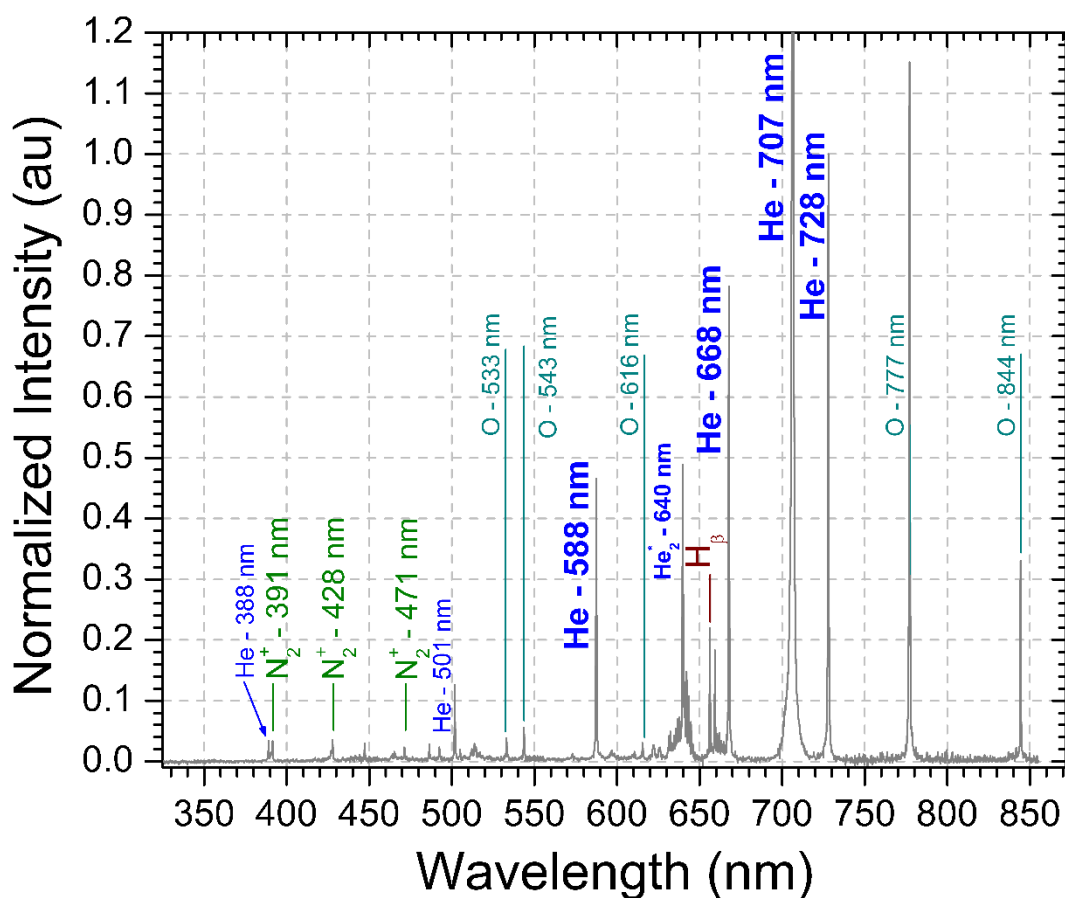


Figure 3.4. Global emission spectrum for the nominally pure helium condition.

The intensity evolutions of He, N_2^+ , and CH($A^2\Delta$) are shown in figure 3.5.

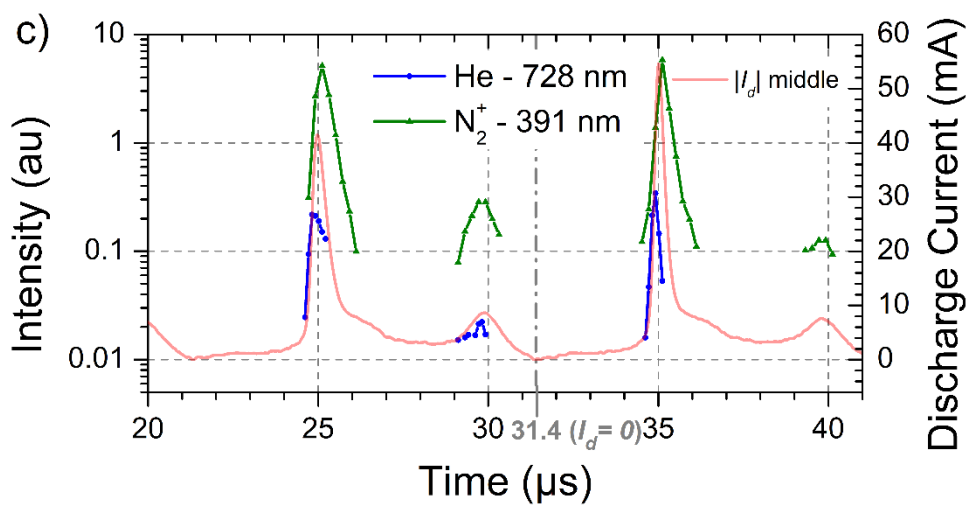
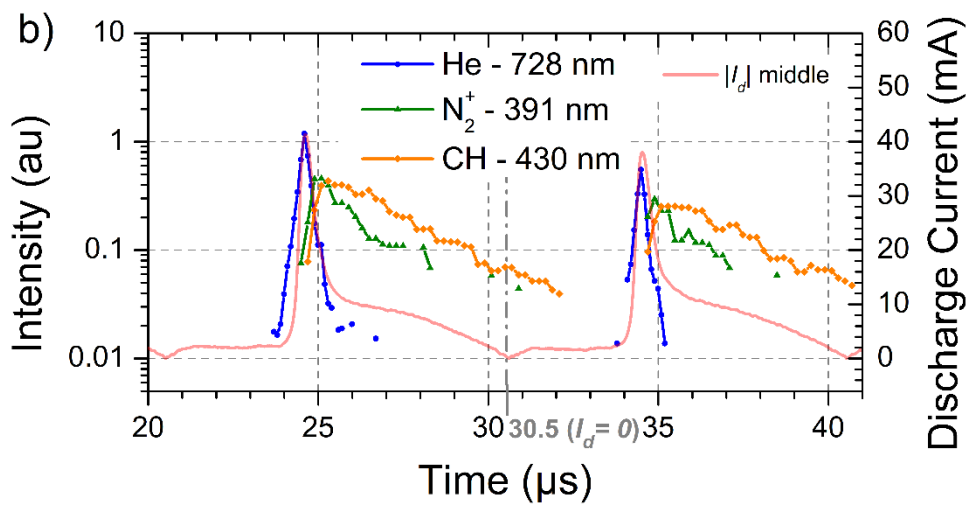
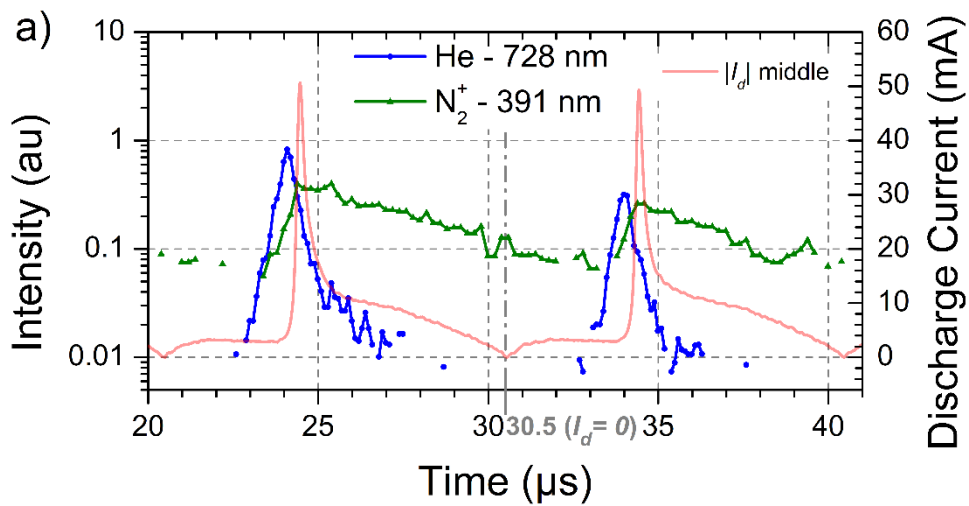


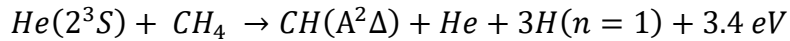
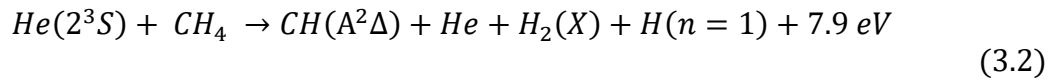
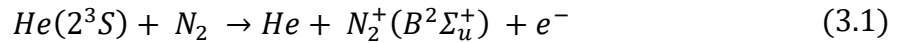
Figure 3.5. Time evolution of the He – 728 nm, N₂⁺ - 391 nm and CH – 430 nm intensities in pure He condition (a), He-HMDSO (b) and He-HMDSO-N₂O (c).

From a qualitative point of view we can see that the helium emissions peak first followed by the N₂⁺ and CH ones. The emissions from N₂⁺ (linked to air impurities) have a lower amplitude than the helium ones. The CH emission has a similar time trend to the one in N₂⁺. However it last longer in the discharge half-cycle. In this sense, the emission is observed even when the discharge is off ($I_d = 0$ at a time $\approx 30.5 \mu\text{s}$).

As described in [19], the helium emission can be related to electronic impacts from the ground state or from the metastable state. Since the helium emission peaks follows closely the current peaks we can assume that the electronic impact from the ground state is the main creation mechanism.

On the other hand, the N₂⁺ and the CH emissions last past the current peaks, which indicates that their main creation mechanism are linked with other energetic species, such as the helium metastable atoms (He_m).

The main creation mechanism considered for the excited N₂⁺ and CH are written bellow. For the N₂⁺ emission, Penning ionization (3.1) of the He_m (~20 eV) on N₂ molecules is considered to be the main mechanism while for the CH emission various excitation mechanisms can be considered since the HMDSO is fragmented in various species of molecules. The main mechanism considered in this work is the Penning dissociation of CH₄ (HMDSO fragments) with He_m (3.2) into CH(A²Δ), with a maximum intensity around 431 nm, and other species inspired by work from Tsuji *et. al.* [44].



From these results, the time evolution of T_e in each zone is then calculated by coupling helium line ratios to a collisional-radiative (C-R) model, developed at Université de Montréal, as described in a previous work [19].

These discharge properties will be linked to the coatings characteristics to improve the understanding of the mechanisms governing the deposition of thin layers and thus refine the optimal conditions for a desired coating functionality.

3.1.2.5. Conclusion

In this work the discharge properties evolution was investigated with a spatial resolution in response to inhomogeneous coating characteristics found in deposition by a similar homogeneous APGD. Both the electrical and the optical characterization showed that the addition of small admixtures of HMDSO and N₂O influenced the discharge properties locally.

3.2. Analyses complémentaires de spectroscopie d'émission optique résolue spatialement et temporellement

Cette seconde partie du chapitre se consacre à l'étude de l'influence des conditions opératoires pour le dépôt de couches minces sur la température des électrons, via le rapport d'intensités émises par des états singulets de l'hélium, et le comportement de la densité des atomes métastables d'hélium. Un lien est ensuite fait avec l'étude réalisée sur les propriétés des couches minces produites, phase solide, en conditions similaires par L. Maechler du LAPLACE. Ce lien est fait à l'aide de l'analyse des émissions optiques observées dans la phase gaz nous permettant, encore une fois avec une résolution spatiale, de suivre l'évolution de la fragmentation du précurseur de dépôt et de l'oxydation en surface de la couche déposée sur l'alumine du bas (à la masse).

3.2.1. Évolution des rapports d'intensités d'états singulets $n=3$ de l'hélium

Avant d'analyser les rapports d'intensités d'hélium pour suivre l'évolution relative de la température électronique selon le temps de résidence dans les différentes conditions de dépôt, voyons comment se comporte ces rapports d'intensités selon la température électronique dans deux cas limites.

La figure 3.6 présente l'évolution du rapport des intensités théoriques de deux états singulets de l'hélium, $He(3^1D)$ ($\lambda = 667.9 \text{ nm}$) sur $He(3^1S)$ ($\lambda = 728.1 \text{ nm}$), en fonction de la température électronique tel que simulé par le modèle CR, présenté au premier chapitre, pour le cas limite où le mécanisme dominant de peuplement des niveaux émetteurs est l'excitation électronique directe et pour l'autre cas limite où le mécanisme dominant est l'excitation électronique par étapes (via un niveau métastable). L'évolution y est aussi tracée dans le cas de deux valeurs de densité des métastables réalistes, relevées dans la littérature pour des conditions opératoires similaires aux nôtres [19, 45].

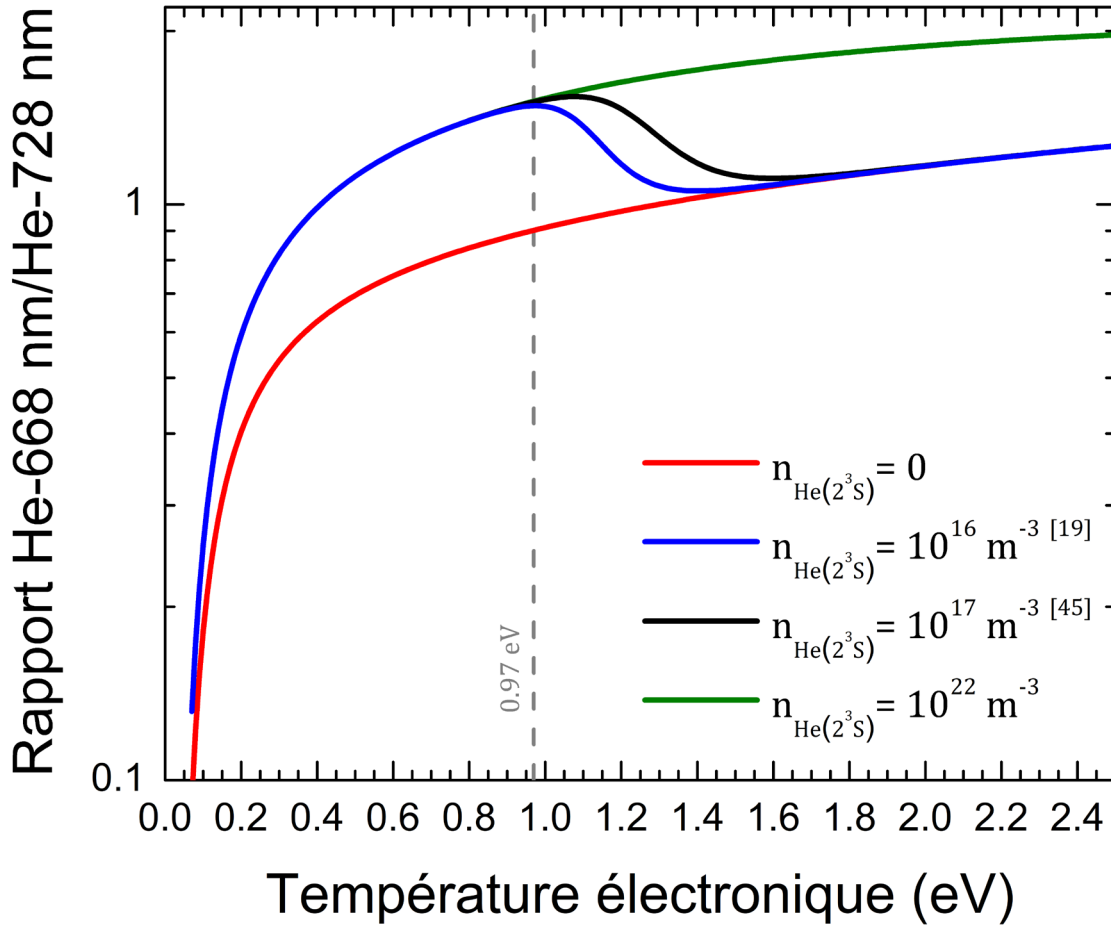


Figure 3.6. Évolution du rapport d'intensités des états $He(3^1D)$ sur $He(3^1S)$ en fonction de la température électronique tel que simulé par le modèle CR d'un plasma d'hélium [19, 31]. Les cas limites où la contribution au peuplement de ces niveaux émetteurs est dominée par l'excitation directe et l'excitation par étapes y sont tracés, soit lorsque $n_{He(2^3S)} = 0 \text{ m}^{-3}$ et $n_{He(2^3S)} \geq 10^{22} \text{ m}^{-3}$ respectivement. L'évolution est aussi présentée pour des valeurs de densités obtenues de la littérature pour des conditions opératoires similaires.

On observe que si la température électronique est sous l'ordre de l'électronvolt, ce qui est typiquement le cas dans nos conditions, le peuplement des états $n=3$ singulets de l'hélium est indépendant du mécanisme d'excitation par impact électronique sur un atome à l'état fondamental puisque c'est l'excitation par impact électronique sur les niveaux excités à $n=2$, donc par étapes, qui contribue à plus de 90% de ce peuplement. Dans ce cas, les rapports d'intensités simulés par le modèle CR dépendent seulement du paramètre ajustable T_e . Ainsi, l'évolution observée des rapports d'intensités mesurés, confrontés aux rapports théoriques, nous donne une relation directement liée à la température des électrons.

Mentionnons que pour ce qui suit, au niveau expérimental, on s'intéressera à ces deux états excités de l'hélium plutôt qu'aux quatre autres états $n=3$. Ceci s'explique principalement parce que les états $He(3^3P \rightarrow 2^3S)$ ($\lambda = 388.9 \text{ nm}$) et $He(3^1P \rightarrow 2^1S)$ ($\lambda = 501.6 \text{ nm}$) émettent à de très faibles intensités en plus d'être souvent cachées par les émissions d'impuretés telles que le premier système négatif de N_2^+ . De plus, les deux autres états triplets détectés ont été obtenue sur deux plages de longueurs d'onde différentes, dû à l'utilisation d'un réseau de diffraction d'une largeur en longueur d'onde d'environ 100 nm et à l'acquisition de mesures temporelles rapide ne permettant pas de coller les plages de longueurs d'onde en direct de l'acquisition. Par conséquent, les fonctions de réponse mesurées sur les deux plages de longueurs d'onde nécessaires pour faire le rapport de ces états triplets n'ont pas pu être facilement collées ensemble, a posteriori, et ne se superposent pas de façon continue, induisant ainsi une incertitude importante sur la valeur du rapport d'intensités expérimental.

Avant de comparer les rapports d'intensités des états singulets $He(3^1D \rightarrow 2^1P)$ ($\lambda = 667.8 \text{ nm}$)/ $He(3^1S \rightarrow 2^1P)$ ($\lambda = 728.1 \text{ nm}$) dans les différentes conditions de dépôt de couches minces et selon la position dans la décharge, voyons comment évolue typiquement ce rapport en se fixant en condition d'hélium nominale pure avec une seule position, en sortie de décharge. Pour cela, l'évolution du rapport d'intensités singulets est tracée à la figure 3.7, superposée à l'échelle temporelle du courant de décharge et de l'évolution de l'émission à $\lambda = 728.1 \text{ nm}$ correspondante, soit en sortie.

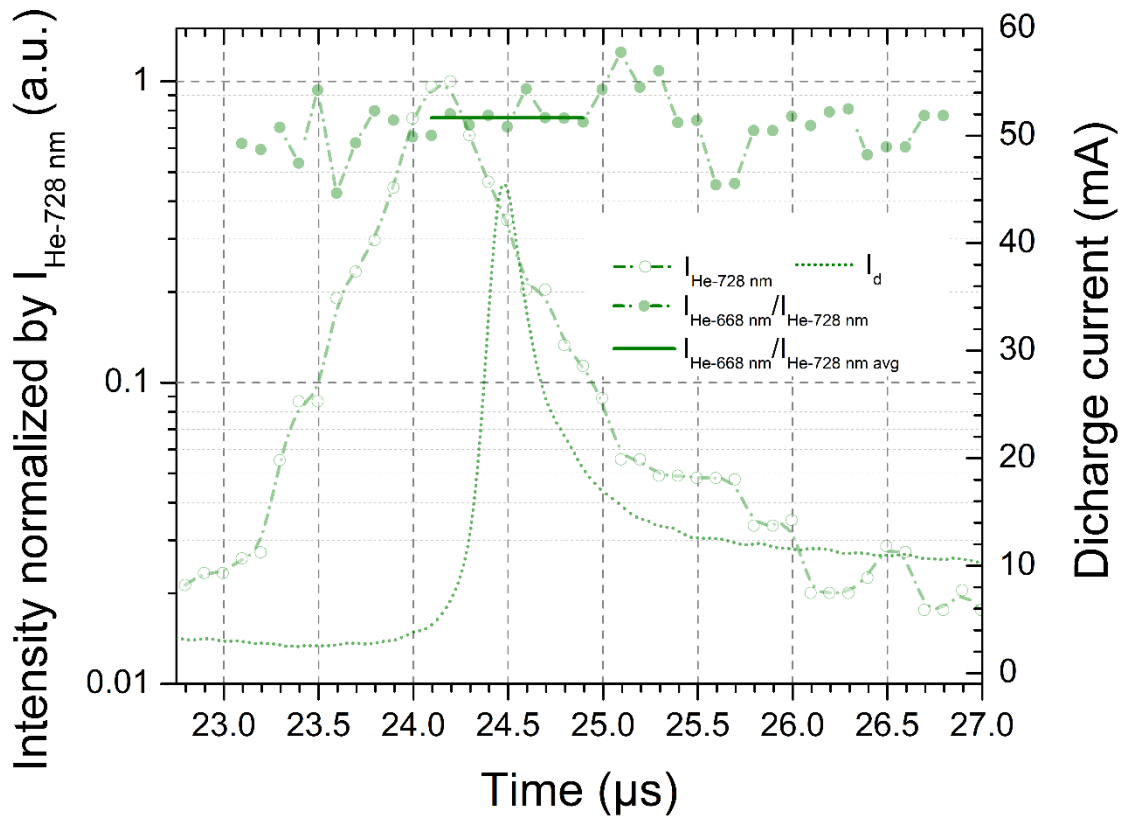


Figure 3.7. Évolution temporelle de l'émission de la raie d'hélium à 728 nm ($I_{\text{He-728 nm}}$), du rapport d'intensités d'états singlets de l'hélium ($I_{\text{He-668 nm}}/I_{\text{He-728 nm}}$) ainsi que du courant de décharge (I_d) en sortie de décharge. Le trait plein indique la valeur moyenne du rapport d'intensités, 0.76, sur l'ensemble de points retenus selon le critère de sélection.

Tel que relevé dans la littérature, l'émission de cette raie d'hélium à 728.1 nm atteint un maximum quelques instants avant le courant de décharge. Le comportement du rapport d'intensités présenté suit d'abord une forte variation, puis, il se stabilise autour d'une valeur moyenne de 0.76, indiquée par le trait plein, et recommence à varier fortement, vers 25 μs jusqu'à la fin de détection, alors que l'émission diminue en intensité, en passant quelques fois par sa valeur moyenne. Notons qu'alors que le courant est tracé sur une échelle linéaire, l'émission à 728 nm et le rapport d'intensités sont tracés sur une échelle logarithmique et que les intensités supérieures à 10% du maximum d'émission n'ont qu'une durée d'environ 1.5 μs ; les intensités détectées deviennent donc rapidement comparables à l'amplitude du bruit de fond. Par conséquent, les variations du rapport observées au tout début et après 25 μs peuvent être expliquées par un rapport du signal, d'une des deux raies d'émission, sur bruit étant trop faible.

Dans le but de comparer la valeur moyenne de ce rapport d'intensités en fonction de la position dans la décharge pour chaque condition, un critère de sélection des points valides de l'évolution du rapport a été défini. Ce critère considère le point valide si l'intensité des deux raies d'émission (à 668 nm et 728 nm) intervenant dans le rapport intensités est supérieure à $\sim 10\%$ de la valeur du maximum d'émission respectif. Le critère considère ensuite les quelques points restant pour la durée d'environ $1 \mu\text{s}$, voir à la figure 3.7, du temps du maximum d'émission et s'il y a de fortes variations du rapport en début de cette durée, les points sont invalidés comme ils sont associés à la forte variation. Cette forte variation est associée à la forte montée en température électronique qui a lieu dans les premiers instants de la décharge lorsque l'excitation directe sur le fondamental est le mécanisme dominant plutôt que l'excitation par étapes. Dans ce cas les rapports d'intensités ne nous renseignent pas directement sur la température électronique puisque la population des niveaux émetteurs $n=3$ dépend aussi du rapport de la densité des atomes métastables sur la densité des atomes à l'état fondamental [19].

La figure 3.8 présente l'évolution temporelle l'émission de la raie d'hélium à 728 nm et du courant de décharge selon la position dans la décharge.

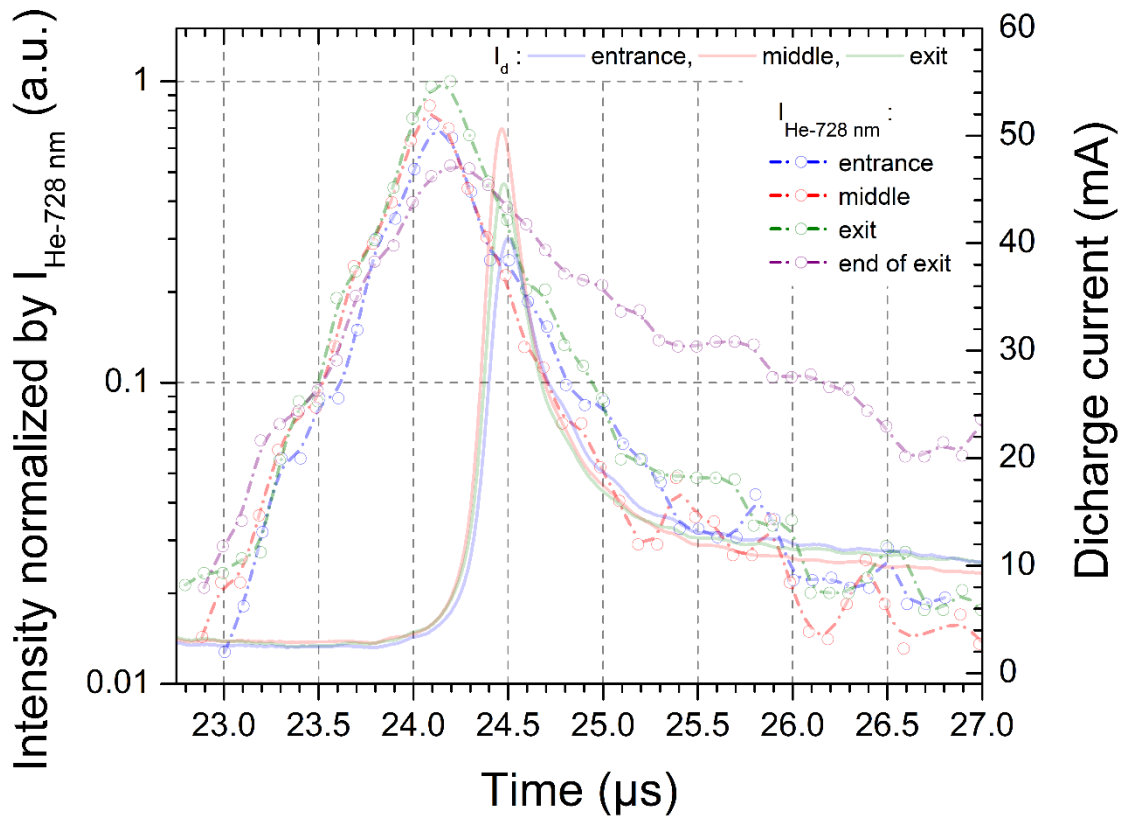


Figure 3.8. Évolution temporelle de l'émission de $I_{\text{He-728 nm}}$ superposée au I_d pour l'entrée (*entrance*), le milieu (*middle*), la sortie (*exit*) ainsi que la fin de sortie (*end of exit*) pour une décharge en He alimentée à 50 kHz dans un gap inter-diélectriques de 3 mm.

On remarque, tout comme pour la caractérisation électrique présentée plus tôt, qu'en condition d'hélium les pics d'évolution de l'intensité à 728 nm se superposent assez bien temporellement de l'entrée à la sortie de la décharge. C'est un peu moins le cas pour la position de la fibre optique lorsqu'elle pointe, perpendiculaire au flux de gaz, sur une quatrième zone investiguée complémentaiement. Cette quatrième zone de collection de la lumière émise par la décharge est délimitée par un angle solide d'environ 3 mm de diamètre et pointée sur la fin de la bande d'électrode représentant la zone de sortie, ce qui veut dire que l'on sonde encore l'entièreté de l'espace inter-diélectriques verticalement mais que horizontalement, dans le sens du flux du gaz, on ne sonde qu'environ 1.5 mm de la zone délimitée par les électrodes. Dépendamment de l'étalement de la décharge hors de cette zone, n'ayant pas été quantifié, on pourrait s'attendre à ce que la température électronique soit différente à cet endroit-là.

Les rapports d'intensités He-668 nm/He-728 nm sont ainsi tracés à la figure 3.9. Pour se situer par rapport aux figures précédentes, l'émission He-728 nm en sortie, puisque celles en entrée et au milieu de la décharge s'y superposent, et en fin de sortie, puisque le profil d'émission est différent à cet endroit, y est aussi tracée. Finalement, des droites indiquant la valeur moyenne sur le temps du rapport d'intensités, selon notre critère de sélection, sont tracées pour les quatre positions.

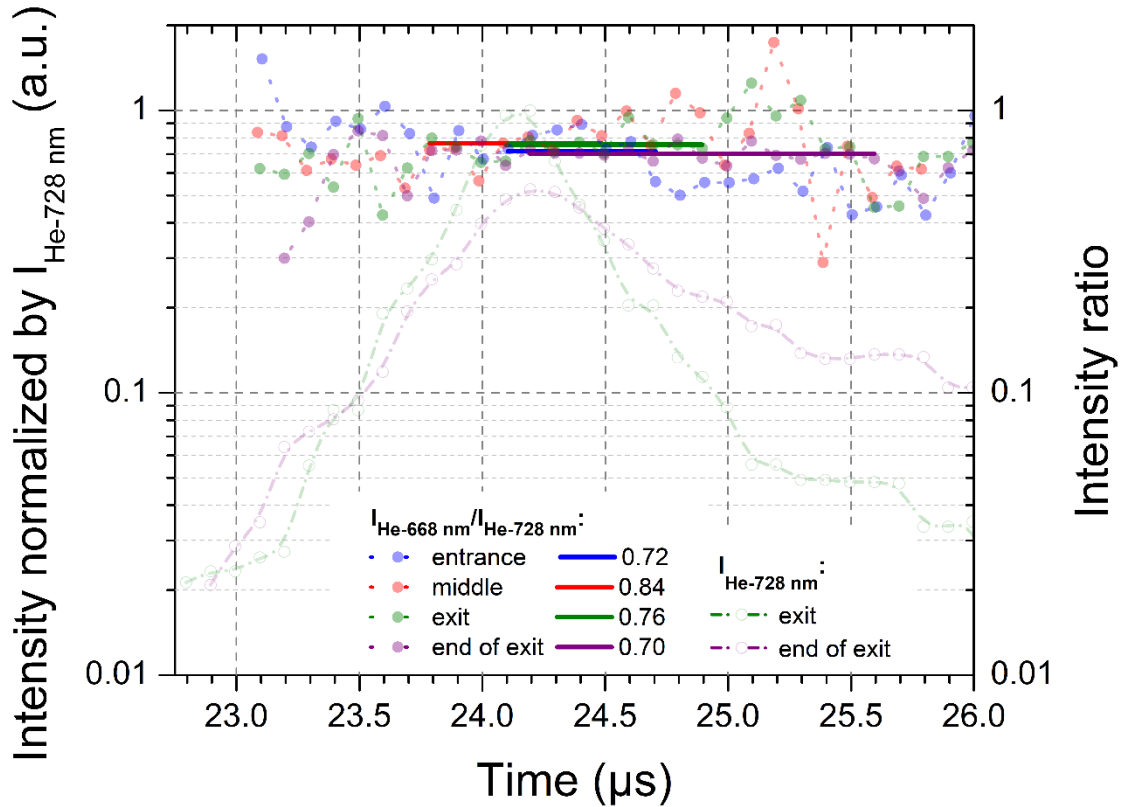


Figure 3.9. Évolution spatio-temporelle du rapport d'intensités des états singulets He-668 nm/He-728 nm dans la condition en He. Le profil d'émission à 728 nm est tracé à la position de sortie de décharge ainsi qu'à la position de fin de sortie de décharge, comme il diffère des trois premières positions. Les valeurs moyennes du rapport pour les points considérés comme valides selon le critère de sélection sont tracées en trait plein.

Bien que les émissions d'hélium possèdent une durée relativement longue, particulièrement dans la zone de fin de sortie, par rapport aux autres conditions étudiées, présentées plus tard, l'évolution du rapport de raie est accompagnée de fortes variations associées au rapport signal sur bruit, en début et fin d'émission. Malgré tout, en appliquant le critère de sélection des points décrit plus tôt, on remarque que la valeur moyenne temporelle de ce rapport, ne varie pas significativement de l'entrée à la sortie de la décharge, avec une valeur moyennée sur l'espace de 0.75 ± 0.1 comme le montre les droites à la figure 3.9. De ces analyses, on conclut que la température électronique, menant à ces rapports d'intensités en période où le régime de création des niveaux émetteurs est dominé par le mécanisme d'excitation par étapes, tel que présenté à la section précédente, forme un profil spatial

homogène le long du flux de gaz. Voyons maintenant comment l'ajout des précurseurs peut influencer la valeur de T_e , donc de ces rapports.

La figure 3.10 présente l'évolution temporelle de ces mêmes rapports d'intensités, ainsi que des émissions à 728 nm et du courant de décharge respectif pour se situer, en fonction de la position dans la décharge lorsqu'une concentration de 14.7 ppm d'HMDSO est présente dans le mélange gazeux. Comme nous avons observé que, dans cette condition, les pics de courant, donc claquages, étaient décalés en débutant en sortie et terminant en entrée, les échelles temporelles des superpositions rapport-émission-courant des trois positions ont été décalées pour que les maxima de courant s'observe au même moment, donc que les évolutions optiques soit analysées par rapport au claquage local du gaz.

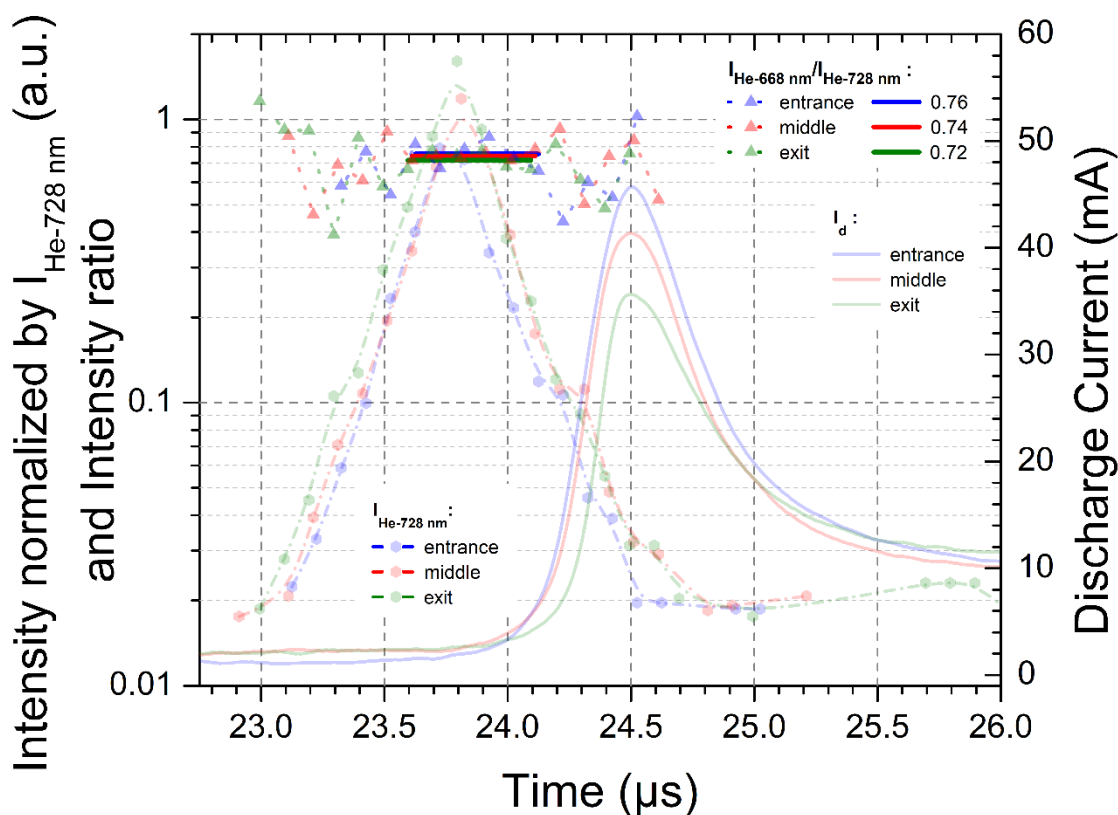


Figure 3.10. Évolution spatio-temporelle du rapport d'intensités des états singulets He-668 nm/He-728 nm dans la condition en He-HMDSO. Le profil d'émission à 728 nm de même que le courant de décharge sont aussi tracés. Le rapport d'intensités ne varie pas significativement avec la position, comme l'indique les valeurs similaires des moyennes sur le temps.

En ajoutant la faible concentration de HMDSO, de 14.7 ppm, les trois pics d'émissions à 728 nm sont d'amplitude un peu plus grande que ceux observés sans précurseur. De plus, on observe un léger décalage du temps où ils atteignent leur maximum entre l'entrée et la sortie de la décharge. Comme pour la condition en hélium nominale pure, pour cette concentration d'HMDSO injectée, on ne voit pas de variation significative du rapport d'intensités entre l'entrée et la sortie de la décharge.

Si on s'intéresse à comparer la valeur moyenne, temporellement selon notre critère et spatialement, du rapport d'intensité en He-HMDSO (0.74) à celle en He (0.76), on n'observe pas une variation significative. Cela n'est pas surprenant quand on se réfère aux rapports d'intensités mesurés en fonction de la concentration d'HMDSO injectée par V. Pellerin-Boudriau dans le cadre de son mémoire en conditions similaires [24]. La figure 3.11 présente l'évolution des rapports d'intensités d'états singulets en fonction de la concentration d'HMDSO ainsi qu'un trait pointillé identifiant le rapport auquel on s'attendrait si la concentration injectée était de 14.7 ppm, soit celle utilisée dans nos conditions.

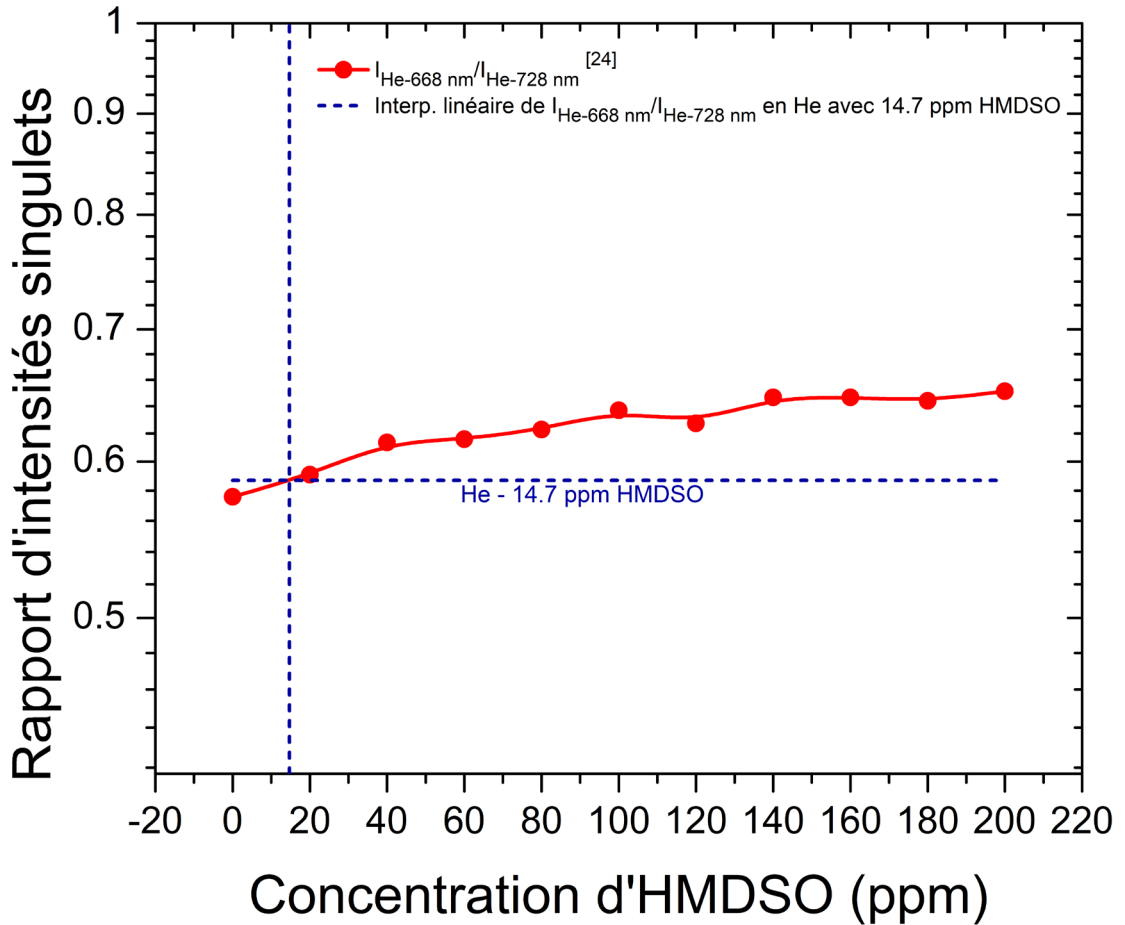


Figure 3.11. Comparaison entre l'interprétation linéaire d'un rapport d'intensités mesuré et les rapports d'intensités mesurés dans [24] en fonction de la concentration de HMDSO dans la DBD d'hélium.

Évidemment, la valeur du rapport d'intensités singulets ne correspond pas à la valeur du rapport, moyennée temporellement et spatialement, de 0.74 trouvée dans nos conditions. Par contre, si on compare de façon relative l'augmentation de cette valeur qu'il aurait observée entre 0 et 14.7 ppm d'HMDSO injecté, soit une augmentation d'environ **1.9** %, on remarque que l'augmentation est assez faible et qu'elle peut être difficilement observable considérant la limite en précision et reproductibilité de notre critère de sélection utilisé pour nos valeurs moyennes de rapport d'intensités.

Voyons maintenant comment ces rapports d'intensités varient entre l'entrée et la sortie lorsqu'une concentration de 240 ppm de N₂O est injectée à l'hélium. Dans cette condition, plus

de précurseurs sont ajoutés d'un point de vue de la concentration, ce qui pourrait avoir un effet plus notable sur la température des électrons, donc les rapports d'intensités. Cependant, la nature différente du précurseur, une molécule plus simple ne contenant pas les mêmes atomes que dans l'HMDSO ($\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$), pourrait aussi apporter une contribution à l'influence sur les rapports observés.

L'évolution temporelle des rapports en présence de N_2O pour chaque position est présentée, accompagnée de l'évolution de la raie d'émission à 728 nm ainsi que du courant de décharge, à la figure 3.12. À nouveau, des mesures sur la fin de la zone de sortie ont été réalisées permettant de sonder une plus grande distance dans l'espace inter-diélectriques.

Comme un décalage du claquage local du gaz entre l'entrée et la sortie de la décharge est aussi observé dans cette condition, les échelles temporelles des superpositions rapport-émission-courant des trois positions ont été décalées telles que les maxima de courant coïncident. Dans le cas de l'émission en fin de la zone de sortie de la décharge (*end of exit* sur la figure 3.12), l'échelle de temps utilisée pour synchroniser les mesures spectroscopiques est la même que pour la zone de sortie puisque le courant n'a pas été mesuré ponctuellement à cet endroit, la fin l'électrode de sortie à la masse. Indépendamment de si le décalage des émissions associées à cette quatrième zone de décharge est valide ou non, on peut tout de même tirer des conclusions quant au rapport d'intensités en utilisant le même critère de sélection se basant sur l'évolution de l'émission de la raie à 728 nm.

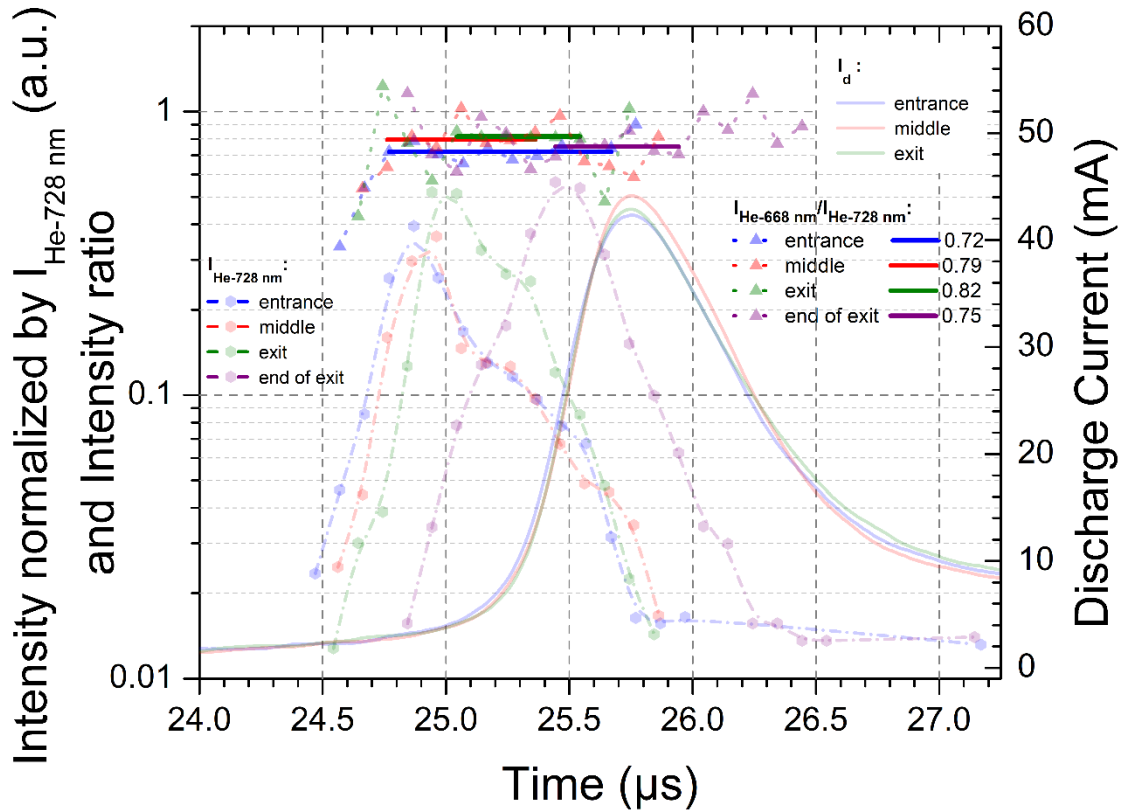


Figure 3.12. Évolution spatio-temporelle du rapport d'intensités des états singulets He-668 nm/He-728 nm dans la condition en He-N₂O. Le profil d'émission à 728 nm de même que le courant de décharge sont aussi tracés.

En comparant avec la condition en hélium de la figure 3.9, l'effet de l'ajout d'une concentration de 240 ppm de N₂O est directement observé sur la durée d'émission lumineuse qui devient plus courte, les deux figures ont la même échelle temporelle de 3.25 μs malgré le décalage, ainsi que sur le décalage des pics d'émission en fonction du temps de résidence. Ces différences sont liées aux deux précurseurs ajoutés qui peuvent contribuer à la désexcitation collisionnelle des niveaux excités de l'hélium. Similairement à la condition d'ajout d'une concentration d'HMDSO, les pics d'émissions de l'hélium dans cette condition montrent un certain décalage entre l'entrée et la sortie de la décharge. Notons que le décalage du pic d'émission en fin de sortie de décharge, déjà observé en hélium à la figure 3.9, semble être encore plus prononcé, par rapport aux trois premiers pics d'émissions, dans cette condition. Bien que le maximum d'émission d'hélium se rapproche du maximum de courant alors que le temps de résidence augmente, les maximums d'émissions se produisent tout de même avant le maximum de courant.

Comme en condition d'hélium, les émissions pour toutes les positions atteignent un maximum avant le maximum de courant. On note que les pics d'émissions de la raie à 728 nm ne sont plus superposés. Il y a tout d'abord un pic d'émission en entrée de décharge suivi des pics d'émission en milieu, en sortie et en fin de sortie de la décharge respectivement. Une différence de la condition He observée en condition He-N₂O est l'observation plus claire une succession de points de valeur similaire, à toutes les positions, ce qui facilite la détermination des points valides du rapport selon notre critère.

Les points de rapport valides pour la position en fin de la zone de sortie sont décalés de presque 1 μ s en concordance avec la position temporelle de son pic d'émission. En comparant avec la condition He, on conclut que pour cette condition, l'ajout des 240 ppm de N₂O semble être une concentration d'impuretés suffisamment élevée pour introduire une faible variation de la valeur moyennée temporellement du rapport en fonction de la position dans la décharge. Le rapport d'intensités moyen va de 0.72 en entrée, en trait plein bleu, à 0.79 au milieu et à 0.82 en sortie, formant presque un plateau, pour ensuite redescendre à 0.75 en fin de sortie de la décharge, en trait plein mauve. Ensuite, en comparant l'effet de l'impureté sur la valeur moyennée sur les positions et le temps du rapport on trouve qu'elle est faiblement supérieure (0.77) à celle observée en condition d'hélium nominale pure (0.76).

Afin d'identifier si la concentration de N₂O injectée peut avoir un effet significatif sur le rapport d'intensité, nous sommes sortis des conditions opératoires fixées sur les travaux de L. Maechler et nous avons injecté quatre fois plus de N₂O dans la décharge d'hélium, soit 1000 ppm. Une comparaison des rapports d'intensités obtenus en He, He-N₂O (240 ppm) et He-N₂O (1000 ppm), accompagnés de l'émission He-728 nm, est présentée à la figure 3.13 pour la zone de sortie seulement.

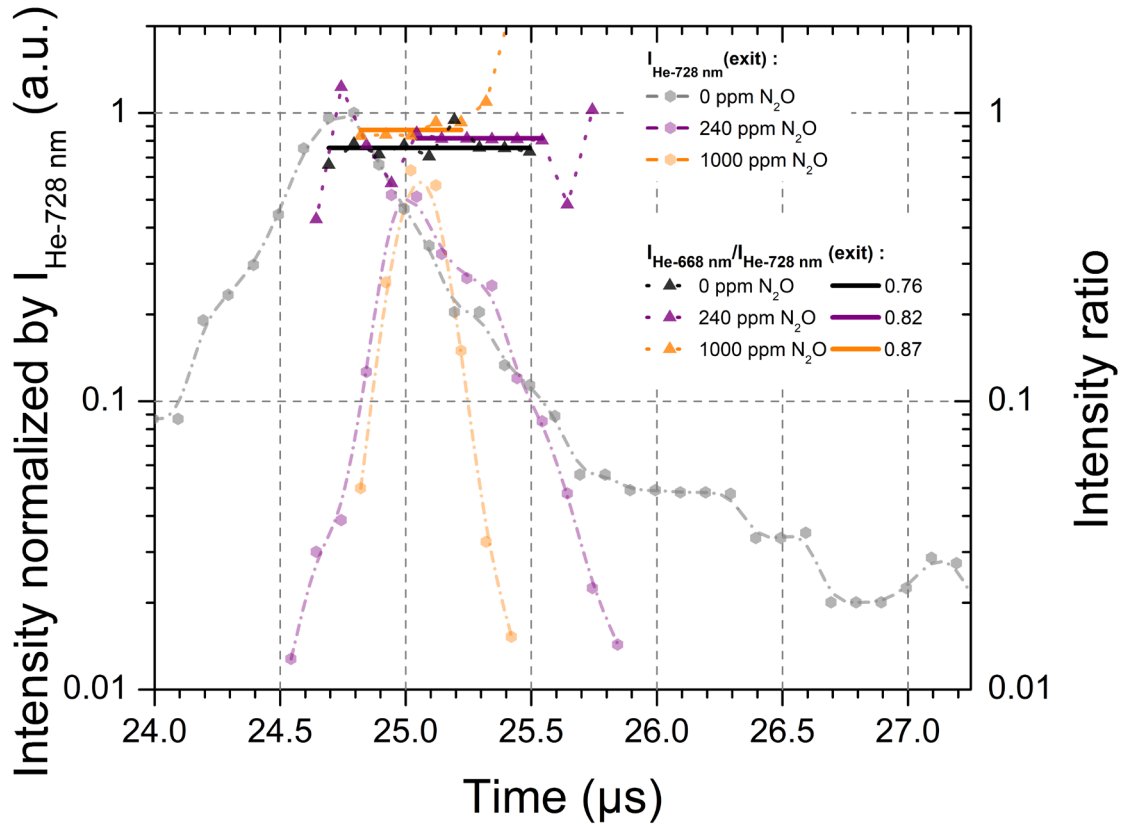


Figure 3.13. Évolution des rapports d'intensités en fonction de la concentration de N_2O . Toutes les évolutions sont décalées pour que les maxima de courant de décharge coïncident. Le rapport d'intensités augmente avec la concentration.

En augmentation la concentration de notre agent oxydant à 1000 ppm, on observe que les émissions d'hélium sont d'une durée encore plus faible qu'avec environ quatre fois moins de N_2O , ce qui réduit le nombre de points valides pour la valeur moyenne du rapport d'intensité. Avec seulement cinq points sur l'évolution, centrée autour du maximum d'émission, on observe que la valeur moyenne du rapport d'intensité est effectivement plus grande en augmentant la concentration de l'agent oxydant, ce qui concorde avec la littérature en conditions similaires [24].

Pour valider, on peut se prêter au même exercice de comparaison que pour la condition He-HMDSO où cette fois-ci on se compare à des rapports d'intensités, mesurés aussi par V. Pellerin-Boudriau dans le cadre de son mémoire [24], en fonction de la concentration d' O_2 injectée et en conditions opératoires similaires.

La figure 3.14, montre l'influence de la concentration de l'agent oxydant sur les rapports d'intensités singulets. Dans ces conditions, c'est le O_2 qui est utilisé donc il faut tenir en compte que deux fois plus d'atomes d'oxygène sont présents qu'en utilisant le N_2O . Comme pour en He-HMDSO, une interpolation linéaire de son évolution permet d'estimer la valeur du rapport d'intensité attendue pour une concentration de O_2 équivalente à nos deux concentrations de N_2O , 240 ppm et 1000 ppm. Les rapports attendus sont identifiés par les traits pointillés.

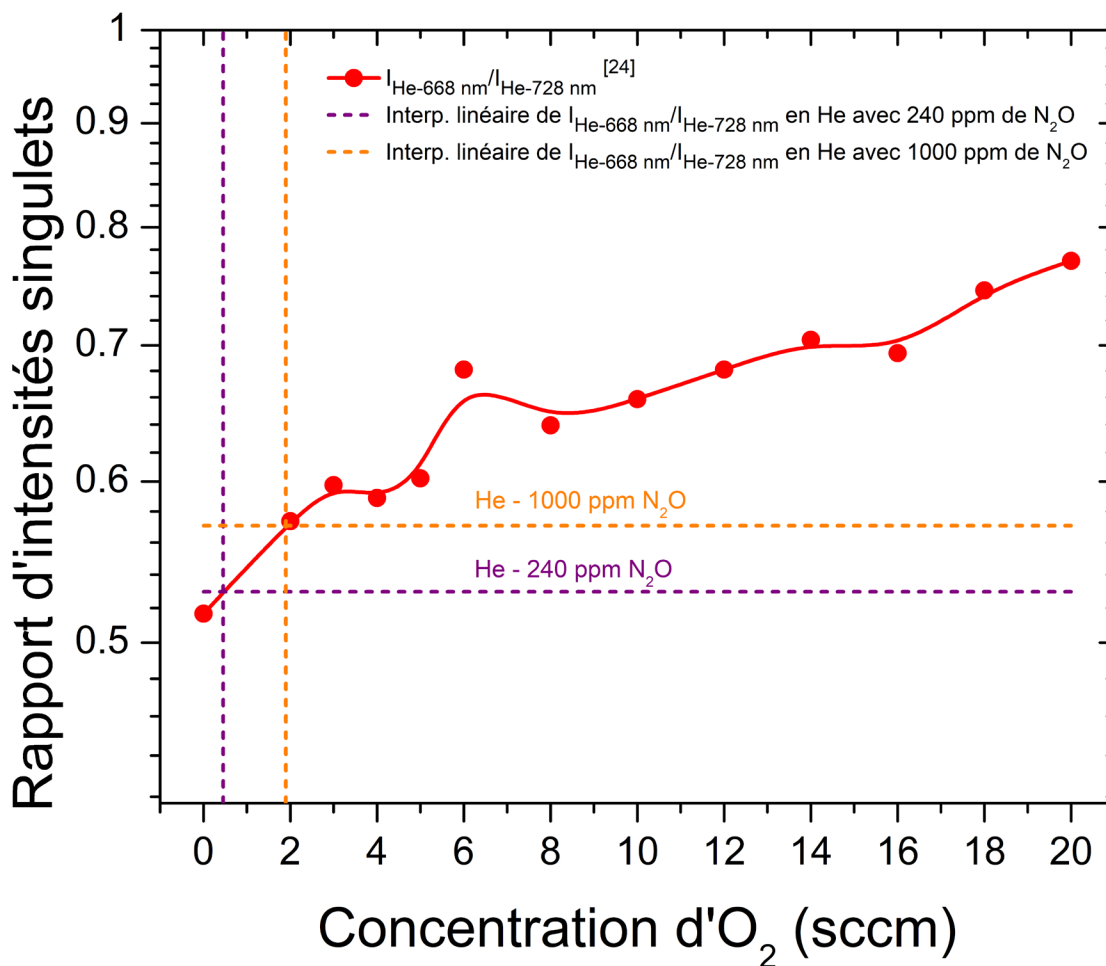


Figure 3.14. Comparaison entre les interprétations linéaires des rapports d'intensités mesurés et les rapports d'intensités mesurés dans [24] en fonction de la concentration d' O_2 .

En se comparant aux mesures réalisées dans nos conditions, on réalise que la valeur du rapport d'intensités, moyennée sur l'espace, devrait augmenter à nouveau faiblement (~2.5%) lorsque 240 ppm est ajouté, ce qui explique qu'on n'ait pas observé d'augmentation

significative, et un peu plus significativement ($\sim 10.5\%$) lorsque 1000 ppm, ce qui explique la valeur trouvée, à la figure 3.13, de 0.87 par rapport à celle sans N_2O de 0.76. L'augmentation du rapport d'intensités lorsque 240 ppm de N_2O sont injectées est peut-être trop faible pour qu'on l'observe avec la précision de nos instruments de mesures et de notre critère de sélection. On conclut donc que pour la condition étudiée en hélium avec 240 ppm de N_2O , les précurseurs n'influencent pas de manière significative la valeur globale de la température électronique ainsi que l'homogénéité de son profil spatial.

Pour la condition en He-HMDSO- N_2O , soit l'ajout combiné des deux concentrations de précurseurs ajouté au 3.8 L/min d'hélium, les rapports d'intensités n'ont pas montré de variation significative de l'entrée à la sortie de la décharge. La valeur moyennée sur l'espace n'est aussi pas très différente de celle retrouvée en condition d'hélium sans impuretés ajoutées.

Ayant analysé les évolutions de ces rapports d'intensités d'hélium, on peut conclure que, pour les conditions de dépôt étudiées, la concentration d'HMDSO et de N_2O utilisée, soit 14.7 ppm et 240 ppm respectivement, est insuffisante pour que la température électronique varie significativement le long du flux de gaz. De ce fait, la température électronique, étant pratiquement homogène dans ces conditions de dépôt, ne peut pas être la propriété physique de la décharge qui mène principalement à l'inhomogénéité des propriétés des couches produites présentées à la figure 3.1. Une autre propriété physique de la décharge qui pourrait influencer les mécanismes de transfert d'énergie intervenant dans le dépôt de couches minces est la densité des atomes métastables de l'hélium. On s'intéressera donc à leur évolution relative à la section suivante.

3.2.2. Évolution de la densité relative des atomes dans l'état métastable He(2^3S)

Dans cette section, on s'intéresse à comment se comporte l'évolution de la densité relative des atomes métastables d'hélium selon le temps de résidence du gaz en milieux réactifs pour le dépôt de couches minces. La valeur absolue, ou du moins l'ordre de grandeur ($10^{16} m^{-3}$ par exemple), de cette densité n'a pas pu être mesurée faute d'équipements nécessaires pour

faire des mesures d'absorption optique. Par conséquent, la méthode de caractérisation de la densité relative des métastables décrite par O. Levasseur *et al* [34], dont les résultats sont présentés au chapitre 1, nous permettra de suivre l'évolution de la densité relative en fonction du temps de résidence.

Brièvement, cette méthode repose sur l'analyse de l'évolution de l'intensité d'émission d'un des niveaux excités $n=3$ de l'hélium. De préférence, on utilise la transition de l'état 3^3D vers l'état 2^3P en supposant que l'état émetteur est principalement peuplé par l'excitation par étapes avec un minimum de transfert d'excitation des états $n=3$ comparativement à celui pour les autres états $n=3$ [19, 31]. L'intensité d'émission de cette transition est ainsi décrite par l'équation 1.11 du chapitre 1, développée de la façon suivante :

$$I_{588\text{ nm}} = f(\lambda_{588\text{ nm}})A_{588\text{ nm}}n_{He(3^3D)} \quad (3.3)$$

$$\propto \cdot [n_e n_{He(1^1S)} k_{1^1S \rightarrow 3^3D}(T_e) + n_e n_{He(2^3S)} k_{2^3S \rightarrow 3^3D}(T_e)]$$

où $f(\lambda_{588\text{ nm}})$ est la fonction de réponse du spectromètre, $A_{588\text{ nm}}$ est le coefficient d'Einstein pour l'émission spontanée et $n_{He(3^3D)}$ est la densité de population du niveau émetteur, n_e est la densité des électrons, $n_{He(1^1S)}$ est la densité des atomes à l'état fondamental, $n_{He(2^3S)}$ est la densité des atomes à cet état métastable et, finalement, $k(T_e)$ est le taux de réaction pour le mécanisme d'excitation directe, au premier terme, et d'excitation par étapes, au second terme, qui dépendent tous deux de T_e , la température électronique.

Pouvant négliger le premier terme correspondant à l'excitation directe, l'équation 3.3 se simplifie. De plus, en supposant que la densité des électrons n_e est directement proportionnelle à la valeur instantanée du courant de décharge $I_d(t)$, ainsi que $k_{2^3S \rightarrow 3^3D}(T_e)$ est une constante, puisque T_e forme un profil spatial homogène comme observé à la section précédente, on peut réécrire l'équation 3.3 comme une relation de proportionnalité pour l'évolution de $n_{He(2^3S)}$:

$$n_{He(2^3S)}(t) \propto I_{588\text{ nm}}(t)/(I_d(t) \cdot k_{2^3S \rightarrow 3^3D}) \quad (3.4)$$

Comme on s'intéresse seulement à comparer l'évolution relative de $n_{He(2^3S)}(t)$ selon le temps de résidence, le calcul de $k_{2^3S \rightarrow 3^3D}$, s'effectuant à l'aide des sections efficaces

répertoriées dans la littérature, a été omis et on pose que ce taux est égal à 1 dans la relation de proportionnalité 3.4, utilisée pour tracer les évolutions de la densité déjà relative des métastables. Ces évolutions sont tracées en condition d'hélium nominale pure à la figure 3.15, où les échelles temporelles sont encore une fois décalées telles que les maxima du courant de décharge coïncident, elles le sont d'ailleurs pour le reste du chapitre. La durée pour laquelle l'intensité de l'émission à 588 nm, en entrée de décharge, n'est pas comparable au bruit est identifiée par la surbrillance en orange pour que le lecteur puisse bien identifier la durée approximative sur laquelle les points de l'évolution de la densité relative sont valides, et peuvent être interprétés, dans les prochaines figures.

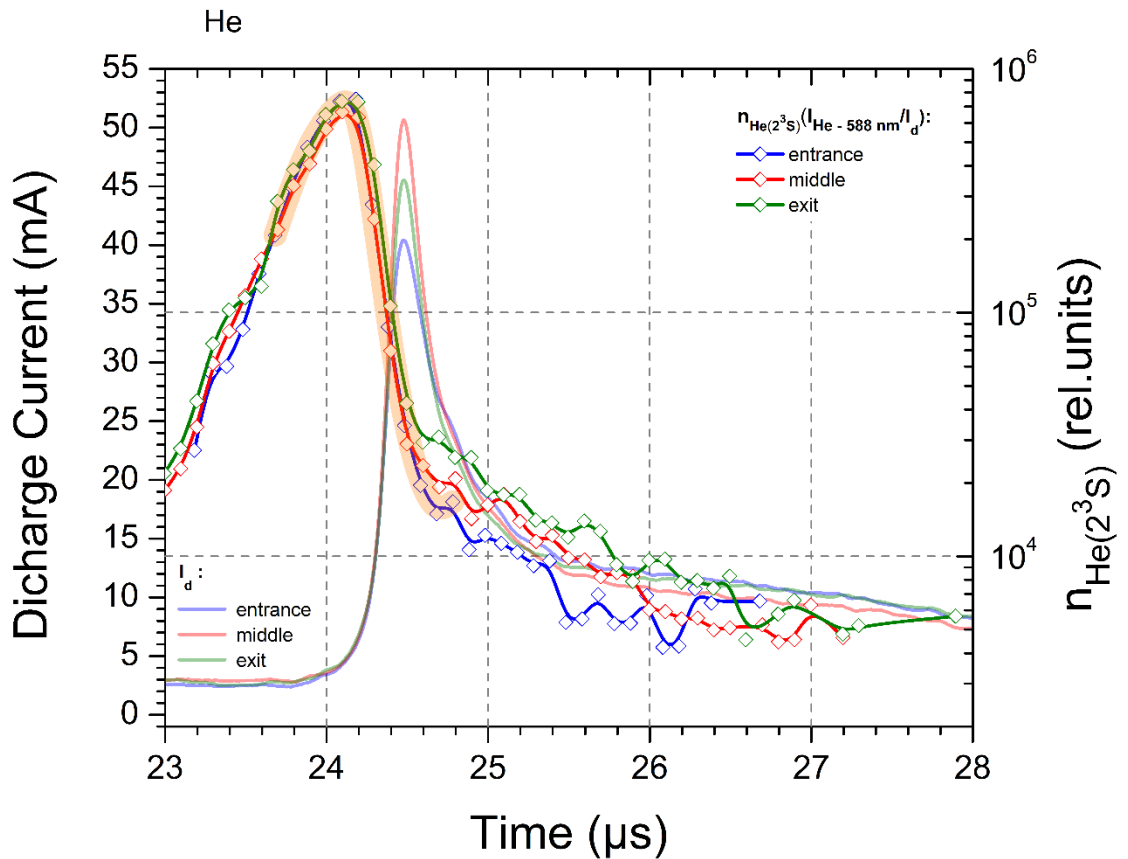


Figure 3.15. Évolution temporelle de la densité des atomes métastables $n_{He(2^3S)}$, en unités relatives, superposée au courant de décharge I_d entre l'entrée et la sortie de la décharge en condition d'hélium nominale pure. La durée pour laquelle le rapport signal, de l'émission à 588 nm, sur bruit est suffisamment élevé en entrée de la décharge est identifiée par la surbrillance en orange.

Les évolutions de $n_{He(2^3S)}(t)$ en condition d'He ont un comportement quasi identique, pour l'ensemble des points jugés valides, soit une chute de la densité au même instant, relativement au claquage local du gaz, pour l'entrée, le milieu et la sortie de la décharge. On peut aussi remarquer la partie croissante des points valides de l'évolution, identifiés par la surbrillance orangée, qui pourrait s'expliquer par des instants où l'excitation directe, à impact électronique sur l'état fondamental, domine le mécanisme par étapes donnant lieu simplement à l'évolution de l'intensité à 588 nm, divisée par une valeur de courant constante dans la période d'effet mémoire avant le claquage. Lors de cette période, l'hypothèse à la base de notre approche utilisée pour caractériser l'évolution de la densité des métastables, en unités relatives, serait invalide comme le premier terme de l'équation 3.3 ne peut être négligé.

Une autre remarque sur l'évolution de $n_{He(2^3S)}(t)$ méritant peut-être d'être soulignée est que l'évolution de cette densité des métastables s'observe toujours par une chute bien définie avant que la précision de cette chute soit affectée par la déviation standard des points mesurés augmentant fortement, pour les points où $I_{He - 588 \text{ nm}}/I_{bruit}$ est trop faible, et fasse tendre la décroissance vers une valeur constante de densité. Cela ne veut pas nécessairement dire que la valeur de la densité des métastables tend vers une valeur constante, où encore moins vers une valeur nulle, mais plutôt que l'outil de caractérisation de spectroscopie utilisé est limité quant à la détection de $I_{He - 588 \text{ nm}}$ devenant trop faible. La valeur de $n_{He(2^3S)}$, au moment où la limite de détection de l'appareil est dépassée (par exemple à environ 24.8 μs en entrée), est d'ailleurs encore assez importante pour que ces atomes peuplent les niveaux émetteurs donnant lieu aux émissions de N_2^+ par ionisation de Penning (réaction 3.1), comme le montre l'évolution, à la figure 3.16, de la tête de bande principale du premier système négatif de N_2^+ , détectée à 391 nm.

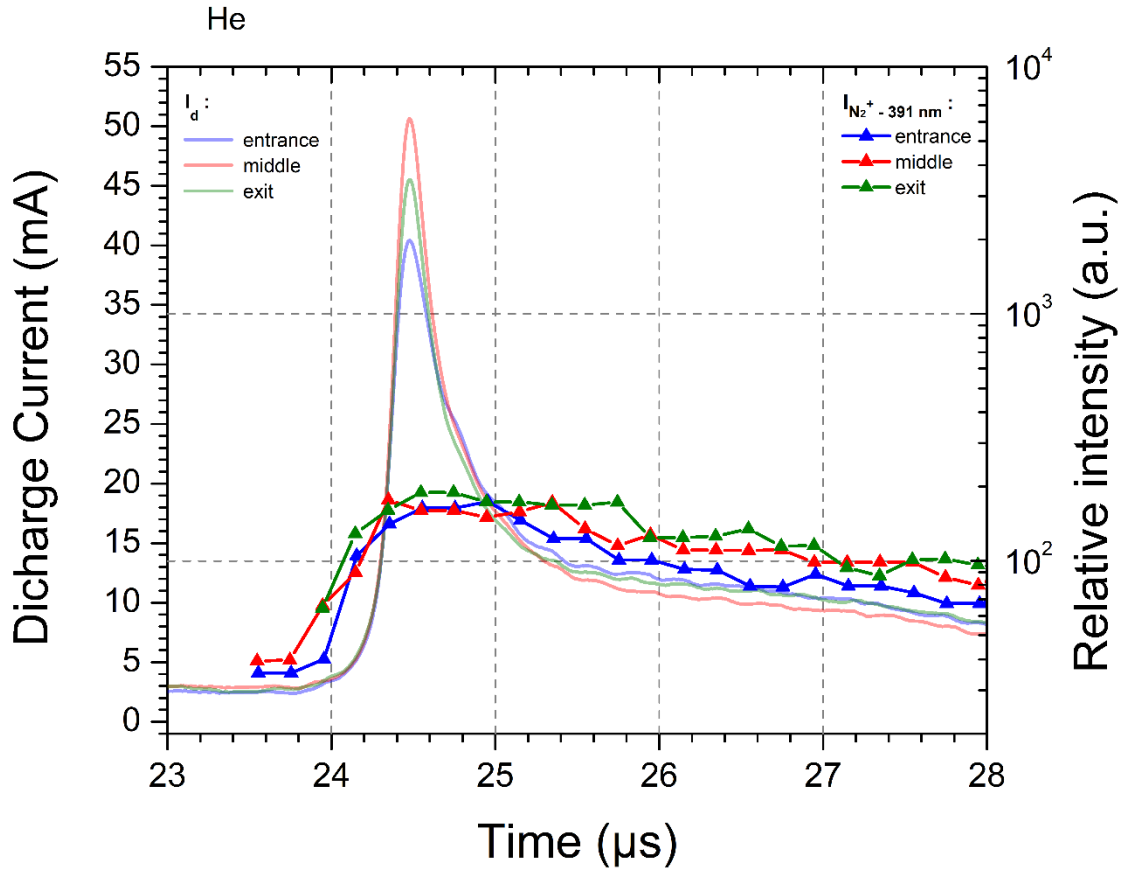


Figure 3.16. Évolution temporelle de l'intensité de la tête de bande du N_2^+ , émise à 391 nm, superposée au courant de décharge I_d entre l'entrée et la sortie de la décharge en condition d'hélium nominale pur.

En effet, en comparant avec la figure 3.15 étant sur la même échelle de temps, on note qu'à environ $24.8 \mu\text{s}$, l'émission de N_2^+ est presque maximale et continue d'être détectée beaucoup plus longtemps en comparaison avec l'évolution de $n_{He(2^3S)}$ à la figure 3.15. En comparant les évolutions entre l'entrée et la sortie, on n'observe pas de variation significative d'une région à l'autre.

À la lumière de ces deux évolutions proportionnelles à la densité des atomes métastables $n_{He(2^3S)}(t)$ en fonction du temps de résidence dans la décharge, on peut conclure que cette dernière forme un profil pratiquement homogène sur toute la longueur de la décharge en condition d'hélium nominale pure. À partir de cette base, nous allons maintenant nous intéresser aux particularités de ces deux évolutions pour les conditions de dépôt à l'étude. Dans

de telles conditions, basé sur ce qui a été présenté au premier chapitre, on peut s'attendre à ce que la densité des métastables diminue avec l'ajout de ces impuretés dans l'hélium.

En effet, dans ce type de plasma, la densité des métastables diminue avec la concentration des impuretés ajoutée [34, 30]. Par contre, bien qu'une étude en fonction de la concentration des impuretés ajoutées en condition de dépôt n'ait pas été réalisée, en faisant profit des mesures avec une résolution spatiale, un effet observable de la concentration locale des impuretés peut être prévu.

Dans la condition précédente il y avait certains points de l'évolution de $n_{He(2^3S)}(t)$ qu'il fallait ignorer puisqu'ils étaient obtenus à partir d'intensités à 588 nm trop faibles. Ces points correspondant à un rapport signal sur bruit trop faible ne sont plus affichés sur les évolutions de $n_{He(2^3S)}(t)$ pour les deux conditions de dépôt, soit aux figures 3.17 et 3.19, afin de mieux distinguer les particularités entre les trois positions. Les évolutions de $n_{He(2^3S)}(t)$ en He-HMDSO sont présentés à la figure 3.17.

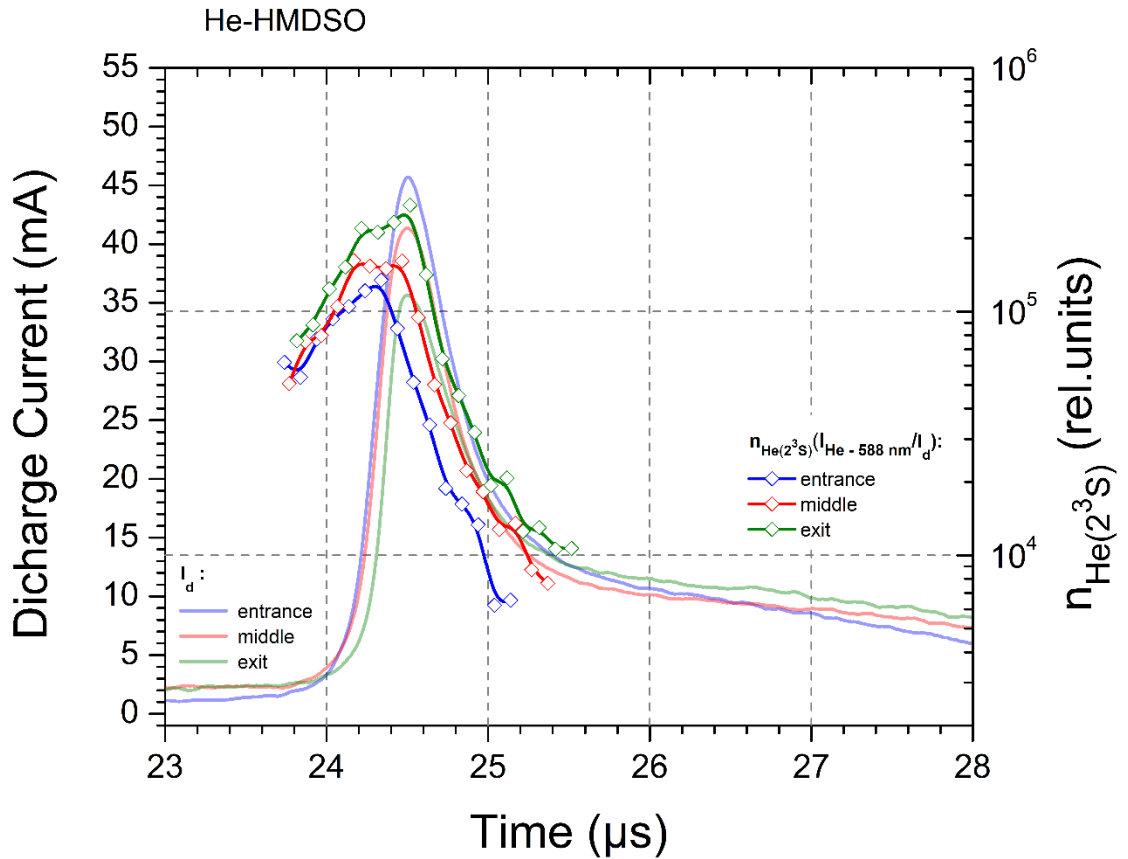


Figure 3.17. Évolution temporelle de la densité des atomes métastables $n_{He(2^3S)}$, en unités relatives, superposée au courant de décharge I_d entre l'entrée et la sortie de la décharge en condition He-HMDSO.

En condition de dépôt avec l'ajout du précurseur organosilicié, les évolutions temporelles de la densité relative des métastables montrent l'apparition d'une variation spatiale le long du flux de gaz. En particulier, les trois évolutions se distinguent les unes des autres, montrant une décroissance débutant d'abord en entrée de la décharge, puis au milieu et enfin à la sortie de celle-ci.

Comme dans la condition He, la superposition des premiers points de l'évolution dans les premiers instants de la décharge correspond à la période où l'excitation directe domine sur l'excitation par étapes, dans ce cas notre calcul de la densité relative des métastables est tout simplement non valide dû à l'hypothèse faite quant au mécanisme de peuplement dominant. Par contre, lorsque la contribution de ce mécanisme s'estompe avec le temps et l'excitation par étapes prend le dessus, devenant le mécanisme dominant du peuplement du niveau $He(3^3D)$,

l'approche devient valide, à environ $24.2 \mu\text{s}$, et on observe ainsi la chute de la densité relative des atomes métastables. Cette chute se produit avec une pente similaire dans tout l'espace de la décharge mais elle se produit d'abord, relativement au claquage local du gaz, en entrée, puis milieu et enfin en sortie. De ces observations, on peut conclure que la densité relative des métastables, soit la valeur moyenne de cette évolution temporelle, est plus faible en entrée qu'en sortie.

S'intéressant par la suite aux émissions de N_2^+ à 391 nm pour cette condition de dépôt, on observe aussi une distinction des évolutions en fonction du temps de résidence, telle qu'illustrée à la figure 3.18.

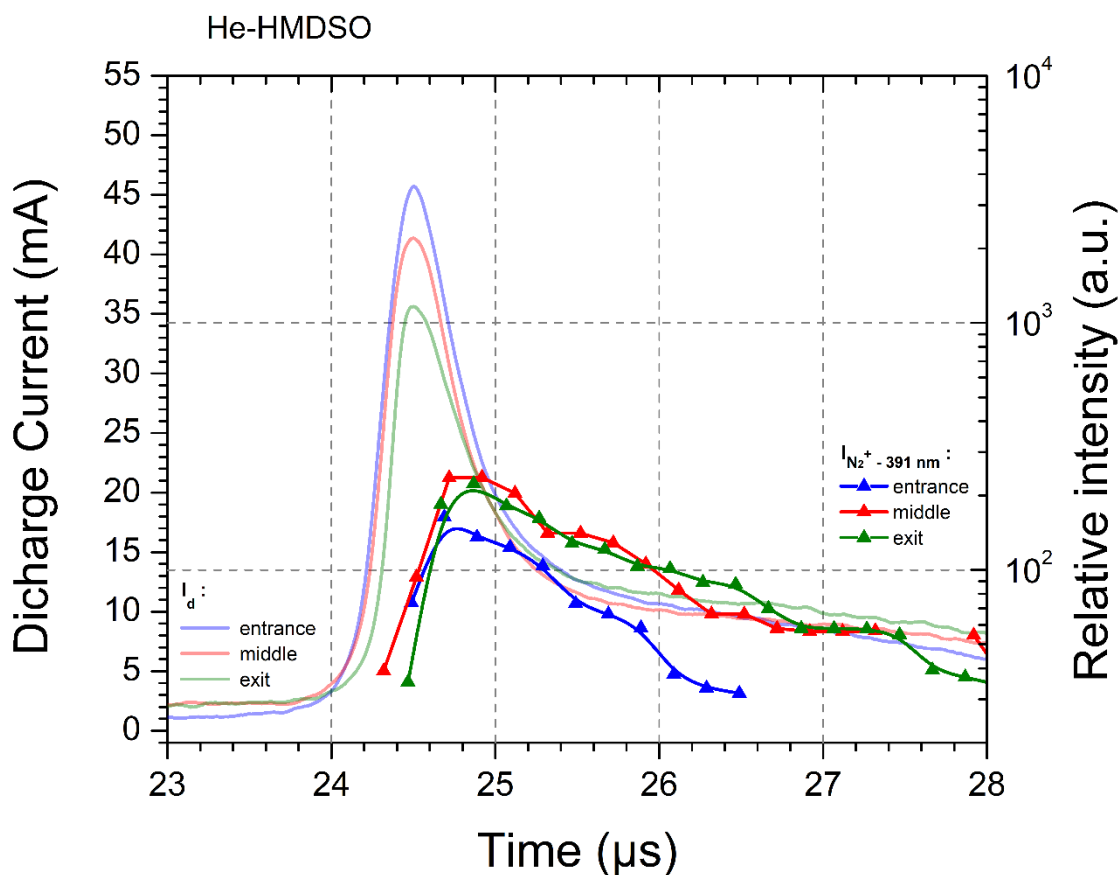


Figure 3.18. Évolution temporelle de l'intensité de la tête de bande du N_2^+ émise à 391 nm , superposée au courant de décharge I_d entre l'entrée et la sortie de la décharge en condition He-HMDSO.

En comparant ces évolutions aux évolutions à la figure 3.17 en fonction du temps de résidence, on n'observe pas exactement le même comportement, soit d'une décroissance

d'abord en entrée, puis au milieu et enfin en sortie, les décroissances de l'émission de N_2^+ sont pratiquement superposées en milieu et sortie de décharge. Quoi qu'il en soit, on peut retenir que la concentration de 14.7 ppm de HMDSO ajoutée provoque une variation spatiale de la densité des métastables, du moins entre l'entrée et le reste de la décharge, avec une valeur moyennée sur le temps de la densité en entrée définitivement plus faible que dans le reste de la décharge présente sur les deux évolutions aux figures 3.17 et 3.18 en entrée et en sortie.

Ainsi, on peut s'attendre à ce que ces deux signatures optiques des métastables soient davantage influencées dans la condition de dépôt avec agent oxydant, en He-HMDSO- N_2O . Dans cette condition, en plus de la concentration de 14.7 ppm de HMDSO, une concentration 24 fois plus grande de N_2O est ajoutée dans la décharge d'hélium, augmentant ainsi la concentration totale d'impuretés dans la décharge. Ces impuretés pouvant notamment interagir avec les métastables et dérober la décharge de ces réservoirs d'énergie de longue durée de vie.

L'évolution spatiale de $n_{He(2^3s)}(t)$ en He-HMDSO- N_2O est illustrée à la figure 3.19.

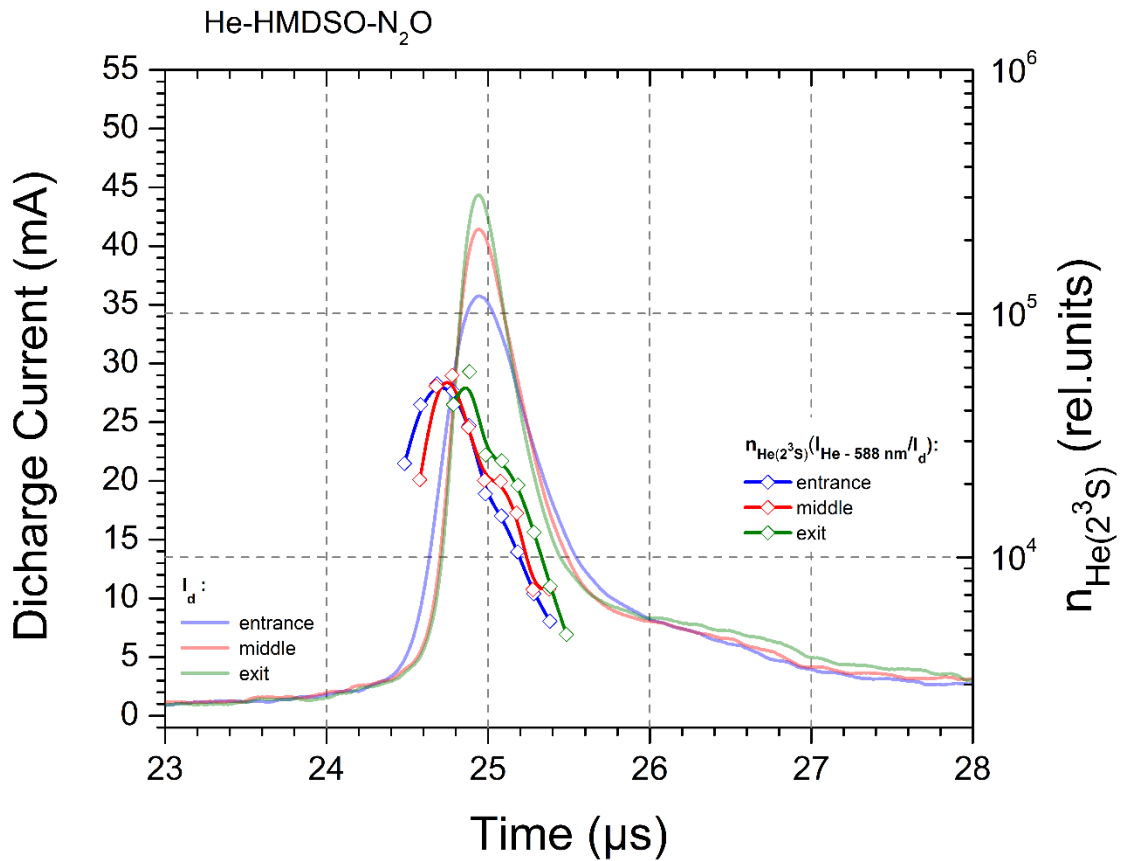


Figure 3.19. Évolution temporelle de la densité des atomes métastables $n_{He(2^3S)}$, en unités relatives, superposée au courant de décharge I_d entre l'entrée et la sortie de la décharge en condition He-HMDSO- N_2O .

En plus de la plus forte décroissance de la densité des métastables, due à leur désexcitation collisionnelle par les molécules de N_2O , on retrouve un comportement similaire à celles observées en He-HMDSO, soit une chute de la densité des métastables en entrée d'abord puis en milieu et en sortie de décharge. Cette tendance est reproduite à la figure 3.20 présente où les évolutions de N_2^+ ont la particularité, dans cette seconde condition de dépôt, de varier fortement d'une région à l'autre.

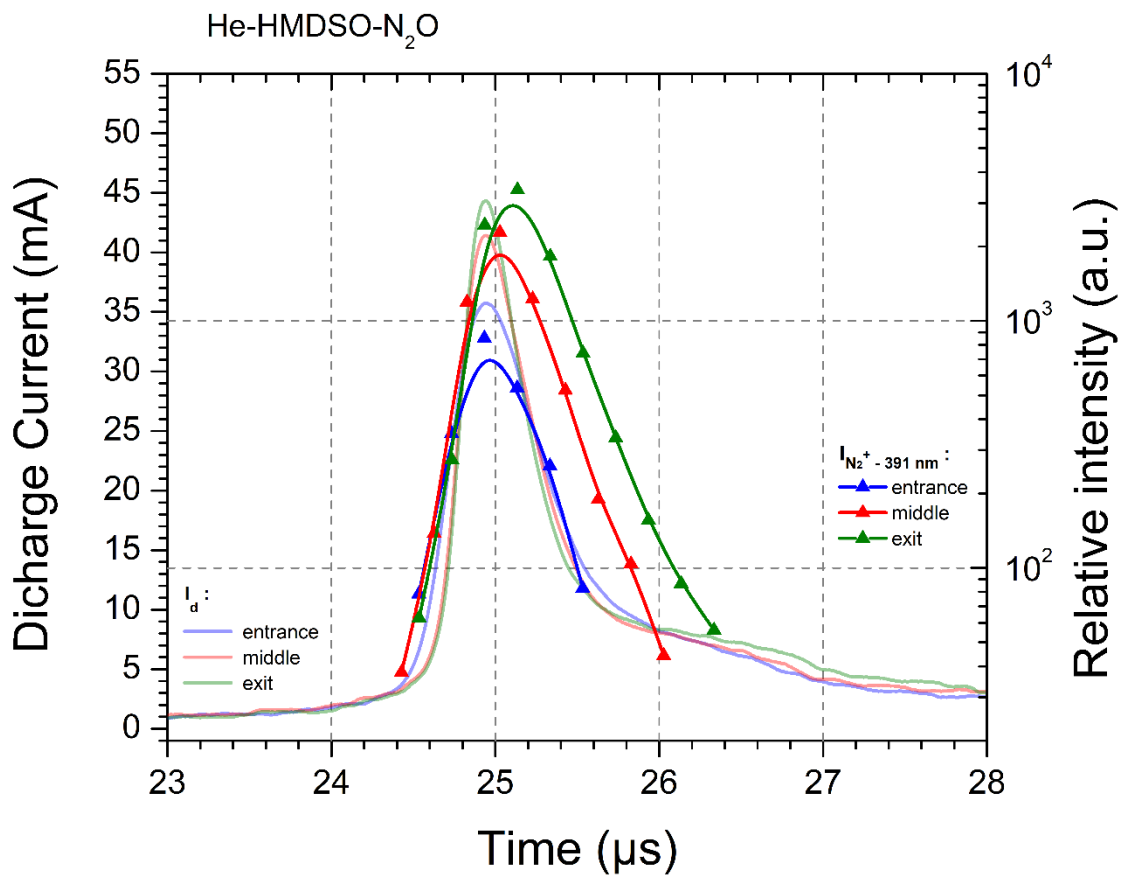


Figure 3.20. Évolution temporelle de l'intensité de la tête de bande du N_2^+ émise à 391 nm, superposée au courant de décharge I_d entre l'entrée et la sortie de la décharge en condition He-HMDSO- N_2O .

3.2.3. Évolution des signatures optiques attribuées aux couches minces

Dans le but de transposer nos conclusions aux études précédemment effectuées sur les propriétés des couches minces réalisées dans les mêmes conditions opératoires, les émissions associées aux fragments de HMDSO ont aussi été étudiées avec la résolution spatiale et temporelle. Les profils de vitesses de dépôt présentés à la figure 3.1 pourraient suggérer que le précurseur est davantage fragmenté dans la zone d'entrée de la décharge. Par conséquent, l'émission du CH, étant peuplée par la réaction présentée dans le compte-rendu de conférence de la section précédente, ainsi que l'émission de N_2^+ peuvent être divisés pour obtenir une évolution proportionnelle à la densité de CH_4 , un produit de réaction de la fragmentation du HMDSO. L'évolution du rapport $I_{CH}/I_{N_2^+}$ en He-HMDSO est présentée à la figure 3.21.

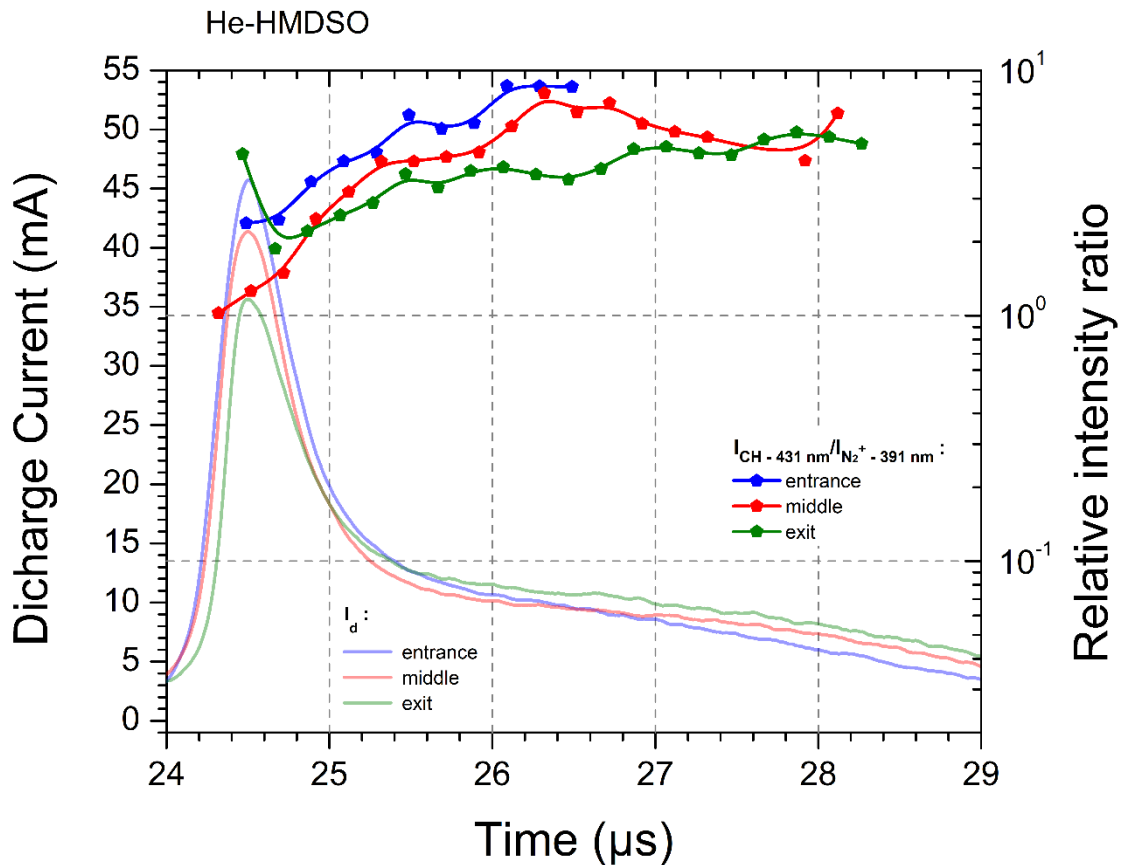


Figure 3.21. Évolution de $I_{CH - 431 nm} / I_{N_2^+ - 391 nm}$ pour la condition en He-HMDSO.

L'évolution de ce rapport montre une valeur moyennée sur le temps de la densité des CH_4 plus grande en entrée qu'en sortie ce qui concorde avec la fragmentation du HMDSO plus forte en entrée qu'en sortie. Ces résultats sont aussi cohérents avec les conclusions tirées des figures 3.17 et 3.18 pour la même condition, soit la densité des atomes métastables étant plus faible en entrée, alors que l'HMDSO est fragmenté.

Pour valider ces similitudes aux propriétés observées en surface des couches, le rapport des émissions correspondantes, soit $I_{\text{CH}-431\text{ nm}}/I_{\text{N}_2^+-391\text{ nm}}$, dans la condition He-HMDSO- N_2O est aussi présenté en fonction du temps de résidence à la figure 3.22. Mentionnons que la mesure de ces intensités est réalisable malgré le *quenching* des autres niveaux émetteurs associées aux fragments d'HMDSO (notamment les systèmes CO^+ *comet tail* et C_2 *swan*) faisant disparaître leur émission du spectre mais pas tout à fait celle du CH. Par contre les émissions du CH dans cette condition sont assez faibles et seulement quelques points sont considérés pour faire le rapport.

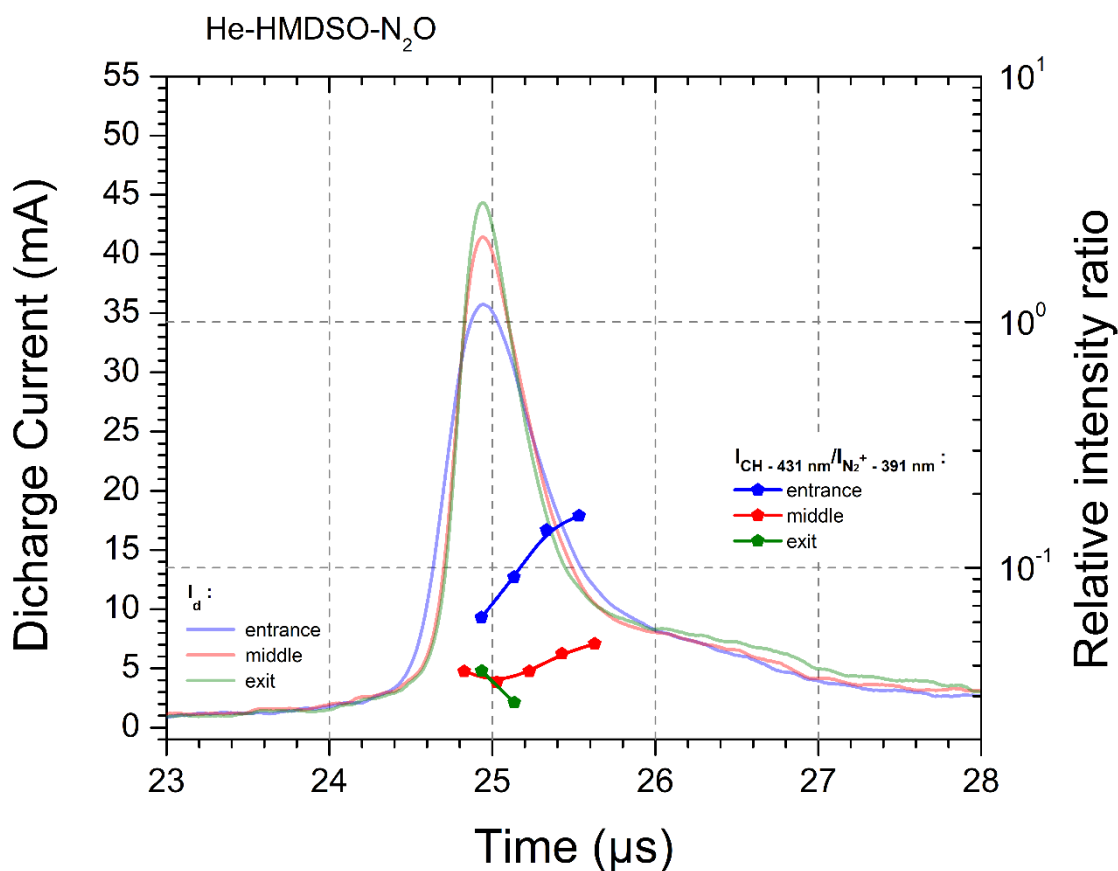


Figure 3.22. Évolution de $I_{CH-431\text{ nm}}/I_{N_2^+-391\text{ nm}}$ pour la condition en He-HMDSO-N₂O.

Bien que le nombre de point de l'évolution soit limité, ceux-ci sont aussi valides qu'à la figure 3.21. Tout comme en condition de He-HMDSO, lors de la combinaison du précurseur et de l'agent oxydant, on retrouve des émissions associées aux fragments de HMDSO (CH₄) plus fortes en entrée que dans le reste de la décharge. Ce qui est à nouveau cohérent avec le profil de vitesse de dépôt présenté à la figure 3.1, où cette dernière est aussi plus forte en entrée qu'en milieu et sortie de décharge dans la condition avec N₂O. Le pic de vitesse de dépôt observée sur les couches étant moins prononcé qu'en He-HMDSO expliquerait peut-être la similitude entre les valeurs moyennes des évolutions en milieu et sortie de la décharge à la figure 3.22 mais le faible nombre de point nous empêche de valider cette hypothèse avec certitude.

Enfin, dans le but de transposer des analyses de rapports d'intensités à la composition chimique de la couche, soit aux rapports atomiques XPS de la figure 3.1, en particulier le rapport O/C décrivant l'organicité de la couche, les évolutions du rapport de $I_{CO^+-431\text{ nm}}/I_{CH-431\text{ nm}}$ ainsi que du rapport de $I_{CO^+-431\text{ nm}}/I_{C_2-471\text{ nm}}$ sont présentées à la figure 3.23. Pour l'évolution de $I_{CO^+-431\text{ nm}}/I_{CH-431\text{ nm}}$, on observe une tendance opposée au rapport O/C des mesures XPS. Cependant, pour $I_{CO^+-431\text{ nm}}/I_{C_2-471\text{ nm}}$, on observe une même tendance qu'au rapport O/C, soit une diminution de l'entrée vers le milieu de la décharge (la mesure en sortie du rapport O/C n'était pas affichée à la figure 3.1). Après l'analyse de ces rapports d'intensités, il s'avère toutefois difficile de transposer ces tendances à la composition en surface de la couche comme on étudie la lumière provenant de la phase gaz, donc du volume, et qu'on ne connaît pas exactement les processus impliqués dans l'oxydation de la surface ainsi que toutes les espèces peuplant ces niveaux émetteurs.

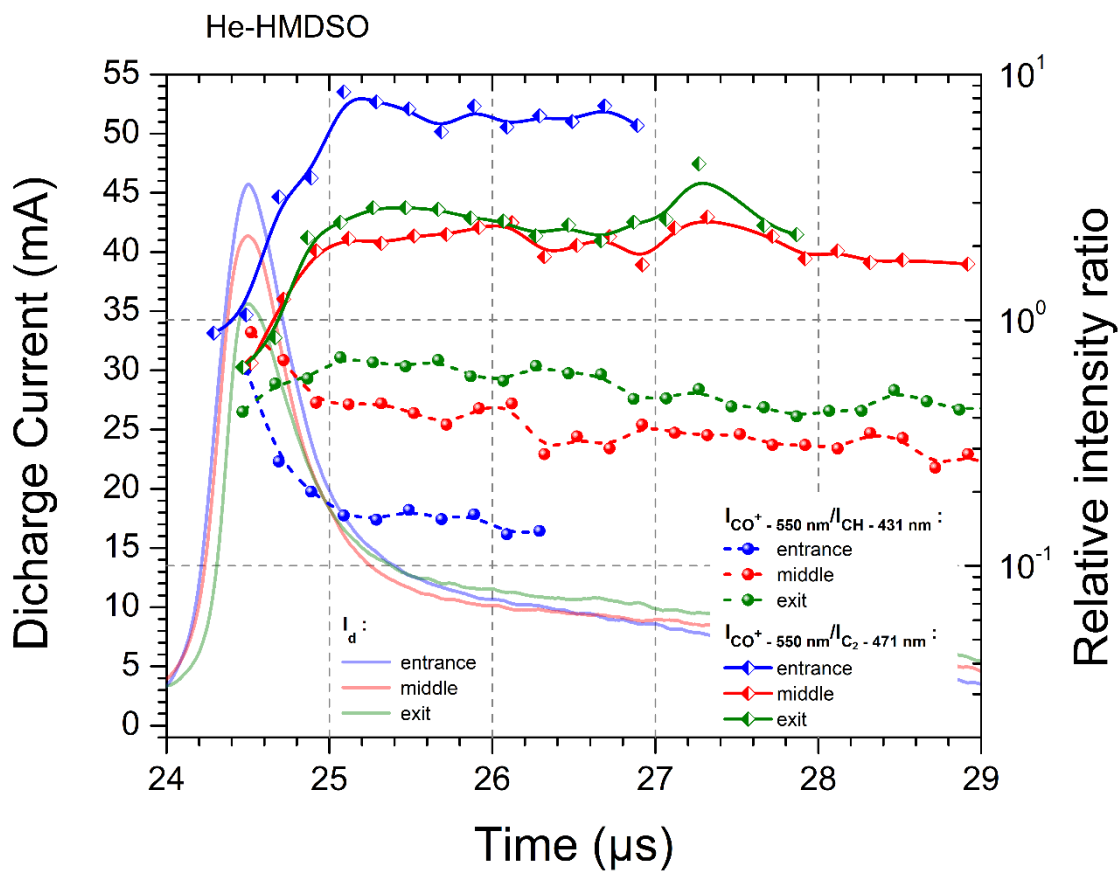


Figure 3.23. Évolutions des rapports $I_{CO^+ - 431 \text{ nm}}/I_{CH - 431 \text{ nm}}$ et $I_{CO^+ - 431 \text{ nm}}/I_{C_2 - 471 \text{ nm}}$ pour la condition en He-HMDSO.

Conclusion

Pour conclure, la mise au point de nouveaux diagnostics électriques et spectroscopiques avec une résolution spatiale, notamment la confection d'une électrode de masse fractionnée, a permis d'apporter une dimension supplémentaire à la compréhension des DLPA en milieux réactifs, en particulier pour leur application au dépôt de couches minces (multi)fonctionnelles.

Grâce à cette nouvelle approche, des modifications au niveau de la caractéristique courant-tension ont pu être mises en évidence pour des DLPA en présence de faibles concentrations de HMDSO et de N_2O . En particulier, l'ajout de ces précurseurs s'est accompagnée d'une tension de claquage du gaz diminuant avec le temps de résidence, ce qui s'est observé avec l'augmentation retardée du pic de courant de décharge I_d , se produisant de la sortie vers l'entrée. Les faibles concentrations des précurseurs étudiées, étant judicieusement choisies pour pouvoir transposer nos résultats aux études sur des couches produites dans les mêmes conditions, ont été insuffisantes pour affecter l'homogénéité de T_e le long des lignes de gaz mais suffisantes pour observer une densité relative des $He(2^3S)$ plus faible en entrée qu'en sortie. Cette variation de la densité relative des $He(2^3S)$ suggère que leur transfert d'énergie, par ionisation et excitation de Penning aux précurseurs, ont davantage lieu en entrée. Considérant que les libres parcours moyens à la pression atmosphérique sont très faibles, cela insinue que les faibles concentrations des précurseurs sont consommées rapidement, dès leur arrivée dans la décharge, comme le montre les émissions optiques leur étant associées et justifie la pertinence d'avoir mis en place des diagnostics avec une résolution spatiale. L'analyse des signatures optiques du HMDSO dans le volume de la décharge a permis de transposer nos analyses aux études précédentes sur les couches minces produites, notamment au niveau de la vitesse de dépôt. Ne connaissant pas tous les produits de réaction ainsi que les mécanismes d'oxydation et de désoxydation en surface intervenant lors du dépôt par plasma des couches minces, la résolution spatiale des signatures optiques du précurseur n'a pas été suffisante pour faire un lien avec la composition chimique de celles-ci.

Perspectives

La configuration de DBD qui était utilisée lors de cette étude était une configuration classique de DBD coplanaire avec une injection laminaire du gaz. Parmi les perspectives de recherche intéressantes, une configuration de DBD prometteuse pour les applications industrielles est la configuration plane à injection perpendiculaire. Cette configuration est illustrée par le schéma à la figure 4.1.

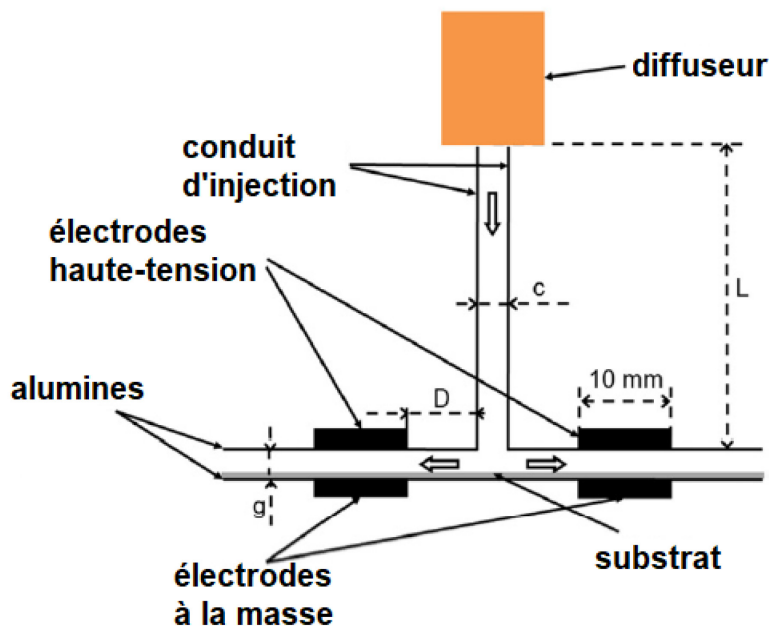


Figure 4.1. Schéma d'une cellule de décharge d'injection perpendiculaire du gaz (vue de côté) avec la définition de certaines dimensions, sauf la largeur étant perpendiculaire à l'image. Adapté de [46].

Cette nouvelle configuration d'injection peut rajouter des complexités pas encore expliquées survenant en particulier dû à l'effet de flux de gaz n'étant pas laminaire à la sortie du diffuseur devant réorienter sa trajectoire de 90° entre les deux zones inter-électrodes. L'étude réalisée avec une électrode fractionnée dans ce mémoire n'est donc pas directement transposable pour cette configuration d'injection.

C'est dans ce contexte qu'une étude préliminaire a été menée sur une décharge en milieu réactif alimentée par une injection perpendiculaire, possible avec un nouveau réacteur

disponible à l'UdeM. Pour se concentrer sur la configuration d'injection, un agent réactif plus simple que l'HMDSO et le N_2O a été étudié, soit le H_2 . La décharge luminescente d'hélium avec une faible concentration de H_2 a été étudiée dans la littérature [47, 48] pour des applications de désoxydation, ou plutôt de réduction, de surfaces métalliques.

La figure 4.2 présente une photographie globale du dispositif expérimental utilisé pour cette courte étude ainsi qu'une photographie de l'intérieur du réacteur montrant en particulier la cellule de décharge avec injection perpendiculaire. La cellule de décharge est constituée de deux tubes diélectriques de section carrée étant métallisés sur une face intérieure et d'une plaque d'alumine en vis-à-vis métallisée en face arrière. Les métallisations à l'intérieur des tubes sont fixées à la même haute tension alors que celle sous la plaque d'alumine est connectée à la masse par le ruban de cuivre.

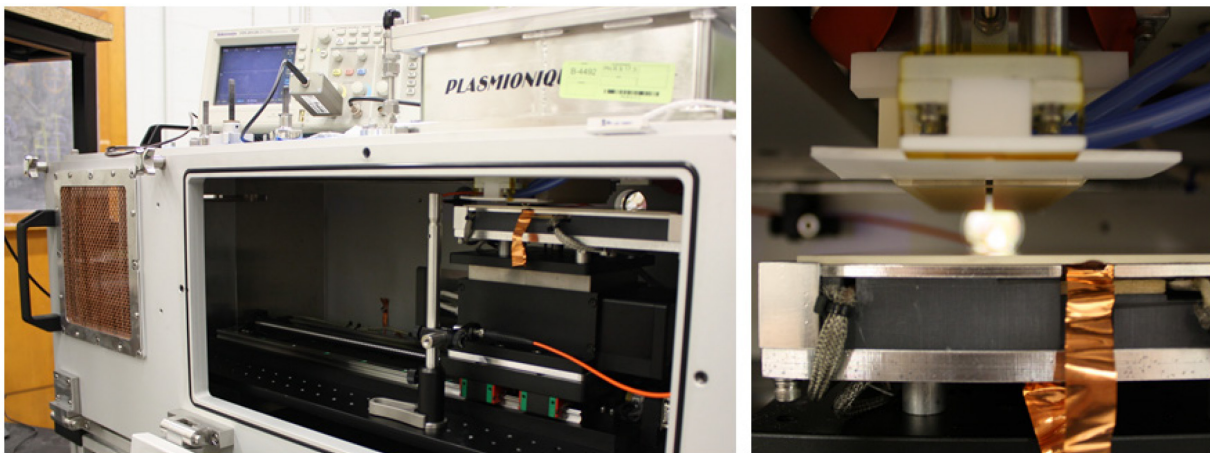


Figure 4.2. Photographies du réacteur plasma utilisé (à gauche) et de la cellule de décharge à injection perpendiculaire de gaz vu de l'intérieur (à droite).

En premier temps le courant mesuré a été étudié en fonction de la concentration de H_2 , cette influence est présentée à la figure 4.3 présente.

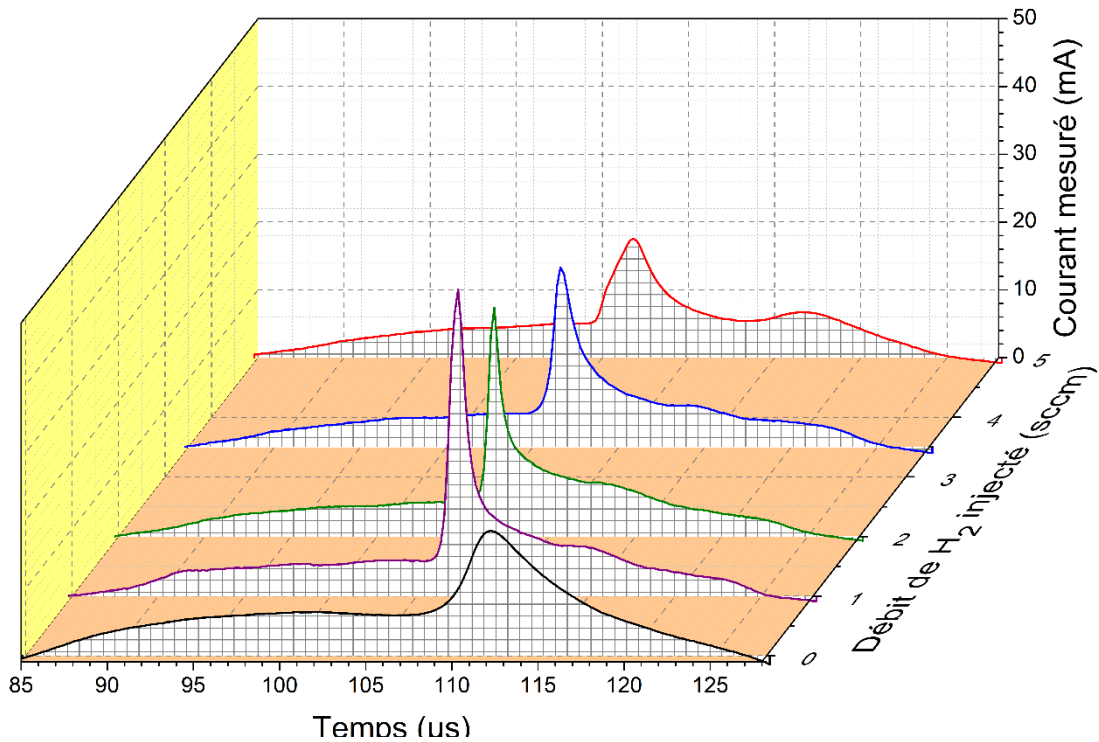


Figure 4.3. Évolution du courant mesuré I_m en fonction du débit de H_2 injecté dans 3000 sccm d'hélium. La fréquence de la tension appliquée, constante à 2.3 kV_{cc}, est de 12 kHz et la distance du gap inter-diélectriques est de 2 mm.

On note que lors de l'ajout de 1 sccm de H_2 dans le gaz vecteur d'hélium à 3000 sccm, la quantité minimale permise par le régulateur de débitmètre massique, la décharge semble changer de régime, étant initialement plutôt dans un régime homogène mais fortement affectée par la capacité parasite du circuit électrique, puis transitant vers un régime plus faiblement affectée par la partie capacitive du sinus de courant. Ce second régime, perdurant sur l'ensemble des concentrations de H_2 étudié, ressemble davantage au régime homogène typique d'une DLPA d'hélium nominale pure par l'ordre de grandeur plus élevée de son rapport du maximum de courant mesuré ($I_{m \max}$) sur le maximum du courant de déplacement ($I_{Cg \max}$) –la partie sinusoïdale avant le claquage, ce qui est observable par le nombre de carrés présents sous les courants à la figure 4.3. On croit que cela est dû aux impuretés d'hydrogène qui sont susceptibles de jouer un rôle important dans la désexcitation collisionnelle des atomes métastables et possiblement dans l'effet mémoire inhérent au fonctionnement et à la physique des décharges à barrière diélectrique.

Également, l'augmentation de la concentration des impuretés d'hydrogène mène à des comportements globaux similaires à ceux observés en présence de HMDSO et de N₂O, comme le décalage temporelle du claquage du gaz, la diminution de l'amplitude du maximum de courant et l'apparition d'un régime à deux, ou plusieurs pour des concentrations plus grandes, pics de courant à l'intérieur d'un demi-cycle de la tension appliquée.

D'autre part, une augmentation des rapports d'intensités des états singulets et triplets de l'hélium avec le débit de H₂ injecté a été observée telle qu'illustré à la figure 4.4. Cela suggère également une augmentation de la température électronique, toujours sous l'hypothèse que l'excitation par étapes de ces états est le mécanisme dominant sur la période d'une décharge, compte tenu que ce sont des mesures intégrées dans le temps. Ces rapports d'intensités en condition d'hélium avec 0 et 5 sccm de H₂ correspondent typiquement à des températures électroniques d'environ 0.2 et 0.3 eV, respectivement, ce qui est cohérent avec des études précédentes réalisées dans un gaz hélium nominale pur [19].

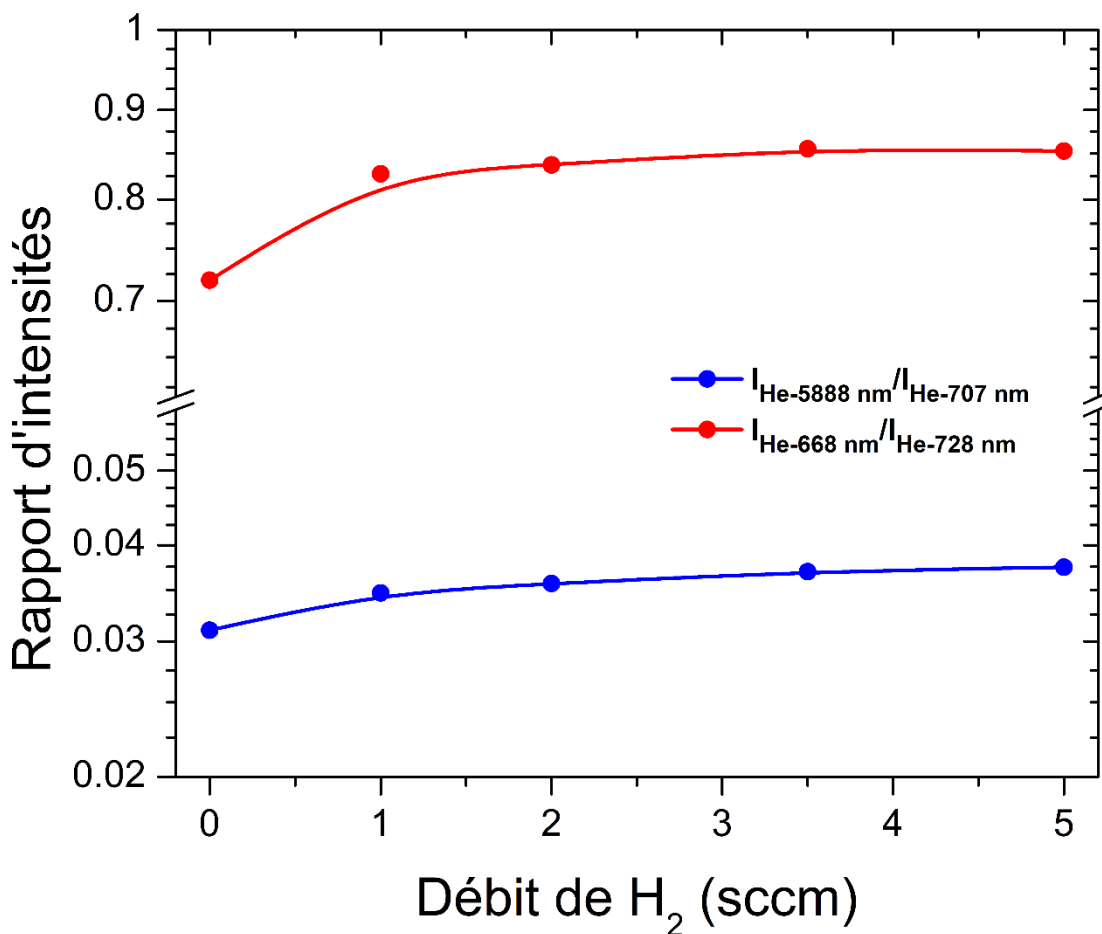


Figure 4.4. Rapports d'intensités d'états singulets (en bleu) et triplets (en rouge) $n=3$ de l'hélium, obtenus de mesures intégrées dans les temps (600 ms) de spectroscopie d'émission optique, en fonction du débit de H_2 injecté dans l'hélium.

Par contre, inspiré de récents travaux [22], portant sur la surface d'électrode réellement occupée par la décharge, une particularité de cette configuration d'injection du gaz tient dans la possibilité qu'il y ait des variations de la distribution spatiale de la décharge. En effet, ayant observé à l'œil des conditions pour lesquelles la décharge ne semblait pas occuper toute la surface des électrodes, des mesures d'imagerie ont été réalisées afin de tracer un profil de la distribution de l'intensité lumineuse de la décharge en fonction de la concentration de H_2 . Ces mesures, présentées à la figure 4.5, sont acquises avec un temps de pose de 3 ms, donc intégrées sur 36 périodes de la tension appliquée de 12 kHz.

Mentionnons que les intensités des images sont normalisées par rapport au maximum d'intensité pour chaque concentration de H_2 puisque ce qui veut être mis en évidence n'est pas la diminution en intensité lumineuse de la décharge, qui diminue évidemment avec l'augmentation de la concentration de H_2 comme le montre les échelles associées à chaque figure, mais plutôt la distribution spatiale de l'intensité lumineuse, le volume occupée par la décharge.

Les images présentées à la figure 4.5 montrent que le volume de la décharge diminue effectivement avec l'augmentation de la concentration de H_2 . Pour les concentrations jusqu'à 2 sccm de H_2 , l'augmentation du précurseur se traduit par un étalement de la décharge moins grand ainsi que par une contraction du côté de l'arrivée du gaz. Ceci suggère que les impuretés d'hydrogène viennent désexciter les états émetteurs des espèces présentes dans la décharge par collisions.

D'autre part, on remarque que pour une tension appliquée constante, par exemple 2.3 kV_{cc}, lorsque la concentration de H_2 dépasse une valeur seuil, par exemple ~ 3.5 sccm à la figure 4.5, le régime de la décharge transite du régime homogène à un régime hybride entre l'homogène et le filamentaire. Cela s'observe sur l'image par la distribution de la lumière se scindant en deux, par le fait même s'étalant dans les deux directions, et perdant en intensité au centre. Ces images porte à croire que la densité des métastables diminue avec la concentration

du précurseur, au point tel où le régime homogène de la décharge est perdu comme cette espèce joue un rôle essentiel sur l'effet mémoire nécessaire au régime homogène.

Des travaux portant sur l'influence du déplacement de la zone de recirculation des gaz, prenant place à l'angle droit en sortie de la fente d'injection, typiquement avant la zone inter-électrodes, ont été réalisés le dépôt de couches minces dans cette configuration [46]. Inspiré de ceux-ci, le chevauchement des profils d'intensité lumineuse des deux décharges observé à la figure 4.5 suggère des modifications spatiales des propriétés fondamentales de la décharge. L'ensemble de ces analyses préliminaires mériterait d'être approfondi en couplant le diagnostic d'imagerie filtrée en longueurs d'onde, aux diagnostics électriques et spectroscopiques présentés dans ce mémoire.

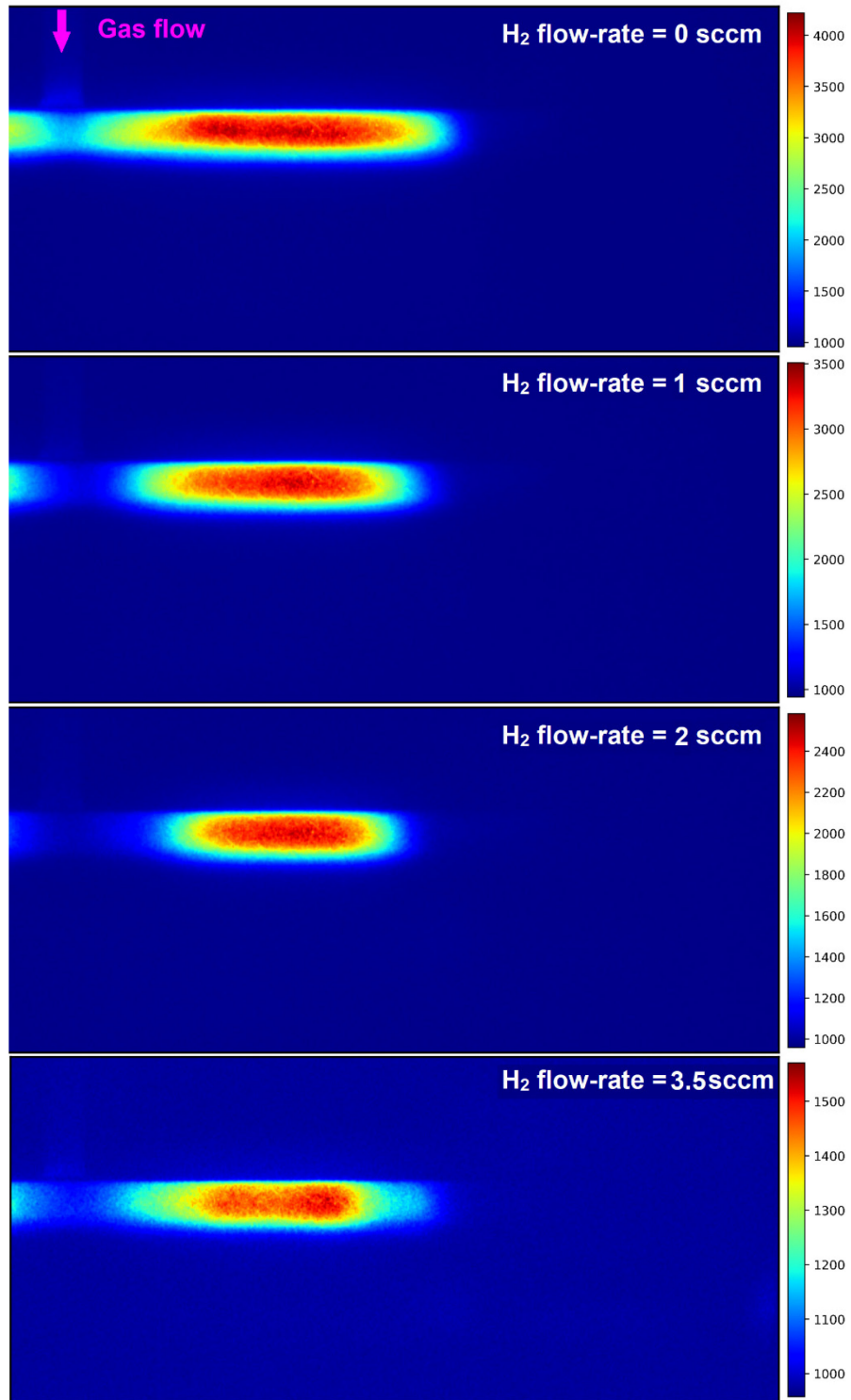


Figure 4.5. Imagerie du profil spatial de l'intensité lumineuse globale dans gap inter-diélectriques en fonction du débit de H₂ ajouté. Seulement un côté de la décharge est présenté.

Bibliographie

- [1] O. Levasseur, L. Stafford, N. Gherardi, N. Naudé, V. Blanchard, P. Blanchet, B. Riedl et A. Sarkissian, *Plasma Processes and Polymers*, vol. 9, no. 11-12, p. 1168–1175, 2012.
- [2] M.Y.A. Mollah, R. Schennach, J. Patscheider, S. Promreuk, D.L. Cocke, *Journal of Hazardous Materials, Volume 79, Issue 3, 2000, Pages 301-320*
- [3] Thirumdas, R., Sarangapani, C. & Annapure, U.S. *Food Biophysics (2015) 10: 1.*
- [4] L. Bárdos et H. Baránková, *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 23, p. 6705–6713, 2010.
- [5] U. Kogelschatz, “Dielectric-barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications”, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 23 (2003) 1-46
- [6] R. Bartnikas, “Note on ac Discharges between Metallic-Dielectric Electrodes in Helium”, *J. Appl. Phys.*, 40 (1969) 1974-1976
- [7] S. Kanazawa, M. Kogoma, T. Moriwaki and S. Okazaki, “Stable glow plasma at atmospheric pressure”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 21 (1988) 838-840
- [8] S. Kanazawa, M. Kogoma, S. Okazaki and T. Moriwaki, “Glow plasma treatment at atmospheric pressure for surface modification and film deposition”, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, B37/38 (1989) 842-845
- [9] T. Yokoyama, M. Kogoma, T. Moriwaki and S. Okazaki, “The mechanism of the stabilisation of glow plasma at atmospheric pressure”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 23 (1990) 1125-1128
- [10] J. R. Roth, L. Laroussi and C. Liu, “Experimental generation of a steady-state glow discharge at atmospheric pressure”, *Proc. 19th IEEE Int. Conf. Plasma Sci.*, Tampa (1992) 170
- [11] C. Liu, J. R. Roth, “Plasma-Related Characteristics of a Steady-State Glow Discharge at Atmospheric Pressure”, *Proc. 20th IEEE Int. Conf. Plasma Sci.*, Vancouver (1993) 129
- [12] R. Messaoudi, F. Massines, A. Younsi, B. Despax and C. Mayoux, “Humidity effect on Corona Discharges. Role of electric field”, *Proc. 10th Int. Conf. Gas Disch. And App.*, Swansea (1992) 318-321
- [13] F. Massines, C. Mayoux, R. Messaoudi, A. Rabehi and P. Ségur, “Experimental study of an Atmospheric Pressure Glow Discharge. Application to polymers surface treatment”, *Proc. 10th Int. Conf. Gas Disch. And App.*, Swansea (1992) 730-733

- [14] F. Massines, C. Sarra-Bournet, F. Fanelli, N. Naudé et N. Gherardi, *Plasma Processes and Polymers*, vol. 9, no. 11-12, p. 1041–1073, 2012.
- [15] F. Massines, N. Gherardi, N. Naudé, P. Ségur, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 47, 22805 (2009).
- [16] M. Beauchemin, J. Profili, T. Schmitt, N. Naudé, J.E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, L. Stafford, Synthesis of SiO_x thin films on glass substrate: a comparison between atmospheric and low-pressure plasma processes, *Proceedings ISPC 24, Naples* (2019)
- [17] L. Maechler, *Dépôts de films organosiliciés réalisés par décharge à barrière diélectrique homogène à la pression atmosphérique*. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2010.
- [18] Massines, F., Gherardi, N., Fornelli, A., Martin, S., *Surf. Coat. Technol.* 2005, **200**, 1855.
- [19] Gangwar R K, Lévasseur O, Naudé N, Gherardi N, Massines F, Margot J and Stafford L, 2016, *Plasma Sources Sci. Technol.* **25** 015011
- [20] I. Enache, N. Naudé, J.P. Cambronner, N. Gherardi, F. Massines, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **33**, 15–21 (2006)
- [21] N. Naudé, *Étude électrique de la physique d'une décharge de Townsend à la pression atmosphérique et de son interaction avec un générateur : Modèle et Expérience*, Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier, 2005.
- [22] Naomi de Mejanes, Luc Stafford, Jacopo Profili, Nicolas Naude, *Spatially-resolved electrical and optical study of Townsend Dielectric Barrier Discharges in nitrogen at atmospheric pressure, Proceedings ISPC 24, Naples* (2019)
- [23] Massines *et. al.* , *J. Appl. Phys.*, Vol. 83, No. 6, 15 March 1998
- [24] V. Pellerin Boudriau, *Étude spectroscopique et électrique de décharges contrôlées par barrières diélectriques en régime multi-pics*. Mémoire de maîtrise, Université de Montréal, 2018.
- [25] V Pellerin-Boudriau et al 2019 *Plasma Sources Sci. Technol.* 28 085011
- [26] J. Roth, *Industrial Plasma Engineering : Volume 1 : Principles. Industrial Plasma Engineering : Principles*, Taylor Francis, 2002.
- [27] Y. P. Raizer, *Gaz discharge Physics* ~Springer, Berlin, 1990, Ch 8, pp.169–170.
- [28] P. Decomps, *Étude d'une décharge lumineuse à la pression atmosphérique. Application au traitement de surfaces isolantes*. Thèse doctorat, Université de Toulouse 3, 1996

- [29] A. Phelps et J. Molnar, « *Lifetimes of metastable states of noble gases* », *Physical Review*, vol. 89, no. 6, p. 1202, 1953.
- [30] A. Ricard, P. Décomps, F. Massines, *Surf. Coat. Technol.* 1999, 112, 1–4.
- [31] F. Montpetit. *Étude électrique et spectroscopique d'une décharge nanopulsée dans l'hélium à la pression atmosphérique*. Mémoire de maîtrise, Université de Montréal, 2018.
- [32] V. M Donnelly, *J Phys D Applied Phys.* 37 (2004)
- [33] J-S Boisvert. *Transition des basses fréquences aux hautes fréquences d'une décharge à barrière diélectrique en hélium à la pression atmosphérique*. Thèse de doctorat, Université de Montréal, 2016.
- [34] O. Levasseur, R. K. Gangwar, J. Profili, N. Naudé, N. Gherardi, L. Stafford, *Plasma Process Polym.* 2017;**14**:e1600172
- [35] O. Levasseur, N. Gherardi, N. Naudé, J. Evans, P. Blanchet, B. Riedl, A. Sarkissian, *Surf. Coat. Technol.* 2013, **234**, 42–47.
- [36] M. C. BOUZIDI, *Étude d'une Décharge à Barrière Diélectrique (DBD) homogène dans l'azote à pression atmosphérique : Effet mémoire et Optimisation du transfert de Puissance*. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2013.
- [37] J. Profili, S. Dap, O. Levasseur, N. Naudé, A. Belinger, L. Stafford, N. Gherardi, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50** 075201 (2017)
- [38] J. Profili, O. Levasseur, N. Naudé, C. Chaneac, L. Stafford, N. Gherardi, *J. Appl. Phys.* **120**, 053302 (2016)
- [39] J. Profili, O. Levasseur, A. Koronai, L. Stafford, N. Gherardi, *Deposition of nanocomposite coating on wood using atmospheric pressure cold discharge, Surface & Coatings Technology* (2016)
- [40] C. Tyl, X. Lin, M. C. Bouzidi, S. Dap, H. Caquineau, P. Ségur, N. Gherardi, N. Naudé, *J. Phys. D : Appl. Phys.* **51** 354001 (2018)
- [41] O. Levasseur, L. Stafford, N. Gherardi, N. Naudé, P. Blanchet, B. Riedl, and A. Sarkissan, *Surface and Coatings Technology* 234, 42 (2013).
- [42] N. Naudé, M.C. Bouzidi, V. Roustit, C. Tyl, S. Dap, A. Belinger, N. Gherardi, Investigation of the local current in homogeneous dielectric barrier discharge, HAKONE XV (2016).
- [43] F. Massines, N. Gherardi, N. Naudé, P. Ségur, *Plasma Phys. Contr. Fusion* 47, B577-B588 (2005)

- [44] Tsuji et al., *J. Chem. Phys.*, (1991) 94(1): p. 277-282
- [45] K. Tachibana, Y. Kishimoto et O. Sakai, Measurement of metastable He*(2^3S_1) density in dielectric barrier discharges with two different configurations operating at around atmospheric pressure», *Journal of Applied Physics*, vol. 97, no. 12, p. 123301, 2005.
- [46] H Caquineau *et al* 2009 *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 125201
- [47] Y Sawada *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **29** (1996) 2539–2544.
- [48] Y Sawada *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 38 (1999) pp. 6506–6511