



HAL
open science

Décharges à Barrières Diélectriques Homogènes : Effet mémoire et Optimisation du transfert de puissance

Nicolas Naudé

► **To cite this version:**

Nicolas Naudé. Décharges à Barrières Diélectriques Homogènes : Effet mémoire et Optimisation du transfert de puissance. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2017. <tel-03799321>

HAL Id: tel-03799321

<https://hal.science/tel-03799321v1>

Submitted on 5 Oct 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization



RAPPORT D'ACTIVITE DE RECHERCHE

En vue de l'obtention de

L'HABILITATION A DIRIGER LES RECHERCHES

Délivré par *l'Université Toulouse III - Paul Sabatier*

Discipline ou spécialité : *Génie Electrique*

Présentée et soutenue par NAUDE NICOLAS

Le XX octobre 2017

Titre :

Décharges à Barrières Diélectriques Homogènes :
Effet mémoire et Optimisation du transfert de puissance

RAPPORTEURS

BAUCHIRE JEAN-MARC
BOURDON ANNE
HASSOUNI KHAKLED

PROFESSEUR
DIRECTRICE DE RECHERCHE
PROFESSEUR

UNIVERSITE D'ORLEANS, GREMI
CNRS, LPP
UNIVERSITE PARIS XIII, LSPM

EXAMINATEURS

BELMONTE THIERRY
MASSINES FRANÇOISE
ODIC EMMANUEL

DIRECTEUR DE RECHERCHE
DIRECTRICE DE RECHERCHE
PROFESSEUR

CNRS, IJL
CNRS, PROMES
CENTRALESUPELEC, GEEPS

DIRECTEUR DE RECHERCHE

CAMBRONNE JEAN-PASCAL

PROFESSEUR

UNIVERSITE TOULOUSE III, LAPLACE

Ecole doctorale : *Génie Electrique, Electronique, Télécommunication*

Unité de recherche : *Laboratoire Plasma et Conversion d'Énergie, UMR 5213 CNRS, UPS*

Ce manuscrit d'Habilitation à Diriger les Recherches constitue un bilan du travail que j'ai réalisé depuis l'obtention de mon doctorat, il y a maintenant presque 12 années ... Les personnes qui conseillent de se prêter à cet exercice le plus vite possible après la soutenance de son premier doctorant ont, dans un sens, raison, car cela doit être plus simple. Par contre l'apport de l'exercice doit être moindre, car lorsque l'on arrive à trouver ou plutôt à prendre le temps nécessaire pour réaliser cet exercice, c'est également un moment propice à faire un bilan de son travail et à réfléchir aux projets futurs. Le défi est de trouver un déclencheur pour amorcer l'élan ...

Pour ma part, ce déclencheur a été le départ vers l'empire du milieu de mon collègue de toujours qui a voulu changer d'air et de vie. En plus des changements dans le travail quotidien, cela a entraîné de nouvelles obligations vis à vis de doctorants, de collègues, de partenaires et de thématiques. La direction de l'école doctorale GEET a été conciliante mais aussi motivante, merci à David Malec et Alain Cazarré. Il ne m'en fallait pas plus pour m'atteler à ce travail. J'espère que ce manuscrit apportera une petite pierre à un édifice plus grand et qu'il ne rejoindra pas trop vite la grande collection des rapports principalement utilisés pour caler les meubles (ou les caméras iCCD) ...

Ce manuscrit se compose de cinq parties. La première partie présente mon curriculum vitae détaillé puis je décris en détail mes activités d'enseignement et de recherche. Je présente ensuite mon projet de recherche. Enfin, dans une dernière partie, le lecteur trouvera les textes de cinq publications choisies comme étant représentatives de mes activités de recherche.

A mes merveilleuses filles Nell et Tess,
A ma femme Florence toujours à mes côtés,
A tous ceux qui me sont chers.

Table des matières

| | |
|---|------------------|
| <u>I. Curriculum Vitae</u> | <u>11</u> |
| A. Etat civil | 13 |
| B. Cursus universitaire | 13 |
| C. Parcours professionnel | 13 |
| D. Domaines de recherche | 14 |
| E. Activités d'encadrement | 14 |
| 1. Thèses : | 15 |
| 2. Stages de Master et d'Ecoles d'ingénieurs : | 16 |
| 3. Participation à des jurys de thèse : | 18 |
| F. Responsabilités collectives et administratives | 19 |
| | |
| <u>II. Activités d'enseignement</u> | <u>21</u> |
| A. Enseignements réalisés lors des dernières années | 23 |
| B. Responsabilités pédagogiques | 24 |
| 1. Unités d'enseignements | 24 |
| a) Licence 1 : TP Exposés | 24 |
| b) Licence 1 : SPI-EEA | 24 |
| c) Licence 1 : Energie | 25 |
| d) Licence 3 : UE d'ouverture « Des aurores boréales aux écrans à plasmas : comment ça marche » | 25 |
| e) Master 1 : Alimentation des Plasmas | 26 |
| f) Master : Mini-projet Plasmas | 26 |
| 2. Salle de TP Plasmas et montage de nouveau dispositifs de TP | 27 |
| a) Décharge à Barrière Diélectrique | 27 |
| b) Dispositif plasma modulable | 28 |
| 3. Parcours Sciences et Technologies des Plasmas (STP) | 29 |
| C. Enseignements à l'extérieur de l'UPS | 31 |

| | | |
|-------------|---|-----------|
| III. | Activités de recherche | 33 |
| A. | Positionnement au sein du laboratoire et de l'équipe de recherche | 35 |
| B. | Démarche scientifique générale | 36 |
| C. | Description des travaux de recherche | 38 |
| 1. | <i>Physique des Décharges à Barrières Diélectriques</i> | 39 |
| a) | <i>Claquage de type Townsend à pression atmosphérique</i> | 41 |
| b) | <i>Décharge à Barrière Diélectrique homogène dans l'azote</i> | 42 |
| c) | <i>Effet mémoire d'une décharge à la suivante</i> | 45 |
| d) | <i>Transition homogène /filamentaire</i> | 58 |
| 2. | <i>Etude du couplage entre l'alimentation, les diélectriques et une Décharge à Barrière Diélectrique homogène</i> | 60 |
| a) | <i>Modélisation macroscopique de la décharge</i> | 60 |
| b) | <i>Optimisation du transfert de puissance</i> | 67 |
| 3. | <i>Application des DBDs pour les procédés de dépôts de couches minces à pression atmosphérique</i> | 75 |
| a) | <i>Couches anti-reflets et de passivation pour cellules photovoltaïque par plasma froid à la pression atmosphérique</i> | 75 |
| b) | <i>Dépôt de nanoparticules de TiO₂ par DBD homogène</i> | 80 |
| D. | Programmes de coopération et contrats de recherche | 82 |
| 1. | <i>Programmes nationaux et internationaux</i> | 82 |
| 2. | <i>Projets dans le cadre de l'IRT Saint-Exupery</i> | 83 |
| 3. | <i>Projets et contrats de recherche industriels</i> | 83 |
| 4. | <i>Autres projets</i> | 83 |
| E. | Collaborations académiques | 84 |
| 1. | <i>Internationales</i> | 84 |
| 2. | <i>Nationales</i> | 84 |
| 3. | <i>Internes au LAPLACE</i> | 85 |
| F. | Production scientifique | 85 |
| 1. | <i>Articles de revues internationales à comité de lecture</i> | 85 |
| 2. | <i>Conférences internationales</i> | 87 |
| a) | <i>Avec comité de lecture et publication des actes</i> | 87 |
| b) | <i>Sans comité de lecture et sans publication des actes</i> | 93 |
| 3. | <i>Conférences nationales</i> | 94 |
| a) | <i>Avec comité de lecture et publication des actes</i> | 94 |
| b) | <i>Sans publication des actes</i> | 94 |

| | |
|-------------------------|----|
| 4. Brevets | 95 |
| 5. Chapitres d'ouvrages | 95 |

IV. Projet de Recherche **97**

| | |
|--|-----|
| A. Diagnostics électriques des DBD | 99 |
| 1. <i>Mesure du courant résolue spatialement</i> | 99 |
| 2. <i>Diagnostics des nanoparticules par mesure électrique</i> | 102 |
| B. Physique des DBD homogènes | 103 |
| 1. <i>Effet mémoire</i> | 103 |
| 2. <i>DBD homogène dans l'air : rôle des surfaces diélectriques ?</i> | 105 |
| 3. <i>Transition décharge de Townsend vers décharge luminescente</i> | 106 |
| C. Traitements de surfaces par plasmas froids à pression atmosphérique | 109 |

V. Texte de 5 publications choisies **111**

VI. Bibliographie **163**

I. Curriculum Vitae

A. Etat civil

Nicolas NAUDÉ
né le 30 avril 1977 à L'Union (31)
Nationalité Française
Marié, 2 enfants

B. Cursus universitaire

♦ 2001-2005 : **Doctorat spécialité génie Electrique** de l'Université Toulouse III Paul Sabatier

Titre : “*Etude électrique de la physique d'une Décharge de Townsend à la Pression Atmosphérique et de son interaction avec un générateur : Modèle et Expérience*”

Soutenu le 21 octobre 2005. Mention très honorable

Prix de thèse de l'école doctorale GEET et Prix de l'Académie des Sciences, Inscriptions et Belles-Lettres de Toulouse

Composition du Jury : J.P. Cambronne (PR Université Toulouse III, Directeur de thèse), N. Gherardi (CR CNRS, Toulouse, Invité), C. Glaize (PR Université Montpellier II, Rapporteur), C. Laux (PR Ecole Centrale Paris, Examineur), F. Massines (DR CNRS, Directrice de thèse), V. Puech (DR CNRS, Rapporteur), G. Touchard (PR Université de Poitiers, Président)

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00601053/>

♦ 2000-2001 : **D.E.A. génie Electrique**, Université Paul Sabatier – Institut National Polytechnique de Toulouse. Mention assez-bien (1^{er}/8)

♦ 1999-2000 : **Maîtrise EEA** spécialité Electrotechnique et Electronique de puissance, Université Paul Sabatier

♦ 1998-1999 : **Licence d'Ingénierie Electrique**, Université Paul Sabatier

♦ 1996-1998 : **BTS génie Electrotechnique**

♦ 1996 : **Baccalauréat STI génie Electrotechnique**, mention Bien

C. Parcours professionnel

♦ Depuis le 1^{er} septembre 2007 : **Maître de Conférences** au département EEA de la Faculté des Sciences et Ingénierie de l'Université Toulouse III Paul Sabatier

♦ Octobre 2006 - Août 2007 : **Post-doctorat** - “Dépôt de nitrure de silicium amorphe à la pression atmosphérique par plasma”, Laboratoire PROMES à Perpignan

♦ Novembre 2005 - Septembre 2006 : **Post-doctorat** - “Etude de l'influence du mélange de gaz (N₂-O₂, N₂-N₂O) sur la stabilité et l'homogénéité d'une Décharge de Townsend à la Pression Atmosphérique”, Laboratoire de Génie Electrique de Toulouse

♦ Octobre 2004 - Août 2005 : **Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche**, Université Toulouse III Paul Sabatier

♦ Octobre 2001 - Septembre 2004 : **Allocataire M.E.R.T. et Moniteur** de l'enseignement supérieur, Laboratoire de Génie Electrique de Toulouse, l'Université Toulouse III Paul Sabatier

D. Domaines de recherche

Mes travaux concernent les Décharges à Barrières Diélectriques (DBD) à pression atmosphérique et plus particulièrement :

- l'étude des mécanismes à l'origine de l'obtention d'une décharge homogène.
- le couplage entre l'alimentation électrique et la décharge dans le but d'améliorer le transfert de puissance en utilisant une alimentation optimisée pour ce type de charge électrique.
- l'application de ces décharges pour des procédés de dépôts de couches minces à pression atmosphérique.

Ces études, qui sont principalement expérimentales, sont basées sur des mesures électriques et optiques. Néanmoins, je développe également des modélisations macroscopiques de ces décharges de type 0D sous la forme d'un circuit électrique équivalent ou 1D/2D sous COMSOL afin de tenir compte de l'environnement de la décharge (diélectriques, éléments parasites, etc.).

E. Activités d'encadrement

Depuis la fin de ma thèse en 2006, je participe à l'encadrement d'étudiants en Master ou en Thèse (Figure 1). Concrètement, durant cette période cela s'est traduit par l'encadrement ou le co-encadrement de 15 stagiaires Master, 3 thèses (dont 2 soutenues) et la participation à l'encadrement de 3 doctorants. Les travaux réalisés par ces étudiants seront détaillés et mis dans le contexte global de mes activités de recherche par la suite. La liste exhaustive de ces encadrements est donnée ci-après avec mon taux d'encadrement. Je terminerai par la liste des jurys de thèses auxquels j'ai participé.

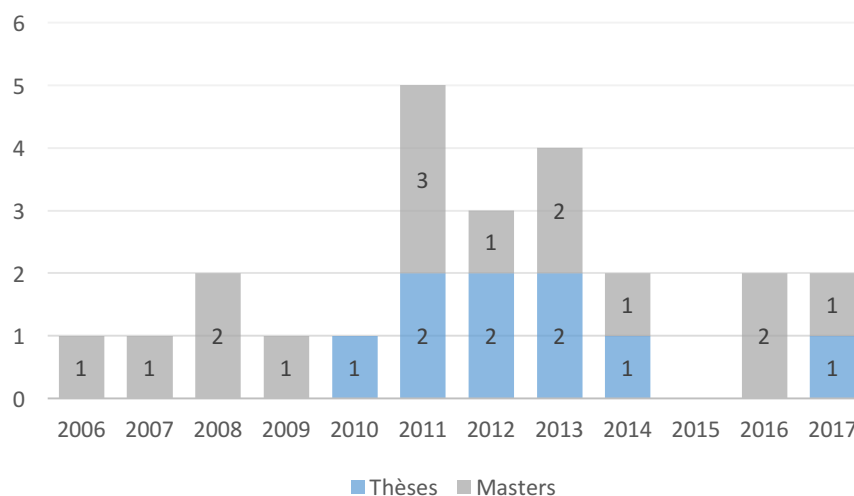


Figure 1: Evolution des encadrements d'étudiants en Thèse et en Master

1. Thèses :

Depuis mon recrutement comme Maître de Conférences, j'ai encadré ou co-encadré deux thèses et une nouvelle thèse a débuté en octobre 2016 :

- Co-encadrement à 50% de **Clémence Tyl** (CDU), encadrant principal Nicolas Gherardi (DR CNRS), co-directeur Ronny Brandenburg (INP Greifswald - Allemagne).

Cette thèse est réalisée dans le cadre du projet ANR PRCI RED-BIRD dont je suis coordinateur.

Octobre 2016-...

« Etude de la dissipation de puissance locale dans les Décharges à Barrières Diélectriques »

Publications : Ci5, Ci9

- Co-encadrement de thèse à 20% de **Xavier Bonnin** (CDU – ENS), encadrant principal Hubert Piquet (PR ENSEEIHT-INPT).

Cette thèse a été réalisée dans le cadre de l'action transversale Optimisation Source Décharge Procédé du LAPLACE (collaboration entre les groupes G-ENESYS et MPP).

Octobre 2011-Décembre 2014

« Alimentation Électrique des Dispositifs de Décharge à Barrières Diélectriques (DBD) »

Prix de thèse Léopold Escande de l'INP Toulouse

Publications : R8, [R13, Ci15, Ci19, Ci71, Ci72, Cn1

- Encadrement de thèse à 100% (dérogation HDR) de **Mohamed Chérif Bouzidi** (CDU – Université Paul Sabatier).

Octobre 2010-Décembre 2013

« Étude d'une Décharge à Barrière Diélectrique (DBD) homogène dans l'azote à pression atmosphérique : Effet mémoire et Optimisation du transfert de Puissance »

Publications : R8, R13, Ci9, Ci15, Ci16, Ci19, Ci26, Ci68, Ci71 Ci72

De plus, j'ai également participé, de manière non officielle, à l'encadrement de trois doctorants de l'équipe impliqués dans la thématique pression atmosphérique :

- **Lucie Brès** (3^{ème} année, soutenance prévue en décembre 2017) :

Suite au départ de Nicolas Gherardi en septembre 2016, j'assure le suivi de cette thèse. Il s'agit d'une thèse réalisée dans le cadre du projet SurfInnov de l'IRT en collaboration avec Airbus Hélicoptère.

Publications : Ci4, Ci1, Ci8, C1

- **Morgane Laurent** (4^{ème} année, soutenance prévue fin 2017) :

Cette thèse est réalisée en co-tutelle entre l'Université Paul Sabatier et l'Université Laval à Québec (Canada). Dans ce cadre, j'apporte mon aide sur les aspects mesures et caractérisations électriques de la DBD alimentée en tension sinusoïdale et pulsée. A ce jour, deux publications sont en cours de rédaction.

Publication : Ci2

- **Jacopo Profili** (thèse soutenue en août 2016) :

Cette thèse a été réalisée en co-tutelle entre l'Université Paul Sabatier et l'Université de Montréal (Canada). Dans ce cadre, je suis principalement intervenu sur les aspects diagnostics électriques, la modulation de fréquence et la modélisation du champ électrique. Cela s'est traduit par de nombreuses publications et communications communes.

Publications : R2, R4, R6, R10, Ci1, Ci11, Ci14, Ci18, Ci20, Ci22, Ci24, Ci25, Ci28, Ci29, Ci31, Ci66

2. Stages de Master et d'Écoles d'ingénieurs :

- Co-encadrement de **Simon Soulié** (50%, co-encadrant **Gaétan Laroche de l'Université Laval (Québec – Canada)**, mars à juillet 2017).

Master 1 EEA parcours Sciences et Technologies des Plasmas.

« *Etude d'une DBD pour le traitement de tissus pour applications biomédicales* »

- Co-encadrement de **Clémence Tyl** (50%, co-encadrant Nicolas Gherardi, mai à octobre 2016).

Master in Aerospace Propulsion Theory and Engineering (Pékin, Chine) / ISAE – SUPAERO.

« *Etude de l'effet mémoire dans une Décharge à Barrière Diélectrique à pression atmosphérique* »

- Co-encadrement de **Valérian Roustit** (50%, co-encadrant Nicolas Gherardi, mars à juillet 2016).

Master 2 EEA parcours CESE spécialité GD2E – Université Paul Sabatier.

« *Effet mémoire dans une Décharge à Barrière Diélectrique homogène à pression atmosphérique* »

Publications : Ci9, C2

- Co-encadrement de **Edouard Laudrel** (30%, co-encadrant industriel société Fibroline, juin à novembre 2014).

Ingénieur dernière année Polytech Orléans - Spécialité Écotechnologies électroniques et optiques.

« *Caractérisation et optimisation du système d'imprégnation à sec de poudres par plasma DBD à pression atmosphérique* »

- Co-encadrement de **Francis Lo Yat** (50%, co-encadrant Hubert Piquet, mars à juillet 2013).

Master 2 EEA parcours CESE spécialité GD2E – Université Paul Sabatier.

« *Modélisation macroscopique d'une DBD* »

- Co-encadrement de **Loïc Puechagut** (50%, co-encadrant Nicolas Gherardi, mars à juillet 2013).

Master 2 EEA parcours CESE spécialité IPM – Université Paul Sabatier.

« *Etude d'une Décharge à Barrière Diélectrique Homogène* »

Publication : Ci26

- Co-encadrement de **Marguerite Dan Van Sung Mussard** (50%, co-encadrant Antoine Belinger, février à juin 2012).
Master 2 Recherche Plasmas – Université Paris Sud.
« *Étude d'une Décharge à Barrière Diélectrique (DBD) homogène dans l'air à pression atmosphérique* »
Publication : Ci26
- Co-encadrement de **Martin Thomas** (30%, co-encadrants Bernard Despax et Nicolas Gherardi, février à juin 2011).
Master 2 Recherche Génie Electrique – Université Paul Sabatier.
« *Caractérisation Electrique et Spectroscopique d'un Micro Jet Radio Fréquence à la Pression Atmosphérique* »
- Co-encadrement de **Lumei Wei** (30%, co-encadrants Kremena Makasheva et Bernard Despax, février à juin 2011).
Master 2 Recherche Génie Electrique – Université Paul Sabatier.
« *Caractérisation du comportement électrique d'une décharge RF capacitive à basse pression dans différents gaz ou mélanges (He, N₂O, SiH₄, NH₃)* »
- Co-encadrement de **Xavier Bonnin** (30%, co-encadrant Hubert Piquet, février à juin 2011).
Master 2 Recherche Génie Electrique – Université Paul Sabatier.
« *Alimentation électrique des dispositifs de décharge à barrière diélectrique (DBD) pour le traitement de films polymères* »
- Co-encadrement de **Abderrahmane Mraïhi** (50%, co-encadrant Hubert Piquet, février à juin 2009).
Master 2 Recherche Génie Electrique – Université Paul Sabatier.
« *Etude d'une alimentation de puissance en vue de l'homogénéisation d'une DBD à pression atmosphérique* »
- Encadrement de **Alina Bivolaru** (mars à juin 2008).
Ingénieur 5^{ème} année Timosoara (Roumanie).
« *Etude expérimentale de l'influence d'un ballast résistif sur une décharge luminescente à pression atmosphérique* »
- Encadrement de **Belkacem Addar** (février à juin 2008).
Master 2 Recherche Génie Electrique – Université Paul Sabatier.
« *Effet d'un ballast sur les caractéristiques électriques d'une Décharge contrôlée par Barrière Diélectrique (DBD) dans l'air* »
- Co-encadrement de **Paul Lecouvreur** (50%, co-encadrant Françoise Massines, février à juin 2007).
Master 2 Recherche Energie Solaire – Université de Perpignan.
« *Etude de couches de passivation et antireflets sur des cellules photovoltaïques réalisés par plasma froid à la pression atmosphérique* »
Publications : Ci50, Ci51, Ci52
- Co-encadrement de **Vinh Do** (50%, co-encadrant Jean-Pascal Cambronne, février à juin 2006).
Master 2 Recherche de Génie Electrique, Université Paul Sabatier.
« *Extension du domaine de fonctionnement d'une décharge homogène : application aux traitements de surface* »

3. Participation à des jurys de thèse :

A ce jour, j'ai participé à 6 jurys de thèse dont 3 à l'extérieur de l'équipe Matériaux et Procédés Plasmas du LAPLACE :

- **Nicolas Heim** (LAPLACE équipe GREPHE, Université de Toulouse) en tant que membre invité. Thèse soutenue le 30 septembre 2016.
Titre : Phénomène d'auto-organisation dans une Décharge à Barrière Diélectrique.
Composition du Jury : Françoise Massines (Rapporteur, PROMES, Perpignan), Laïfa Bonfendi (Rapporteur, GREMI, Orléans), David Paï (Pprime, Poitiers), Jean-Pierre Bœuf (LAPLACE, Toulouse), Thierry Callegari (LAPLACE, Toulouse), Richard Fournier (LAPLACE, Toulouse), Nicolas Naudé (LAPLACE, Toulouse), Laurent Pecastaing (SIAME, Pau), Hubert Piquet (LAPLACE, Toulouse).
- **Xavier Bonnin** (LAPLACE équipes GENESYS et MPP, Université de Toulouse) en tant que co-Directeur de thèse. Thèse soutenue le 10 décembre 2014.
Titre : Alimentation électrique des dispositifs de Décharge à Barrière Diélectrique.
Composition du Jury : Jean-Marie Cormier (Rapporteur, GREMI, Orléans), Eric Labouré (Rapporteur, LGEP, Paris), Philippe Cussac (Ingénieur société CIRTEM), Nicolas Naudé (LAPLACE, Toulouse), Laurent Pecastaing (SIAME, Pau), Hubert Piquet (LAPLACE, Toulouse).
- **Mohamed Cherif Bouzidi** (LAPLACE équipe MPP, Université de Toulouse) en tant que Directeur de thèse. Thèse soutenue le 12 décembre 2013.
Titre : Etude d'une décharge à barrière diélectrique (DBD) homogène dans l'azote à pression atmosphérique : effet mémoire et optimisation du transfert de puissance.
Composition du Jury : Dunpin Hong (Rapporteur, GREMI, Orléans), Nicolas Soulem (Rapporteur, SIAME, Pau), Nicolas Gherardi (LAPLACE, Toulouse), Nicolas Naudé (LAPLACE, Toulouse), Hubert Piquet (LAPLACE, Toulouse).
- **Roland Subileau** (SIAME, Université de Pau et des Pays de l'Adour) en tant qu'examinateur. Thèse soutenue le 9 décembre 2011.
Titre : Contribution à l'étude des décharges électriques en présence de diélectrique.
Composition du Jury : Françoise Massines (Rapporteur, PROMES, Perpignan), François Buret (Rapporteur, AMPERE, Lyon), Nicolas Soulem (SIAME, Pau), Jean Paillol (SIAME, Pau), Nicolas Naudé (LAPLACE, Toulouse).
- **Antoine Belinger** (LAPLACE équipe MPP, Université de Toulouse) en tant qu'examinateur. Thèse soutenue le 2 décembre 2011.
Titre : Alimentations électriques et étude énergétique d'un générateur de jets synthétiques à plasma.

Composition du Jury : Christophe Laux (Rapporteur, EM2C, Paris), Eric Moreau (Rapporteur, Pprime, Poitiers), Eric Laboure (LGEP, Paris), Jean Paillol (SIAME, Pau), Nicolas Naudé (LAPLACE, Toulouse), Daniel Caruana (ONERA, Toulouse), Jean-Pascal Cambronne (LAPLACE, Toulouse).

- **Sylvain Pouliquen** (PROMES, Université de Perpignan) en tant qu'examineur. Thèse soutenue le 8 décembre 2010.

Titre : Etude d'une nouvelle décharge à barrière diélectrique homogène en mélange Ar/NH₃/SiH₄ à la pression atmosphérique pour le dépôt en continu de SiNx:H sur cellule photovoltaïque silicium.

Composition du Jury : Jean-Paul Booth (LPP, Paris), Agnès Granier (Rapporteur, IMN, Nantes), Alain Madec (Ingénieur société Air Liquide), Françoise Massines (PROMES, Perpignan), Nicolas Naudé (LAPLACE, Toulouse), Jean Paillol (Rapporteur, SIAME, Pau), Sébastien Quoizola (PROMES, Perpignan).

F. Responsabilités collectives et administratives

- Membre élu de la **Commission Recherche du Conseil Académique** de l'Université Toulouse III Paul Sabatier depuis janvier 2016.
- Membre élu de la **Cellule Opérationnelle de la Commission Recherche** de l'Université Toulouse III Paul Sabatier depuis janvier 2016.
- Membre du **Conseil de l'école doctorale « Génie Electrique, Electronique, Télécommunications : du système au nanosystème »** (représentant de la commission recherche de l'Université Toulouse III Paul Sabatier) depuis juin 2016.
- Membre du **bureau de l'Axe géographique « Amérique du Nord »** des Relations Internationales de l'Université Toulouse III Paul Sabatier depuis janvier 2016.
- Membre du **Groupe d'Avancement D** (60^{ème}, 61^{ème}, 62^{ème} et 63^{ème} sections) – rang B de de l'Université Toulouse III Paul Sabatier depuis 2014.
- Membre élu du **Collège Scientifique E.E.A.** (61^{ème} et 63^{ème} sections) de l'Université Toulouse III Paul Sabatier depuis 2013.
- Membre de la **Commission Formation Recherche du laboratoire LAPLACE** de 2009 à 2015. **Chargé de mission** pour la mise en place de la nouvelle commission puis **Président** depuis janvier 2017.
- **Membre de jury de concours ITRF BAP C :**
 - o **Président d'un jury de concours** externe (Poste à l'IUT de Tarbes) – Technicien, « Electronicien » en 2015 : **rédaction du sujet écrit et d'une partie de l'épreuve professionnelle.**
 - o **Membre d'un jury de concours** externe (3 Postes : Université Bordeaux 1, Université Montpellier 2 et Observatoire Midi-Pyrénées) – Adjoint Technique, « Instrumentation

Scientifique, d'Expérimentation et de Mesure » en 2013 : **ré-daction du sujet écrit et d'une partie de l'épreuve profes-sionnelle.**

- **Membre d'un jury de concours** externe (Poste à l'Observa-toire Midi-Pyrénées) – Technicien, « Electrotechnicien » en 2012 : **ré-daction du sujet écrit et d'une partie de l'épreuve professionnelle.**

II. Activités d'enseignement

J'enseigne à l'Université Toulouse III Paul Sabatier (UPS) depuis 2001, au départ en tant que moniteur (de 2001 à 2004), puis ensuite comme Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche (de 2004 à 2005) et enfin depuis septembre 2007 comme Maître de Conférences. Mes enseignements concernent principalement l'électrotechnique, l'électronique de puissance et les plasmas. Ils sont réalisés au département EEA de la Faculté des Sciences et Ingénierie de l'UPS mais également à l'extérieur de l'UPS dans le cadre de conventions avec différents établissements (INU Champollion d'Albi et CESI).

Je commencerai par exposer les enseignements réalisés lors des dernières années. Puis je détaillerai mon implication au niveau responsabilités pédagogiques (unités d'enseignements, salle de TP et parcours de Master). Enfin, dans une dernière partie, je présenterai les enseignements que je réalise à l'extérieur de l'UPS dans le cadre de conventions.

A. Enseignements réalisés lors des dernières années

J'interviens dans les enseignements relevant de la 63^{ème} section du L1 au M2 aussi bien en formation initiale qu'à distance (CNED). Depuis mon recrutement en 2007, je suis intervenu dans de nombreux enseignements du génie électrique avec une forte implication en Licence et dans la majorité des cas en TP. Mon service a évolué au fur et à mesure des années avec une augmentation de mon implication en Master et la mise en place de nouveaux enseignements. Il est actuellement relativement stable d'une année sur l'autre. Le Tableau 1 synthétise les principaux enseignements dans lesquels je suis intervenu à l'Université Paul Sabatier avec le volume horaire moyen réalisé en heures équivalent TD lors des années universitaires 2012/2013, 2013/2014, 2014/2015 et 2015/2016. Le service moyen que j'ai effectué lors de ces quatre années est d'environ 200 heures équivalent TD. Pour l'année universitaire 2016/2017, j'ai obtenu un demi CRCT annualisé afin de me libérer du temps pour me consacrer à mes activités de recherche ainsi qu'à la rédaction de ce manuscrit.

| | | |
|---------------------|---|------------|
| L1 SFA | CTDI et TP : SPI-EEA | 36h eq. TD |
| L2 SPI-EEA | TP Conversion de l'énergie | 6h eq. TD |
| L3 EEA | TP : Electrotechnique – Electronique de Puissance | 45h eq. TD |
| L3 SMI | C, TD et TP : Introduction à l'électronique analogique | 30h eq. TD |
| L3 Pro CCS2E | Projet | 24h eq. TD |
| M1 EEA | C, TD et TP : Alimentation des Plasmas | 20h eq. TD |
| | TP : Energies Renouvelables - Stockage de l'énergie (batteries, supercondensateurs et piles à combustibles) | 9h eq. TD |
| M2 EEA | Cours : Hybridation et stockage des systèmes de forte puissance | 12h eq. TD |
| | Micro-projet Plasma | 8h eq. TD |

Tableau 1 : Récapitulatifs des enseignements réalisés lors des années universitaires 2012/2013, 2013/2014, 2014/2015 et 2015/2016

B. Responsabilités pédagogiques

Depuis mon recrutement comme Maître de Conférences en 2007, j'ai à cœur de m'impliquer dans la vie de mon département d'enseignement en cherchant à accroître l'attractivité des formations. Cela se concrétise par plusieurs responsabilités d'unités d'enseignements (UE) dont je suis à l'origine pour certaines ainsi que par une implication forte dans les enseignements de Travaux Pratiques. Mon objectif est également de faire le lien entre mes activités de recherche (et de manière plus générale la recherche dans le domaine des plasmas au LAPLACE) et les enseignements dispensés à l'UPS. Pour cela, j'ai plus particulièrement œuvré à la mise en place de travaux pratiques sur les plasmas qui, malgré l'importance du LAPLACE en France dans ce domaine, étaient sous représentés dans les formations EEA de l'UPS. De plus, en profitant de mes collaborations internationales avec le Québec, je suis à l'origine avec deux autres collègues d'un nouveau parcours international (en bi-diplomation avec trois Universités au Québec) du Master EEA centré sur les plasmas.

1. Unités d'enseignements

a) Licence 1 : TP Exposés

De 2008 à 2011, j'ai été responsable de TP Exposés en 1^{ère} année de Licence Sciences de l'Ingénieur. L'objectif était pour les étudiants de réaliser un exposé sur un thème scientifique choisi dans une liste (écran plasma, GPS, voiture hybride, fonctionnement d'un laser, *etc.*).

Le volume horaire de 12h TP était principalement dédié à la formation des étudiants sur les aspects suivants :

- gestion de projet,
- recherche d'information et recherche bibliographique (partie que j'ai mise en place),
- création d'un support powerpoint.

Ces exposés étaient suivis par environ 180 étudiants (12 groupes de TP). La responsabilité de ces travaux pratiques m'a permis d'acquérir une première expérience sur la gestion d'un groupe d'enseignant dans le cadre d'un enseignement avec des effectifs étudiants importants.

b) Licence 1 : SPI-EEA

Lors de l'habilitation 2011/2016, j'ai activement participé avec plusieurs collègues à la mise en place de l'unité d'enseignement SPI-EEA en Licence 1^{ère} année. Cet enseignement, était très important pour le département EEA puisqu'il avait vocation à être une vitrine de la filière SPI-EEA. Pour cela, il était constitué de sept thèmes sur les différentes sources et conversion d'énergie ainsi que quatre travaux pratiques (photovoltaïque, machine à courant continu, moteur stirling et mesure du coefficient de frottement). Pour ma part, j'ai pris en charge l'écriture d'un des thèmes sur la génération de l'énergie électrique, sa distribution et la sécurité électrique.

A partir de l'année universitaire 2012/2013, j'ai assuré la co-responsabilité de cette UE en binôme avec Laurent Boudou. Cette UE avait un volume horaire de 24 h de cours/TD intégrés et 12h de TP. Elle était suivie par environ 280 étudiants.

Dans le cadre de cette UE, nous avons mis en place des évaluations sous forme de QCM en utilisant la plateforme Moodle et nous avons testé lors de la dernière année l'enseignement interactif dans la moitié des groupes en utilisant des boîtiers interactifs pour favoriser les échanges avec les étudiants durant les cours/TD intégrés.

c) Licence 1 : Energie

Dans le cadre de la nouvelle accréditation, qui a démarré en septembre 2016, nous avons élaboré avec Laurent Boudou une nouvelle UE intitulée Energie dont nous assurons la co-responsabilité. Cette UE est à destination des étudiants de Licence 1^{ère} année en Sciences Appliquées (EEA, mécanique, génie civil et génie de l'habitat), ce qui représente environ 350 étudiants.

Elle se décompose en trois parties :

- Conservation de l'énergie : premier principe de la thermodynamique,
- Chimie pour le stockage de l'énergie,
- Sources et transformations d'énergie (cette partie correspond au contenu de l'ancienne UE SPI-EEA).

Par rapport à l'UE SPI-EEA, le nombre d'ECTS est passé de 3 à 6 ECTS et nous avons amplifié l'aspect travaux pratiques. Ils sont à l'heure actuelle au nombre de cinq (photovoltaïque, machine à courant continu, moteur de Stirling, conduction thermique et pile à combustible). Ces différents travaux pratiques permettent aux étudiants d'appréhender de manière concrète les concepts théoriques vus en cours. Nous avons également conservé l'évaluation sous forme de QCM et nous avons généralisé l'enseignement interactif à l'ensemble des dix groupes de TD.

d) Licence 3 : UE d'ouverture « Des aurores boréales aux écrans à plasmas : comment ça marche »

Dans le cadre de la mise en place d'unités d'enseignements d'ouverture en troisième année de licence à l'UPS, j'avais proposé lors de l'année universitaire 2008/2009 la mise en place d'une UE centrée sur les plasmas intitulée : « Des aurores boréales aux écrans à plasmas : comment ça marche ». Cette UE qui était accessible aux étudiants de licence 3^{ème} année extérieurs au département EEA permettait de faire connaître les plasmas et leurs applications à des étudiants venant de différentes licences (physique, chimie, informatique, etc.). Pour cela, nous avons découpé les 24h en trois thèmes :

- Thème 1 : Base de prérequis (6h),
- Thème 2 : Plasmas froids à l'équilibre (6h),
- Thème 3 : Plasmas froids hors équilibre (12h).

Pour ma part j'ai monté un cours sur les applications des plasmas froids hors équilibre en lien avec les traitements de surfaces, l'environnement et la santé. J'ai pris la responsabilité de cette UE à partir de l'année universitaire 2009/2010 et ce jusqu'au changement d'habilitation en 2011 et la suppression des UE d'ouverture à l'UPS.

e) Master 1 : Alimentation des Plasmas

Pour l'habilitation 2011-2016, j'ai mis en place et j'ai été responsable de l'unité d'enseignement Alimentation des Plasmas en Master 1 EEA spécialité Conversion de l'Energie et Systèmes Electriques. Cette UE a ensuite été conservée dans le cadre du parcours Sciences et Technologies des Plasmas en étant légèrement modifiée.

La première partie du cours est consacrée à la définition des caractéristiques électriques des plasmas : courbe $I(V)$, courbe de Paschen, influence de la pression, influence de la fréquence, *etc.* La deuxième partie est consacrée à l'étude du couplage générateur / plasma à travers l'illustration des structures d'alimentation de quelques procédés typiques (tube fluorescent, procédé Corona, DBD, soudure).

Pour ma part, j'ai pris en charge toute la partie Cours et TD concernant les aspects caractéristiques électriques des plasmas et l'illustration des procédés DBD. De plus, comme je le décrirai dans la partie TP, j'ai également mis en place un nouveau TP sur l'étude des Décharges à Barrières Diélectriques.

f) Master : Mini-projet Plasmas

Dans le cadre du nouveau parcours du Master EEA Sciences et Technologies des Plasmas, je suis responsable du Mini-projet Plasmas qui est une UE de M1 (ou de M2 pour les flux transversaux rentrant directement en M2).

La première partie de cette UE est réalisée sous la forme de travaux pratiques. Elle sera dédiée à l'étude de deux configurations simplifiées de décharge électrique hors d'équilibre :

- Détermination de la caractéristique courant-tension (courbe de Paschen) d'une décharge électrique pour différents gaz plasmagènes (argon et hélium),
- Etude de l'impact des principaux paramètres (pression, fréquence, géométrie des électrodes) sur les propriétés macroscopiques d'un plasma.

La seconde partie de l'UE est consacrée à la mise en situation des étudiants sous la forme d'un projet. Les étudiants doivent mettre en œuvre les principales techniques de caractérisations électriques et optiques abordées dans les différents cours afin de caractériser une configuration de décharge électrique proche d'un procédé industriel. Pour cela, les étudiants choisissent un projet parmi les sujets proposés ci-dessous :

- Décharge à Barrière Diélectrique pour le traitement de surfaces (méthodes de diagnostic électrique et spectroscopique).

- Arc électrique de soudure (chutes de tension aux électrodes, température du plasma et transfert d'énergie à l'anode).
- Plasma RF pour le dépôt de couches minces.

2. Salle de TP Plasmas et montage de nouveau dispositifs de TP

Le changement d'habilitation en 2011 a marqué un tournant dans l'enseignement des plasmas à l'Université Paul Sabatier avec la création du parcours de M2 EEA Ingénierie des Plasmas et Matériaux. Dans ce cadre, l'enseignement des plasmas est passé d'un parcours de Master typé uniquement recherche à un parcours de Master indifférencié. Il a donc fallu mettre en place de nouveaux enseignements et des travaux pratiques qui n'existaient pas. En effet, avant 2011 les travaux pratiques liés aux plasmas concernaient exclusivement les lampes à décharge. Bien conscient de ce problème, je me suis très fortement impliqué dans le montage et le transfert (depuis le LAPLACE) de dispositifs plasmas pour l'enseignement. C'est pourquoi, depuis 2011 je suis responsable de la partie Plasma de la salle de TP de Génie Electrique. Durant l'habilitation 2011-2016, grâce aux efforts couplés de l'Université, du département EEA et du LAPLACE, nous avons pu mettre en place cinq dispositifs plasmas ainsi que les outils de diagnostics associés (spectroscopie d'émission optique, imagerie rapide, sonde de Langmuir, *etc.*).

Pour ma part, je me suis occupé du montage de deux dispositifs : une Décharge à Barrière Diélectrique (DBD) et un dispositif modulable utilisable aussi bien en TP que pour des démonstrations lors de salons ou de journées portes ouvertes.

a) Décharge à Barrière Diélectrique

En 2011, suite à un projet de Master 1 que j'ai encadré, j'ai transféré en salle de TP un premier dispositif plasma. Il s'agissait d'une Décharge à Barrière Diélectrique similaire à celles utilisées au LAPLACE. Le dispositif permet de réaliser une décharge dans différents gaz (hélium ou argon) avec une pression et un gap gazeux réglables. L'alimentation électrique utilisée sur ce dispositif permet de travailler sur une gamme de fréquences allant de 1 à 30 kHz.

Sur la base de ce dispositif, j'ai rédigé plusieurs textes de TP et de projet :

- Etude du comportement d'une DBD à pression atmosphérique dans l'hélium, prise en main des mesures électriques et optiques (imagerie rapide, spectroscopie d'émission optique).

UE Physique des Matériaux et Plasmas (M1 CESE) : 3h TP

- Etude de l'alimentation (détermination de la structure à partir de mesures électriques) et diagnostics électriques de la DBD (modèle électrique équivalent d'une charge non linéaire, calcul des grandeurs électriques « internes »).

UE Alimentation des Plasmas (M1 CESE) : 3h TP

- Réalisation d'un traitement de surface d'un film polymère afin de modifier son énergie de surface (partiellement réalisé au LAPLACE).

UE Microprojet IPM (M2 CESE-IPM) : 8h de projet

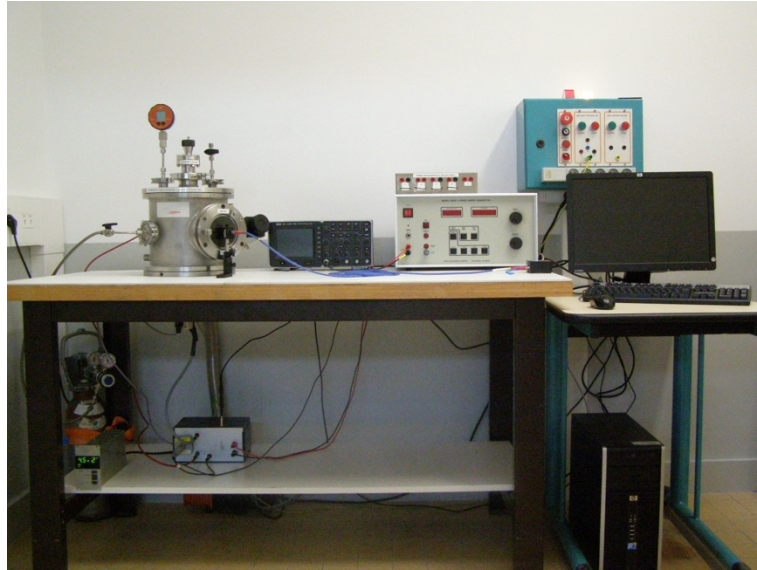


Figure 2: TP Décharge à Barrière Diélectrique

b) Dispositif plasma modulable

En 2016, suite à un projet de M1 ayant eu lieu l'année précédente, nous avons finalisé un dispositif modulable utilisable aussi bien en TP, qu'en cours pour illustrer certains principes des plasmas ou encore lors de manifestations (journées portes ouvertes de l'UPS, journée du département EEA, etc.).

Ce dispositif permet de générer une décharge dans une enceinte sous vide en verre propice à l'observation par les étudiants (Figure 3). Il est possible d'utiliser différentes configurations d'électrodes (pointe/pointe, pointe/plan, plan/plan, avec ou sans diélectrique), de fonctionner depuis quelques 10^{-3} mbar jusqu'à la pression atmosphérique. L'ensemble du système (enceinte, alimentations électriques, bouteilles de gaz, pompe, etc.) est placé sur un système déplaçable qui lui permet d'être totalement autonome.

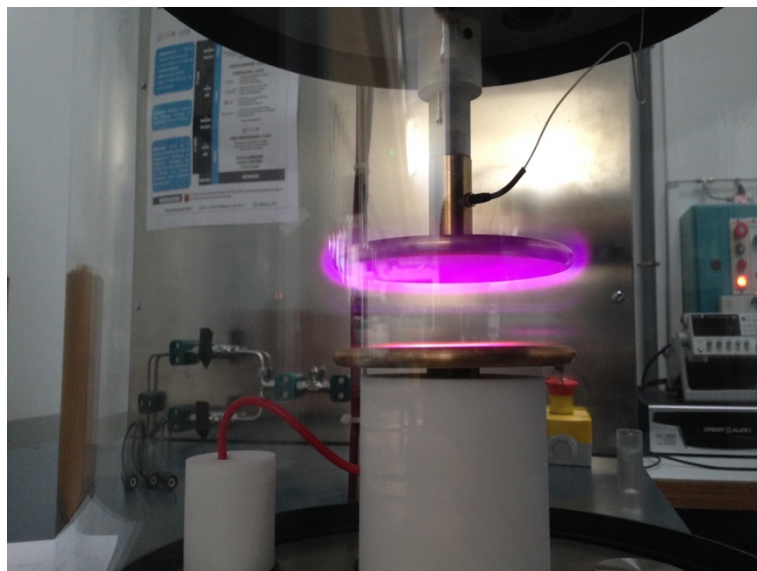


Figure 3: Dispositif Plasma modulable

A ce jour, ce dispositif a été utilisé pour des démonstrations lors des journées portes ouvertes de l'UPS en 2016 et 2017 ainsi que lors de la journée du département EEA en 2017. Un TP a également été mis en place cette année dans le cadre du M1 EEA parcours Sciences et Technologies des Plasmas par Laurent Liard.

3. Parcours Sciences et Technologies des Plasmas (STP)

Depuis de nombreuses années, le LAPLACE souffrait d'un manque d'adossement à un Master dans le domaine des plasmas. Ainsi, malgré l'importance du LAPLACE sur cette thématique, il n'y avait plus de formation Master dans ce domaine capable d'attirer un vivier significatif d'étudiants. Partant de ce constat, en prévision du changement d'habilitation à la rentrée 2011, nous sommes avec deux autres collègues du LAPLACE (Philippe Teulet et Laurent Liard) repartis d'une feuille blanche pour définir un nouveau parcours M1+M2 du Master EEA. Il s'agit du parcours « Sciences et Technologies des Plasmas » qui a démarré à la rentrée 2016 et dont j'assume actuellement la co-responsabilité avec Philippe Teulet. L'origine de ce parcours est étroitement liée au Laboratoire International Associé Sciences et Technologies des Plasmas qui regroupe l'INRS, l'Université de Montréal, le CNRS, l'Université Joseph Fourier et l'Université Paul Sabatier sur la thématique des plasmas froids et de leurs applications. En effet, l'existence de cette structure recherche a permis de favoriser les collaborations entre les différents laboratoires concernés par ce domaine. C'est ainsi que dans mon cas, l'équipe Matériaux et Procédés Plasmas à laquelle j'appartiens a développée une forte collaboration avec le professeur Luc Stafford de l'Université de Montréal. Suite à la volonté des présidents d'université de l'UPS et de l'INRS, il a été décidé d'adjoindre un volet enseignement à cette structure de recherche. Avec mes collègues nous avons donc entamé des discussions avec l'INRS en 2013 afin de définir une maquette de Master compatible avec les exigences françaises et québécoises. Ces discussions ont duré environ deux ans et demi. Elles ont nécessité quatre séjours d'une semaine au Canada ainsi que l'accueil de nos collègues québécois à Toulouse à trois reprises. En effet, il faut savoir que le format des maîtrises recherche au Canada est assez différent des Masters français car le volume horaire est très réduit (environ 200h) et les étudiants réalisent un projet long en laboratoire qui s'étale sur les deux années. Après de nombreuses discussions, nous avons réussi à converger vers un format compatible avec les deux systèmes. Il s'agit d'une bi-diplomation, dans laquelle les étudiants effectuent deux semestres à l'UPS et deux semestres dans l'une des Universités Québécoises partenaires (Figure 4). A ce jour, des accords de bi-diplomation ont été signés avec trois universités (INRS, Université Laval et Université de Montréal). Des discussions sont encore en cours avec l'Université de Sherbrooke. Le semestre 7, commun à tous les étudiants, est un socle commun de cours réalisé à l'UPS. Comme on peut le voir, il y a ensuite un décalage entre les étudiants « fran-

çais » et « québécois ». Les étudiants « français » sont à l'INRS, à l'Université de Montréal ou à l'Université Laval lors des semestres 8 et 9 pour suivre deux cours et faire un stage long en laboratoire avant de revenir en France pour le semestre 10 afin de finaliser leur formation et effectuer une dernière période de stage qui pourra être aussi bien en laboratoire que dans l'industrie. Les étudiants « québécois » passent l'intégralité de la première année en France avant de terminer leur formation au Canada en suivant deux cours et en réalisant un stage long en laboratoire. Cette répartition atypique permet notamment :

- de limiter les trajets transatlantiques des étudiants (1 seul vol A/R à prévoir sur les deux années de master) ;
- d'étaler les départs vers l'INRS, l'Université de Montréal et l'Université Laval, et ainsi d'avoir deux périodes de début de stage en laboratoire ;
- de créer du lien entre les promotions (croisements des étudiants de M1 et de M2 lors des séjours en France et au Canada).

| | | Année 1 | | | | | | | | | | | | Année 2 | | | | | | | | | | | |
|--------------------|--------|----------------------|------|------|------|---|------|------|------|-----|------|-------|------|---|------|------|------|----------------------|------|------|------|-----|------|-------|------|
| | | sept. | oct. | nov. | dec. | janv. | fev. | mars | avr. | mai | juin | juill | août | sept. | oct. | nov. | dec. | janv. | fev. | mars | avr. | mai | juin | juill | août |
| Étudiant Français | France | UPS Cours | | | | INRS - U Laval - ou UdeM Cours + Stage | | | | | | | | | | | | UPS Cours + Stage | | | | | | | |
| | Québec | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Étudiant Québécois | France | UPS Cours + Stage | | | | | | | | | | | | INRS - U Laval - ou UdeM Cours + Stage | | | | | | | | | | | |
| | Québec | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Figure 4: Parcours franco-québécois Sciences et Technologies des Plasmas

Outre l'aspect international, la particularité de ce parcours de Master vient du volume horaire réduit qui est de 478 h (en présentiel) pour les étudiants sur les deux années avec 49 % des ECTS en cours et 51 % en stage (contrainte imposée par le fonctionnement des Maîtrises au Canada pour donner accès au Doctorat). Il faut également noter que 30% des heures d'enseignement du Master International sont mutualisées avec d'autres parcours du Master EEA de l'UPS. Un descriptif détaillé du contenu des différentes Unités d'Enseignements est disponible sur le site web du parcours (<http://masterstp-univ-tlse3.fr>). Il est également possible de suivre ce parcours dans un cheminement local. Dans ce cas, le volume horaire est légèrement supérieur (environ 750h de présentiel) et les étudiants ont un stage au second semestre de chaque année. Les unités d'enseignements présentes dans le parcours franco-québécois sont complétées par des unités d'enseignements partagées avec d'autres parcours du Master EEA. Il s'agit principalement de cours en lien avec les matériaux pour le génie électrique et la micro-électronique, ce qui permet de donner une double coloration plasma et matériaux aux étudiants suivant ce parcours uniquement en local.

Le montage de ce parcours a nécessité une très forte implication de notre part puisqu'il a fallu environ trois années pour aboutir au démarrage de celui-ci en septembre 2016. Durant cette période, nous avons effectué quatre séjours

d'une semaine au Canada et nous avons accueilli nos collègues québécois à trois reprises à Toulouse. Lors du montage de ce projet nous avons reçu le soutien des Relations Internationales de l'UPS, de l'IDEX et du Consulat Général de France au Québec à travers l'attachée de coopération scientifique et universitaire Mme Magali Bricaud qui a joué un rôle déterminant dans la réussite de ce projet. De plus, le lancement de ce parcours a été accompagné par un financement du Conseil franco-québécois de coopération universitaire (CFQCU).

C. Enseignements à l'extérieur de l'UPS

En plus des enseignements réalisés à l'UPS dans le cadre du département E.E.A., j'interviens également à l'extérieur de l'UPS pour des enseignements d'électrotechnique ou d'électronique de puissance. Ces enseignements sont toujours réalisés dans le cadre d'une convention avec l'UPS.

Depuis 2011, j'interviens à l'Institut National Universitaire Champollion à Albi pour des cours, TD et TP d'Electrotechnique en 2^{ème} année de Licence Physique-Chimie et EEA.

De plus, je participe également à la formation en apprentissage « Systèmes Electriques et Electroniques Embarqués » du CESI (école d'ingénieur) pour des enseignements en Electrotechnique (1^{ère} année Ingénieur) et d'Electronique de Puissance (2^{ème} et 3^{ème} années Ingénieur). J'ai assuré de 2013 à 2017 la co-responsabilité (avec David Buso - MCF LAPLACE) des enseignements de la filière Energie en 1^{ère} et 2^{ème} année et de l'option associée en 3^{ème} année, pour un volume horaire global de 286 h (dont 200 h en 3^{ème} année).

III. Activités de recherche

Dans cette partie, j'expose mes différentes activités de recherche. Pour cela, je présenterai dans un premier temps mon positionnement au sein du laboratoire et de mon équipe de recherche avant de présenter ma démarche scientifique. Puis, je ferai une synthèse de l'ensemble de mes travaux de recherche avant de présenter mes collaborations et activités contractuelles. Enfin, dans une dernière partie, je ferai le bilan de ma production scientifique.

A. Positionnement au sein du laboratoire et de l'équipe de recherche

Le laboratoire LAPLACE est structuré en 12 groupes de recherches qui participent chacun au triptyque Plasmas / Matériaux / Systèmes. Ces groupes sont composés en moyenne d'une dizaine de permanents chercheurs et enseignants-chercheurs et d'un nombre équivalent de doctorants et post-doctorants (Figure 5).

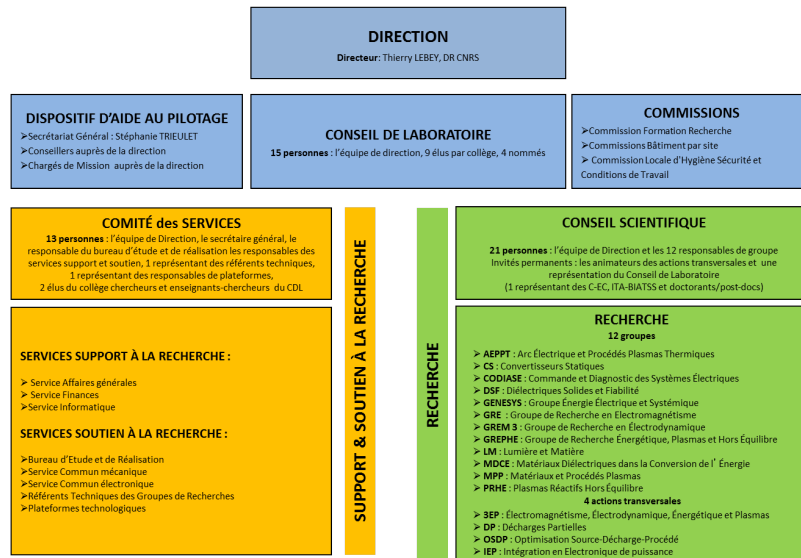


Figure 5: Organigramme du laboratoire LAPLACE

J'exerce mes activités de recherche au sein du groupe « Matériaux et Procédés Plasmas » (MPP) dont le responsable est Hubert Caquineau. Au 1^{er} juillet 2017, les membres permanents de l'équipe sont :

- Antoine Belinger (Maître de Conférences, UPS)
- Hubert Caquineau (Maître de Conférences, UPS)
- Richard Clergereaux (Chargé de Recherche, CNRS)
- Simon Dap (Maître de Conférences, UPS)
- Kremena Makasheva (Chargée de Recherche, CNRS)
- Nicolas Naudé (Maître de Conférences, UPS)
- Patrice Raynaud (Directeur de Recherche, CNRS)
- Pierre Ségur (Directeur de Recherche émérite, CNRS)
- Frédéric Sidor (Assistant Ingénieur, UPS)

La démarche scientifique du groupe consiste à étudier l'ensemble de la chaîne d'un procédé plasma (tant du point de vue expérimental que de la simulation) depuis la source d'énergie jusqu'à la propriété finale du matériau élaboré ou modifié en passant par la physico-chimie en phase plasma et l'interaction plasma-surface. Une spécificité importante est d'exploiter un panel de réacteurs plasmas couvrant un large champ d'exploration, de la basse pression (mTorr) jusqu'à la pression atmosphérique et des basses fréquences jusqu'aux micro-ondes.

Mes travaux de recherche concernent la thématique Pression Atmosphérique de l'équipe qui regroupe également tout ou partie des travaux de :

- Antoine Belinger (Mcf) qui concernent les aspects alimentations électriques des décharges électriques et les DBD à « haute-fréquence ».
- Simon Dap (Mcf) qui est plus particulièrement en charge des diagnostics optiques avancées des DBD (LF, TALIF, CRDS, ...).
- Hubert Caquineau (Mcf) et Pierre Ségur (DR émérite) qui se consacrent à la partie modélisation numérique des décharges à pression atmosphérique.

Au 1^{er} juillet 2017, les personnels non permanents impliqués par cette thématique sont :

- Christopher Laurent (post-doctorant) qui est financé dans le cadre du projet ANR international REDBIRD dont je suis coordinateur.
- Audrey Sanchot (post-doctorante) qui est financée dans le cadre du projet IRT PLANAR dont je suis le responsable au niveau du laboratoire.
- Lucie Brès (doctorante en 3^{ème} année) qui est financée dans le cadre du projet IRT SurfInnov.
- Xi Lin (doctorante en 2^{ème} année) qui est impliquée dans le projet REDBIRD et encadrée par Simon Dap.
- Clémence Tyl (doctorante en 1^{ère} année) qui est impliquée dans le projet REDBIRD et que je co-encadre.
- Simon Soulié (étudiant en Master) qui est impliqué dans un projet de collaboration que je mène avec Gaétan Laroche (Université Laval – Québec).

B. Démarche scientifique générale

Depuis le début, mes activités de recherche ont comme fil conducteur les Décharges à Barrières Diélectriques (DBD) à pression atmosphérique. Les premiers travaux sur ces décharges datent de 1857 pour la synthèse de l'Ozone [1]. L'ajout d'une barrière diélectrique entre deux électrodes métalliques séparées par un gaz à pression atmosphérique permettait alors d'obtenir un plasma froid à une température proche de la température ambiante, ce qui est une condition nécessaire à une production d'ozone efficace. En effet

l'ozone est très instable et sa durée de vie décroît très rapidement lorsque la température augmente [2].

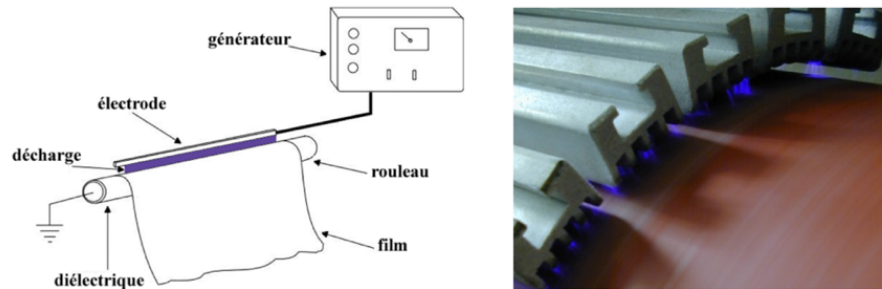


Figure 6 : Schéma de principe et photographie d'un traitement en ligne de film polymère par procédé Corona

Ce principe a ensuite été appliqué dans l'industrie pour le traitement de films polymères sous le nom de procédé Corona (Figure 6) [3, 4]. L'intérêt était alors de pouvoir traiter de très grandes surfaces avec un volume de plasma très réduit en faisant défiler le film polymère dans la zone de décharge. Dans ces deux cas, la décharge présente un caractère filamenteux typique des décharges à pression atmosphérique [5-7].

Cependant, dès 1969 R. Bartnikas observa dans une DBD en hélium un régime différent du régime filamenteux classique [8]. Mais ce n'est qu'en 1988 que S. Okazaki et son équipe montrèrent de manière claire l'existence d'un régime homogène à pression atmosphérique [9]. A partir de 1992, des travaux similaires furent réalisés par J.R. Roth aux USA [10, 11] et F. Massines à Toulouse [12, 13]. Rapidement, de nombreuses études furent entreprises pour utiliser ces décharges pour le traitement de surfaces [13-15]. Dans un premier temps, il s'agissait d'applications de type fonctionnalisation de surfaces puis rapidement, ces décharges ont été étudiées pour le dépôt de couches minces [15-21]. Ainsi, ces travaux ont ouvert la voie vers de nouveaux domaines d'applications des plasmas froids à pression atmosphérique. Le développement de procédés utilisant des plasmas froids à pression atmosphérique permet de répondre à des besoins scientifiques et technologiques de procédés permettant de traiter des matériaux à « faible valeur ajoutée » avec des procédés « simples », robustes, adaptés au traitement de grandes surfaces et à faible impact environnemental.

Mes activités de recherche concernent le développement de procédés de traitements de surfaces par DBD homogènes à la pression atmosphérique. Ceci est en bonne adéquation avec les objectifs de l'équipe Matériaux et Procédés Plasmas du LAPLACE à laquelle j'appartiens. L'industrialisation de ce type de procédé passera par l'augmentation de la vitesse de dépôt tout en restant en régime homogène afin de s'assurer de la qualité des couches déposées. De fait, il convient de lever un certain nombre de verrous scientifiques ou technologiques afin :

- de limiter la sensibilité de la décharge à la présence « d'impuretés »

- (gaz oxydant, précurseur de dépôt, nanoparticules, ...) dans le gaz.
- de limiter la sensibilité de la décharge à la nature des surfaces en contact avec elle.
- d'augmenter la puissance transférée à la décharge tout en restant en régime homogène.

Dans ce cadre, l'ensemble de mes travaux de recherche concerne principalement l'étude de ces procédés depuis l'étude du couplage entre l'alimentation électrique et la décharge, ainsi que la physique de ces décharges. Pour cela, j'utilise une approche expérimentale basée sur des mesures électriques et optiques couplée, lorsque nécessaire, avec de la modélisation. Au niveau de la modélisation, il s'agit soit de modélisation macroscopique (par exemple de type circuit 0D ou circuit réparti 1D) ou de la modélisation fluide en utilisant les codes développés par Pierre Ségur, Directeur de Recherche CNRS émérite. De plus, une partie de mes activités est directement liée à l'application des DBD pour les procédés de dépôts de couches minces à pression atmosphérique. Cela concerne le travail effectué lors de mon post-doctorat au laboratoire PROMES à Perpignan mais également ma participation à l'encadrement des doctorants impliqués par cette thématique dans l'équipe.

C. Description des travaux de recherche

Il est évidemment difficile de résumer seize années de recherche en quelques pages. Mon objectif n'est pas de faire un catalogue exhaustif de mes activités durant ces années mais de montrer et de synthétiser les travaux réalisés, encadrés ou auxquels j'ai simplement participé. Cette synthèse est divisée en trois grandes parties :

1. Physique des Décharges à Barrières Diélectriques.

Dans ce cadre, l'objectif principal est de comprendre les mécanismes physiques à l'origine de l'obtention d'une décharge homogène (effet mémoire d'une décharge à la suivante). Il s'agit d'une étape indispensable au développement d'un procédé basé sur une DBD homogène.

2. Etude du couplage entre l'alimentation, les diélectriques et une Décharge à Barrière Diélectrique homogène.

Cet aspect qui est étroitement lié à la partie précédente a pour objectif d'accroître la puissance dissipée dans la décharge tout en restant en régime homogène et en essayant de limiter la sensibilité de la décharge aux impuretés dans le gaz et à la nature des surfaces en contact avec la décharge.

3. Application des DBDs pour les procédés de dépôts de couches minces à pression atmosphérique.

Même s'il ne s'agit pas du cœur de mes activités de recherche, il est important pour moi d'avoir travaillé sur ces aspects matériaux et procédés de dépôts.

1. Physique des Décharges à Barrières Diélectriques

Afin de faciliter la lecture de ce manuscrit, les parties « Claquage de type Townsend à la pression atmosphérique » et « Décharge à Barrière Diélectrique homogène dans l'azote » constituent des généralités nécessaires à la compréhension de mes travaux. Les parties suivantes « Effet mémoire d'une décharge à la suivante » et « Transition homogène / filamentaire » sont par contre centrées sur mon activité de recherche.

Pour des produits *pression x distance* supérieurs à quelques *Torr.cm*, le mécanisme de claquage du gaz généralement observé est le claquage de type streamer [22]. Ce mécanisme est caractérisé par une cinétique de développement très rapide. Il se produit lorsque la multiplication électronique $M = \exp(\alpha.d)$ dans l'espace gazeux est suffisamment forte pour que les densités d'ions et d'électrons issues d'une seule avalanche électronique puissent modifier le champ électrique appliqué sur le gaz. Les avalanches secondaires, initiées par photo-ionisation, tendent à converger vers l'avalanche primaire. La décharge se localise radialement et indépendamment des phénomènes d'émission à la cathode [22]. Dans l'air à pression atmosphérique, on considère que ce phénomène se produit lorsque la multiplication électronique sur une seule avalanche dépasse 10^8 [3].

Dans le cas d'une configuration de la cellule de décharge de type plan-plan, ce claquage conduit à une décharge filamentaire caractérisé par la création d'une multitude de streamers se développant indépendamment les uns des autres et conduisant à la formation de micro-décharges dont les caractéristiques sont données dans le Tableau 2. La Figure 7 présente une photographie rapide de l'espace inter-diélectriques réalisée avec un temps de pose de 10 ns dans le cas d'une décharge filamentaire.

| | |
|---|-----------------------|
| Durée (ns) | 1 - 10 |
| Vitesse de propagation (cm.s^{-1}) | 10^8 |
| Rayon d'un filament (mm) | 0,1 |
| Densité de courant (A.cm^{-2}) | 100 - 1000 |
| Densité électronique (cm^{-3}) | 10^{14} - 10^{15} |
| Energie électronique moyenne (eV) | 1 - 10 |

Tableau 2 : Ordres de grandeur des caractéristiques d'un canal de décharge filamentaire [23, 24]

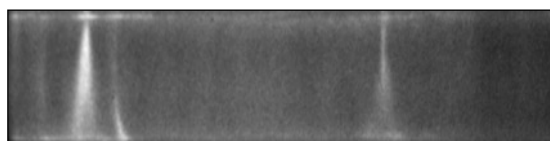


Figure 7: Photographie rapide avec un temps de pose de 10 ns d'une décharge filamentaire [25]

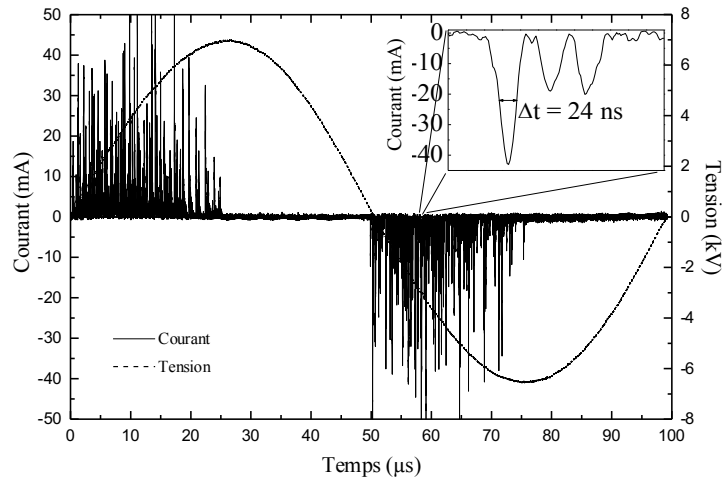


Figure 8: Oscillogramme d'une décharge filamentaire à 10 kHz [25]

Chaque micro-décharge induit une impulsion de courant d'une durée moyenne de quelques dizaines de nanosecondes visible sur la mesure du courant. Lorsque ces micro-décharges se développent indépendamment, l'oscillogramme du courant est constitué d'une multitude d'impulsions comme le montre la Figure 8.

Néanmoins, en fonction des conditions expérimentales, il est également possible d'obtenir une décharge homogène à pression atmosphérique. Ces décharges ont été étudiées dans différents gaz et mélanges de gaz (He, Ar, Ne, N₂, O₂, ...). Suivant le gaz utilisé, on peut distinguer deux régimes de décharges homogènes :

- les décharges luminescentes appelées DLPA (Décharge Luminescente à la Pression Atmosphérique) ou APGD (Atmospheric Pressure Glow Discharge) qui sont obtenues dans les gaz rares (He, Ar, Ne, ...) lorsqu'il y a une ionisation Penning [26].
- les décharges de Townsend appelées DTPA (Décharge de Townsend à la Pression Atmosphérique) ou APTD (Atmospheric Pressure Townsend Discharge) qui sont obtenues généralement dans les mélanges à base d'azote [26].

C'est ce régime de Townsend qui constitue le fil conducteur de mes activités de recherche depuis ma thèse. Ainsi, après avoir décrit le claquage de type Townsend observé à pression atmosphérique, je présenterai les caractéristiques de la Décharge de Townsend à la Pression Atmosphérique, puis je me focaliserai sur l'effet mémoire d'une décharge à la suivante qui est une condition nécessaire à l'obtention de ce régime homogène et enfin je discuterai les mécanismes à l'origine de la transition entre le régime homogène et le régime filamentaire.

a) Claquage de type Townsend à pression atmosphérique

Nous avons vu précédemment que lorsque le produit *pression x distance* est supérieur à quelques *Torr.cm*, le claquage est généralement de type streamer, ce qui conduit à une décharge filamentaire. Il convient toutefois de nuancer cette affirmation car dans le cas d'un claquage de type streamer il est également possible d'obtenir une décharge radialement homogène si la densité d'avalanches primaires se développant simultanément est suffisante. On parle alors de décharge homogène par couplage de streamers [27, 28]. La stabilité de ce type de décharge passe généralement par l'utilisation d'une alimentation électrique haute-tension pulsée nanoseconde pour assurer le développement simultané de toutes les avalanches. Ce type d'alimentation est très peu utilisé dans l'équipe et par conséquent, le mécanisme de claquage observé dans le cas d'une décharge homogène est très rarement celui-ci.

L'autre mécanisme de claquage permettant d'obtenir une décharge homogène est le claquage de type Townsend qui est normalement observé pour de faibles valeurs du produit *pression x distance*. Pour ce mécanisme, les ions induits par les avalanches électroniques dans le gaz créent des électrons secondaires par bombardement de la cathode. Ces électrons secondaires vont ensuite engendrer des avalanches électroniques dans le gaz, qui vont à leur tour produire des ions, qui produiront également des électrons secondaires, etc. Lorsque chaque électron initialement émis à la cathode est remplacé par un nouvel électron, on considère que la condition d'auto-entretien est remplie [22]. C'est également la définition du claquage et donc la condition correspondant à la tension de Paschen [22]. En comparaison avec le claquage de type streamer, le claquage de Townsend est un mécanisme assez lent car il doit permettre aux ions de rejoindre la cathode. Comme c'est le cas à basse pression, en fonction de la densité d'ions et d'électrons, on peut observer différents régimes de décharge :

- Pour de faibles valeurs du courant, les densités de particules chargées sont suffisamment faibles pour ne pratiquement pas modifier le champ géométrique. Dans ce cas, compte tenu de la différence de mobilité entre les ions et les électrons, la densité électronique reste faible devant la densité ionique. Il n'y a donc pas de zone plasma à proprement parlé, cela correspond au régime de Townsend [22].
- Pour des valeurs du courant plus importantes, la densité d'ions peut devenir telle que le champ de charge d'espace ionique n'est plus négligeable devant le champ géométrique. Le champ électrique dans le gaz est distordu par la charge d'espace. C'est la transition vers le régime luminescent dans lequel une zone plasma se forme progressivement en sortie de la chute cathodique, c'est la colonne positive.

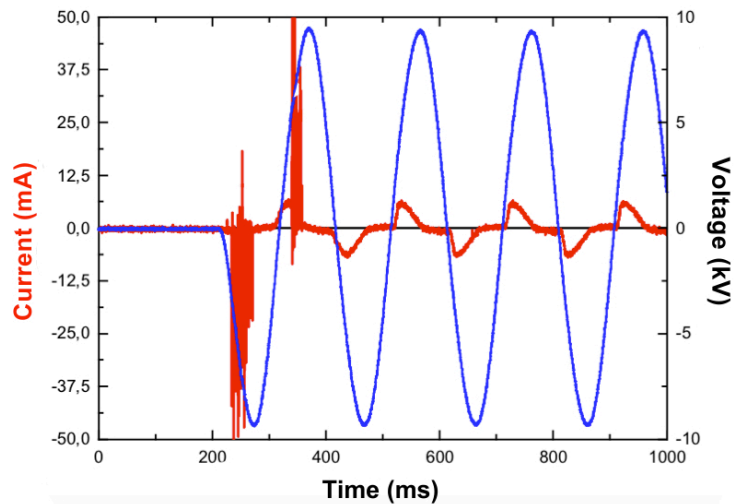


Figure 9: Premières décharges dans le cas d'une décharge de Townsend à la pression atmosphérique dans l'azote [29]

Pour des valeurs élevées du produit *pression x distance*, l'obtention d'un claquage de type Townsend nécessite un effet mémoire. En effet, comme on peut le voir sur la Figure 9, lors du premier allumage d'une décharge dans l'azote, on observe lors des deux premières alternances des pics de courant caractéristiques d'une décharge filamentaire issue d'un claquage de type streamer. A partir de la troisième alternance, le courant est beaucoup moins intense et on n'observe plus qu'une seule impulsion de courant par alternance.

Après avoir décrit les caractéristiques des décharges homogènes obtenues à pression atmosphérique dans la partie suivante, nous reviendrons sur les mécanismes à l'origine de cet effet mémoire.

b) Décharge à Barrière Diélectrique homogène dans l'azote

D'un point de vue électrique, la décharge homogène obtenue dans l'azote est caractérisée par la présence d'un seul pic de courant par alternance de la tension appliquée (Figure 10) contrairement au courant mesuré dans le cas d'une décharge filamentaire qui présente généralement une multitude de pics de forte intensité (Figure 8). Bien que ce critère soit souvent utilisé pour justifier l'homogénéité de la décharge, il n'est en réalité pas suffisant. En effet, une décharge peut présenter un courant composé d'un seul pic par alternance et ne pas être homogène radialement. C'est par exemple le cas lorsque l'on a une extension de la décharge à partir d'un filament initial [30]. Dans des gaz rares, il arrive également que les micro-décharges ne soient pas visibles sur le courant mais uniquement par imagerie rapide [31]. Ce critère n'est donc pas suffisant pour justifier de l'homogénéité de la décharge.

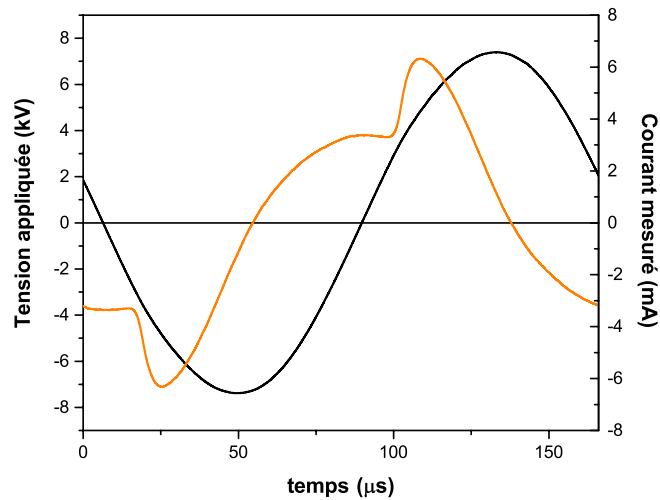


Figure 10: Tension appliquée $V_a(t)$ et courant mesuré $I_{mes}(t)$ dans le cas d'une DTPA ($f=6$ kHz, $V_a=15$ kV_{CC}, gap=1 mm)

Afin de s'assurer de l'homogénéité de la décharge, il convient d'utiliser de l'imagerie rapide avec des temps de pose très courts devant la durée d'allumage de la décharge (idéalement de l'ordre de la dizaine à la centaine de ns). La Figure 11 présente une photographie rapide réalisée avec un temps de pose de 10 ns au maximum du courant de décharge. On observe une intensité lumineuse qui croît exponentiellement de la cathode à l'anode. L'association de ces observations expérimentales et de résultats de simulation numérique permet d'améliorer fortement la compréhension de la physique de ces décharges. Depuis le début, les travaux expérimentaux sur les DBD homogènes réalisés par F. Massines *et al.* à Toulouse ont toujours été étroitement liés aux travaux numériques réalisés par P. Ségur *et al.* [32-34].

La Figure 12 présente, au maximum du courant de décharge, la variation spatiale du champ électrique dans l'espace inter-électrodes, ainsi que les densités d'électrons, d'ions N_4^+ et de métastables $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, qui sont les espèces majoritaires dans la décharge [35]. Comme nous pouvons le voir, le champ électrique garde une valeur quasiment constante ($\approx 37,5$ kV.cm⁻¹) sur l'ensemble de l'espace inter-diélectriques. La densité d'électrons varie exponentiellement de 10^6 cm⁻³ à 10^8 cm⁻³, et est maximale à l'anode. D'après la littérature, un tel comportement correspond à une décharge de Townsend [22], c'est-à-dire une décharge auto-entretenu par l'émission d'électrons à la cathode. Les électrons se multiplient exponentiellement pendant leur trajet de la cathode à l'anode puisque la densité d'ions est trop faible pour induire une localisation du champ électrique. Le champ étant quasi uniforme, la valeur du champ géométrique est forte, ce qui permet de maintenir l'ionisation. Le transfert d'énergie est maximal à l'anode où la densité électronique est maximale. Ceci permet d'expliquer le maximum de lumière à l'anode et son augmentation exponentielle entre la cathode et l'anode observée expérimentalement (Figure 11). Ce comportement est également validé par le calcul de la tension réellement appliquée sur le gaz et le courant de décharge à partir des

mesures électriques en utilisant un schéma électrique équivalent [36]. En effet, comme on peut le voir sur la Figure 12, la tension gaz est quasiment constante durant toute la décharge. Le courant de décharge présente une seule impulsion par alternance (comme le courant mesuré) et même si sa valeur est très faible entre deux décharges, il est non nul ce qui est le signe d'un mécanisme de création de porteurs de charges à faible champ. Nous reviendrons sur ce point dans la prochaine partie. Notons que si la densité électronique est très faible, il n'en va pas de même pour la densité des états excités à longue durée de vie $N_2(A^3\Sigma_u^+)$. Dans l'azote, cette espèce a une durée de vie supérieure au temps entre deux décharges [37]. Comme le temps de résidence du gaz dans la zone de décharge est grand devant la période, les $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ peuvent s'accumuler sur plusieurs décharges ce qui explique des densités de l'ordre de 10^{13} cm^{-3} , c'est à dire 10^5 fois plus grande que celle des électrons. Le Tableau 3 synthétise les principaux ordres de grandeurs d'une Décharge de Townsend à la Pression Atmosphérique.

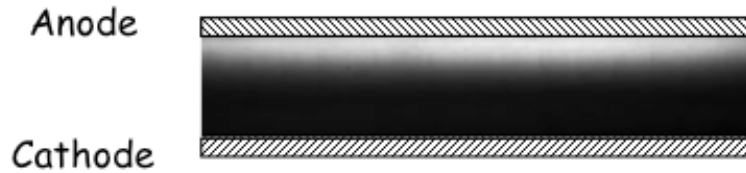


Figure 11: Photographie rapide de l'espace inter-diélectriques prise au maximum de courant avec un temps de pose de 10 ns

| | |
|--------------------------------------|----------------|
| Densité de courant ($mA.cm^{-2}$) | 0,1 - 10 |
| Densité électronique (cm^{-3}) | $10^7 - 10^8$ |
| Densité ionique (cm^{-3}) | 10^{10} |
| Densité de métastables (cm^{-3}) | 10^{13} |
| Formation d'une zone plasma | non |
| Puissance pour $f=10 \text{ kHz}$ | qq $W.cm^{-3}$ |

Tableau 3 : Ordres de grandeur des caractéristiques d'un Décharge de Townsend à la Pression Atmosphérique (DTPA) [26]

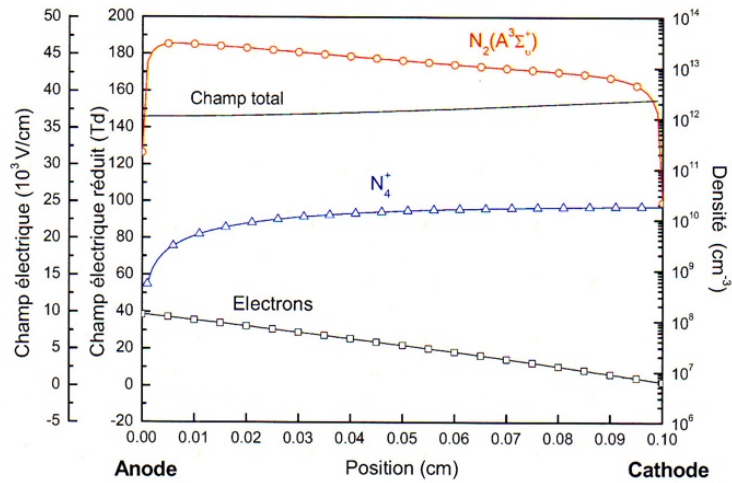


Figure 12: Densité d'électrons, d'ions N_4^+ , de métastables $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ et champ électrique en fonction de la position inter-diélectriques au maximum du courant de décharge [35]

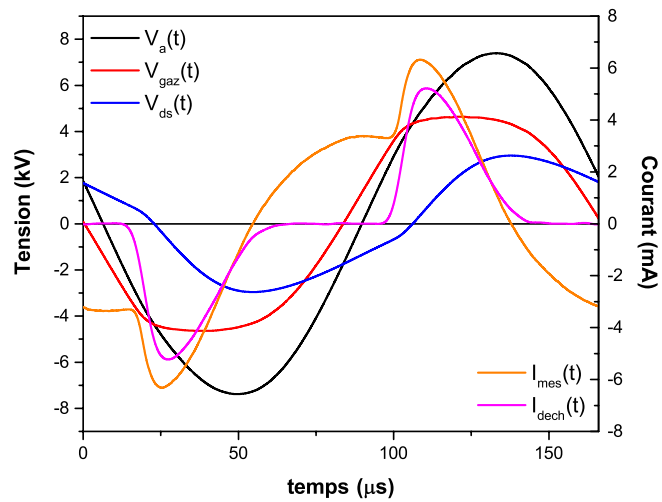


Figure 13: Tension appliquée $V_a(t)$, tension gaz $V_{gaz}(t)$, tension diélectriques solides $V_{ds}(t)$, courant mesuré $I_{mes}(t)$ et courant de décharge $I_{dech}(t)$ dans le cas d'une DTPA ($f=6$ kHz, $V_a=15$ kV_{CC}, gap=1 mm)

c) Effet mémoire d'une décharge à la suivante

Nous avons vu précédemment que lors de l'amorçage les premières décharges sont toujours filamenteuses (Figure 9). La décharge est donc influencée par la décharge qui a eu lieu à l'alternance précédente. Cette observation est à corréliser avec le fait que le courant de décharge n'est jamais totalement nul entre deux décharges successives (Figure 14). Il existe donc un ou plusieurs mécanismes de création de porteurs de charges à faible champ électrique qui ensemencent le gaz en électrons germes et permettent l'obtention d'un claquage de type Townsend même à fort produit *pression x distance*. Ces travaux qui constituent une part importante de mon activité de recherche ont été réalisés dans le cadre de la thèse de Mohamed Cherif Bouzidi mais

également de plusieurs stagiaires de niveau Master : Clémence Tyl (2017), Valérian Roustit (2017), Loïc Puechagut (2013) et Marguerite Dan Van Sung Mussard (2012).

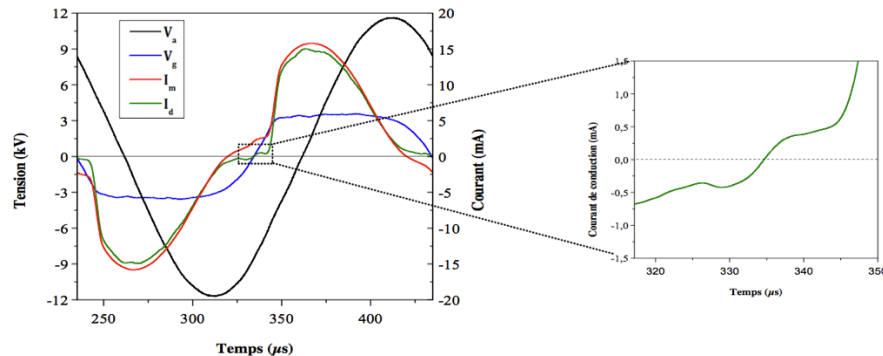


Figure 14: Zoom sur le courant de décharge entre deux décharges successives ($f=5$ kHz, $V=24$ kV_{CC}) [38]

(1) Rôle des états métastables $N_2(A^3\Sigma_u^+)$

Les travaux menés par F. Massines *et al.* ont montré que la présence des métastables $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ est une condition nécessaire à l'obtention d'une décharge de Townsend à la pression atmosphérique d'azote [26]. Durant la décharge, les métastables $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ sont créés près de l'anode par excitation électronique (Figure 12). A l'inversion de polarité de la tension gaz, lorsque l'électrode précédemment anode devient cathode, le flux de métastables sur le diélectrique qui la recouvre reste important puisqu'il est indépendant du champ électrique. Ainsi la diffusion des métastables peut induire une émission continue d'électrons par la cathode [39], ce qui se traduit par un courant de conduction non nul même lorsque la décharge est éteinte, c'est à dire lorsque le champ électrique est trop faible pour induire la formation d'avalanches électroniques dans le gaz (Figure 15). Ainsi les électrons émis par la cathode traversent l'espace inter-diélectriques sans qu'il y ait amplification. Lorsque V_{gaz} augmente, le développement d'avalanches électroniques explique la croissance exponentielle du courant. L'importance de ce phénomène dépend fortement du coefficient d'émission secondaire, γ , de la surface. La détermination expérimentale de ce coefficient n'est pas chose aisée et les résultats de mesures dans le cas d'une cathode diélectrique sont rares dans la littérature. Ces mesures ne sont pas simples à mettre en œuvre notamment à cause de l'influence de la charge à la surface du diélectrique [40, 41]. En effet, le coefficient d'émission secondaire d'un diélectrique chargé négativement est plus important que celui d'un diélectrique non chargé [35]. Dans le cas d'une DTPA, lorsque l'anode devient cathode les électrons préalablement déposés à la surface du diélectrique par la décharge précédente et qui se trouvent dans les pièges peu profonds sont facilement extractibles de la surface ce qui permet d'augmenter γ entre deux décharges et lors de l'amorçage de la décharge.

En fait, c'est le cas jusqu'à ce que tous les électrons déposés pendant la décharge précédente soient neutralisés ou émis, ce qui correspond à l'instant où la tension V_{ds} est égale à 0. Comme on peut le voir sur la Figure 13, l'instant où la charge des diélectriques change de signe correspond au maximum de courant. Ceci permet d'expliquer le phénomène d'hystérésis observé sur la caractéristique courant de décharge en fonction de la tension gaz (Figure 16). De plus, il est intéressant de remarquer qu'en utilisant l'expression du courant théorique dû à un claquage de Townsend (Eq. 1) [22], il est possible de retrouver l'allure de la caractéristique expérimentale. Pour cela, il suffit de diminuer le coefficient d'émission secondaire γ au fur et à mesure que le courant augmente (ce qui est cohérent avec une diminution des charges de surface) puis de maintenir le coefficient γ à sa valeur minimale à partir du maximum du courant. Ceci est en adéquation avec les travaux réalisés C. Kamphan [35]. En effet, dans le modèle qu'elle a développé, il a été nécessaire d'introduire un coefficient γ fonction de la charge du diélectrique et variant de 0,5 à 0,01, afin de pouvoir reproduire au plus près le fonctionnement de la décharge observé expérimentalement.

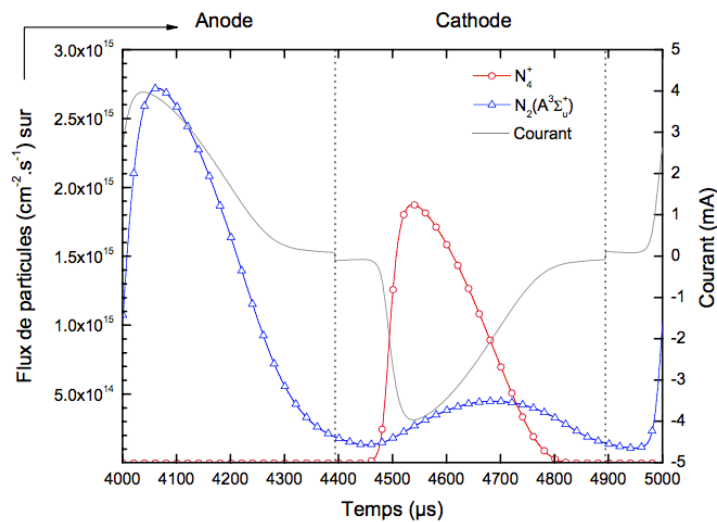


Figure 15: Courant de décharge, Flux de particules $N_2(A^3\Sigma_v^+)$ et d'ions N_4^+ sur la surface de l'un des diélectriques en fonction du temps (le diélectrique considéré est l'anode pendant la première demi-période, la cathode pendant la seconde) [35]

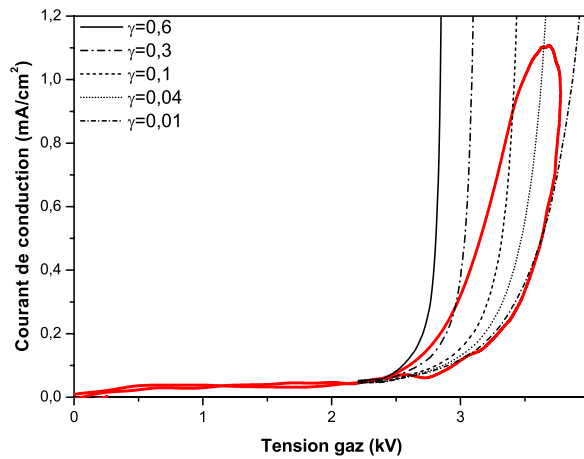


Figure 16: Mise en évidence de la variation du coefficient d'émission secondaire [42]

$$i(t) = i_0 \cdot \frac{e^{\alpha \cdot d}}{1 - \gamma \cdot (e^{\alpha \cdot d} - 1)}$$

$$\alpha(t) = p \cdot A \cdot e^{\frac{-B \cdot p \cdot d}{V_{\text{gaz}}(t)}}$$

Eq. 1

(2) Phénomènes en phase gaz

Un effet mémoire basé exclusivement sur l'émission secondaire à la cathode liée au bombardement de celle-ci par les états métastables $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ ne permet pas de comprendre toutes les observations réalisées en particulier en présence de gaz oxydant (O_2 , N_2O ou NO). En effet, les métastables $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ sont détruits efficacement par ces molécules et/ou leurs produits de dissociation. Ce qui est cohérent avec le fait que la décharge devient généralement filamentaire si on ajoute plus de 500 ppm d' O_2 , 1000 ppm de N_2O ou 40 ppm de NO [43-45]. Néanmoins, si on rajoute une faible proportion d'un de ces gaz oxydants, on observe un comportement très différent comme on peut le voir sur la Figure 17 dans le cas de O_2 :

- la décharge s'amorce pour une tension gaz plus faible,
- le saut de courant caractéristique de la création d'électrons germes entre deux décharges augmente de manière importante,

De plus, cela se traduit également par une modification du domaine de fonctionnement de la DTPA avec une augmentation de stabilité en fréquence lors de l'ajout d'un gaz oxydant en faible concentration [38].

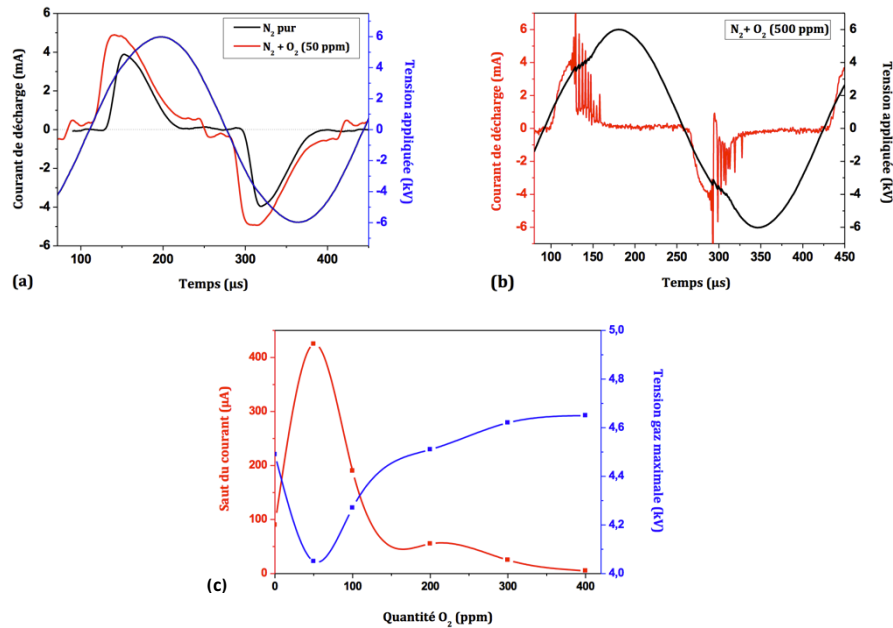


Figure 17: Effet de l'ajout de O₂ en faible quantité ($f=3$ kHz, $V_a=12$ kV_{CC}) : a) Comparaison N₂ « pur » et N₂ + 50 ppm O₂, b) N₂ + 500 ppm O₂, c) Evolution du saut de courant entre deux décharges et du maximum de la tension gaz en fonction du taux de O₂ [38]

Afin d'avoir un meilleur aperçu des transferts énergétiques en phase gaz, nous avons entrepris (principalement dans le cadre de la thèse de Mohamed Chérif Bouzidi) des études de la décharge par spectroscopie d'émission optiques dans différents mélanges (N₂/O₂, N₂/N₂O et N₂/NO). Un spectre typique de la décharge en azote « pur » est représenté sur la Figure 18. Outre le second système positif de l'azote, la décharge émet le système NO γ , la bande O(¹S)N₂ (notée O-(N₂)^{*} sur la figure), le système Herman Infra Rouge de l'azote (HIR), et dans une moindre mesure le premier système positif de l'azote. Le suivi des évolutions temporelles de ces émissions permet de distinguer les émissions dues à une excitation électronique (dominantes pendant la décharge) de celles dues à une excitation impliquant les espèces métastables, et en particulier les métastables N₂(A³ Σ_u^+) (dominantes entre deux décharges). La Figure 19 illustre ce point dans le cas d'une décharge dans l'azote « pur ». Elle représente l'évolution temporelle des systèmes N₂ second positif (bande (0,0) à 337 nm), N₂-HIR (bande (1,0) à 751 nm) et NO γ (bande (0,2) à 249 nm) dans le cas d'un courant carré généré par une alimentation en tension triangle. Les différentes émissions sont normalisées par rapport à leur maximum. Comme on peut le voir, le système N₂ second positif (SPS) suit parfaitement l'allure du courant de décharge : cela montre que ce système est principalement créé par impact électronique. Lorsque la décharge est allumée ($465\mu s < t < 730\mu s$), les émissions liées au N₂-HIR et NO γ augmentent quant à elles moins rapidement que le courant. De même, après l'extinction de la décharge ($t = 730\mu s$), ces deux émissions décroissent moins rapidement que le courant.

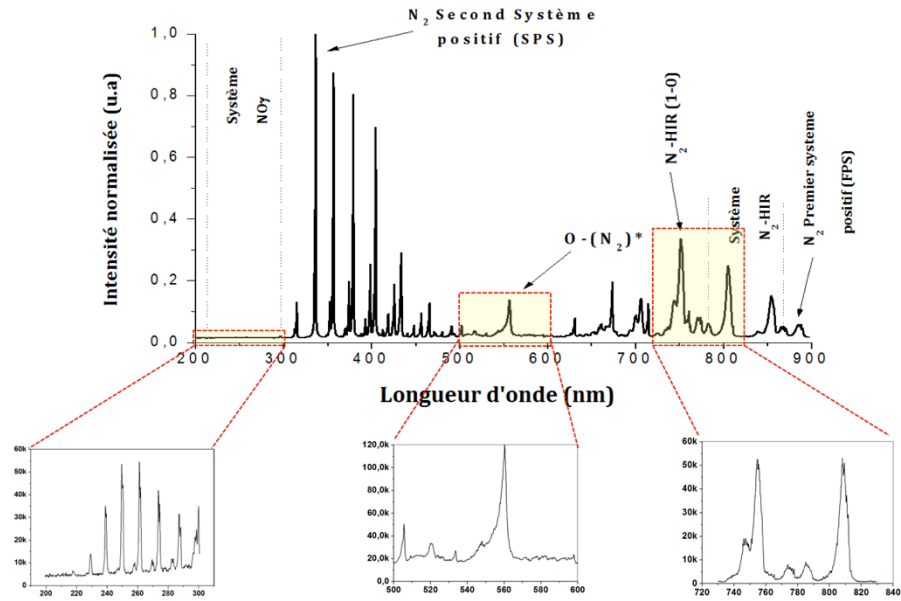


Figure 18: Spectre global d'une DTPA dans l'azote avec la mise en évidence des principaux systèmes présents

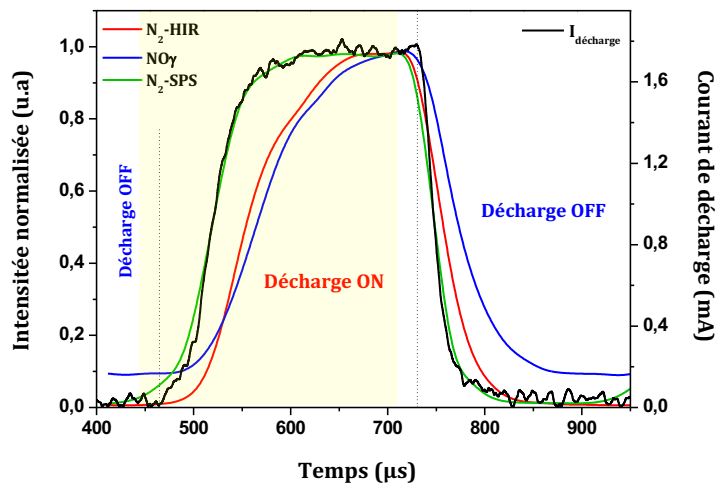


Figure 19: Evolution temporelle du courant de décharge généré par une alimentation en tension triangulaire ($V=15kVcc$, $f=1kHz$) et des émissions N_2 -SPS, N_2 -HIR, $NO\gamma$

Généralement, dans le cas d'une DBD « homogène » on considère que la décharge est identique en tout point de l'électrode. On a donc souvent l'habitude d'utiliser des mesures intégrées du courant et de la lumière émise. Cette hypothèse simplificatrice peut être relativement juste lorsque l'on travaille sans flux de gaz ou à minima dans un gaz « pur ». Cependant, en présence d'un flux de gaz longitudinal dans la décharge et d'un mélange de gaz, cette hypothèse n'est plus forcément appropriée. Par exemple, l'adjonction de 30 ppm de NO dans le gaz fait apparaître de manière flagrante le fait que

la décharge présente des caractéristiques différentes en fonction du temps de résidence du gaz et donc en fonction de la position le long du flux de gaz.

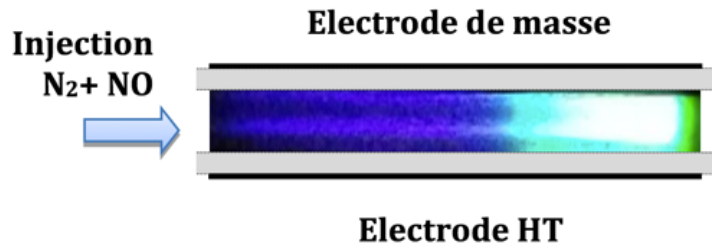


Figure 20: Photographie de la décharge dans le cas d'un mélange gazeux N_2/NO (30ppm) ($f=2$ kHz, $V_a=12$ kV_{CCr}) [38]

En entrée du gaz, la décharge est assez peu lumineuse et de couleur violette alors qu'en sortie elle est plus lumineuse et de couleur verte (Figure 20). Spécifions bien ici que la décharge est de type Townsend sur toute la zone des électrodes : aucun filament n'est détecté électriquement ou optiquement. C'est pourquoi dans le cadre de la thèse de Mohamed Chérif Bouzidi, nous avons mis en place une électrode de masse fractionnée afin de mesurer les caractéristiques électriques locales de la décharge, et en fonction de la position depuis l'entrée du gaz (Figure 21). Ces mesures ont été couplées à de l'imagerie résolue temporellement en utilisant des filtres interférentiels positionnés devant l'objectif photographique afin de suivre l'évolution spatio-temporelle des émissions optiques mises en évidence précédemment : N_2 -HIR, $NO\gamma$ et $O(^1S)N_2$ (Figure 21). La Figure 22 présente un exemple des mesures électriques et optiques résolues spatialement et temporellement obtenues en utilisant le système de la Figure 21. Les chiffres 1 à 8 indiqués sur les différentes émissions correspondent aux huit zones de mesure du courant depuis l'entrée de la décharge (1) jusqu'à la sortie (8).

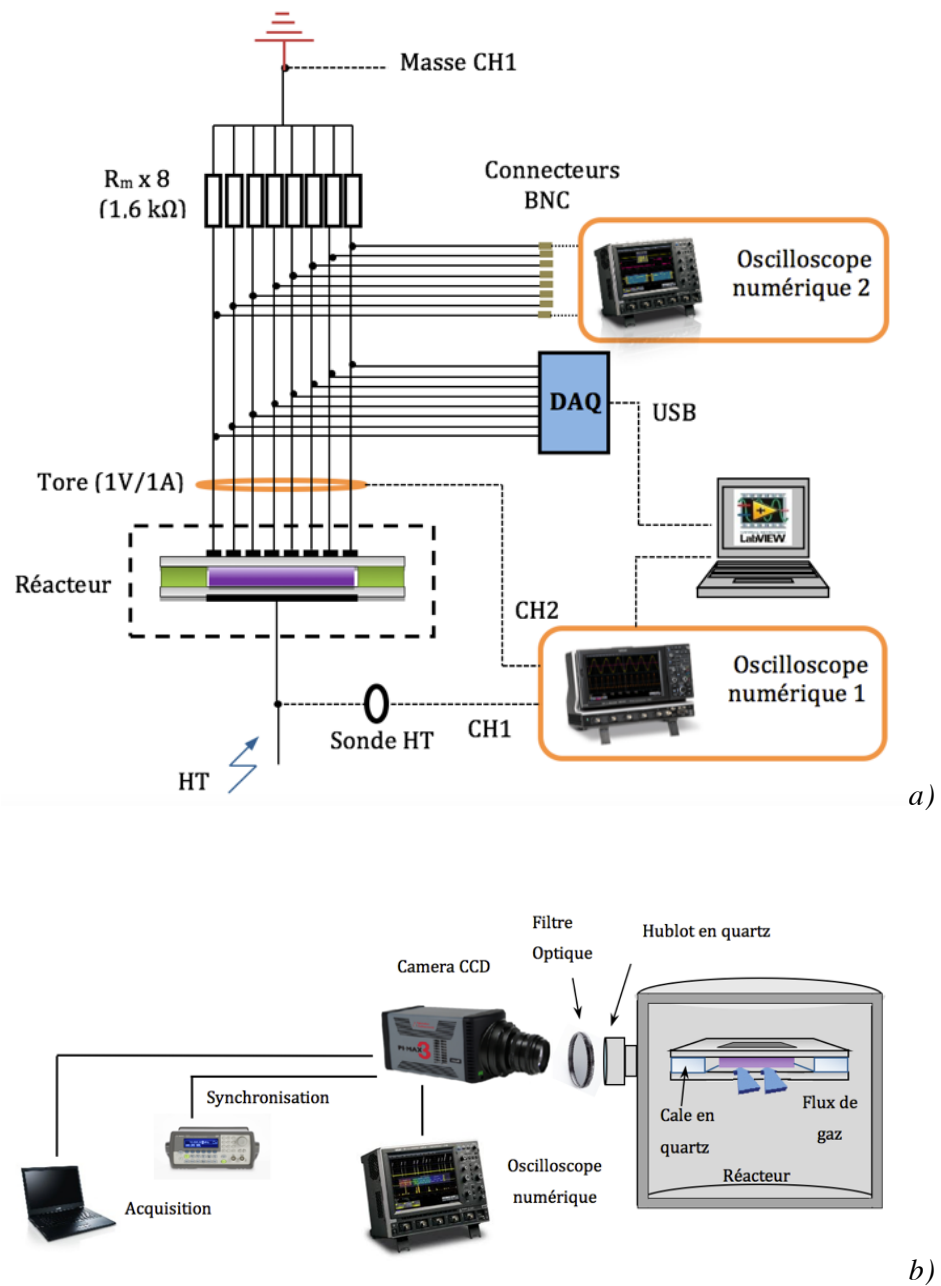


Figure 21: a) Schéma global du système d'acquisition des 8 courants simultanés et b) Dispositif expérimental utilisé pour l'imagerie rapide

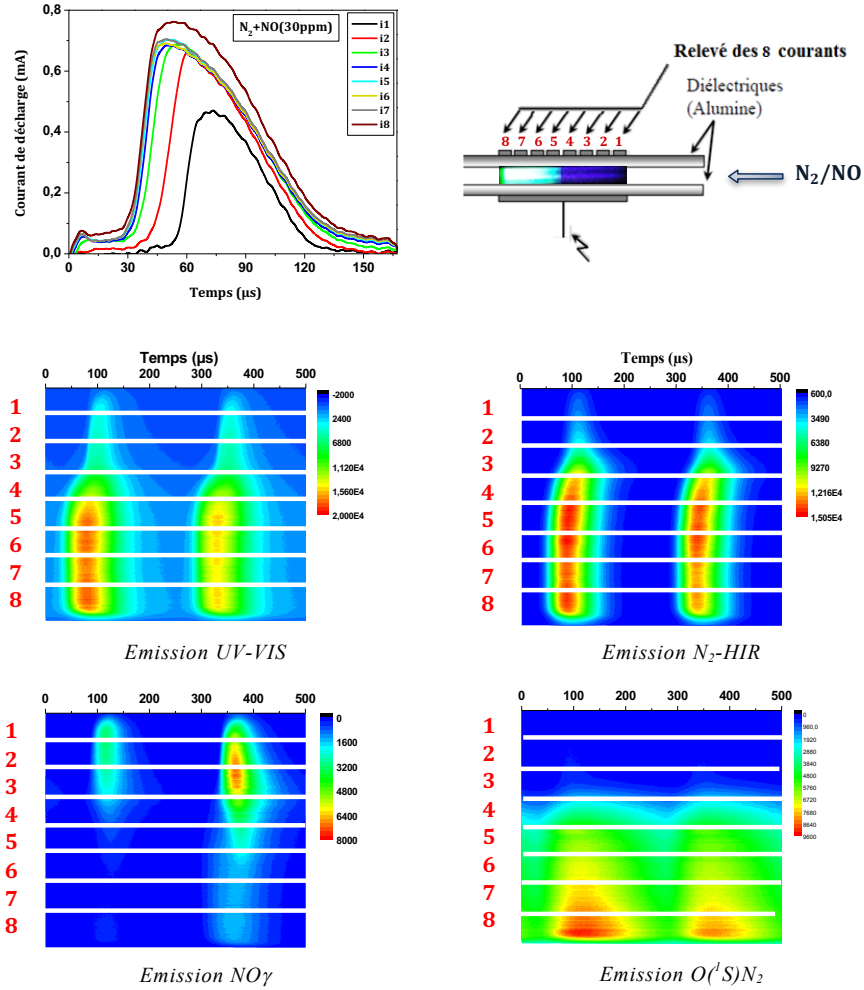


Figure 22: Exemple de mesures électriques et optiques résolues spatialement et temporellement dans un mélange $N_2 + 30$ ppm de NO

Je ne détaillerai pas dans cette partie l'ensemble des résultats de ces études mais je présenterai simplement la conclusion des résultats obtenus dans des mélanges N_2-O_2 et N_2-NO . Le lecteur souhaitant plus de détails pourra se reporter à la thèse de Mohamed Cherif Bouzidi [38]. La Figure 23 présente l'évolution corrélée du saut de courant et des densités relatives de $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, $NO(X)$ et $O(^3P)$ déterminées à partir des mesures optiques entre deux décharges (donc en l'absence d'excitation électronique) à partir des relations (Eq. 2 à 4).

$$\left[N_2(A^3\Sigma_u^+) \right] \propto \sqrt{I_{HIR}} \quad \text{Eq. 2}$$

$$\left[NO(X) \right] \propto \frac{I_{NO\gamma}}{\left[N_2(A^3\Sigma_u^+) \right]} \quad \text{Eq. 3}$$

$$\left[O(^3P) \right] \propto \frac{I_{ON_2^*}}{\left[N_2(A^3\Sigma_u^+) \right]} \quad \text{Eq. 4}$$

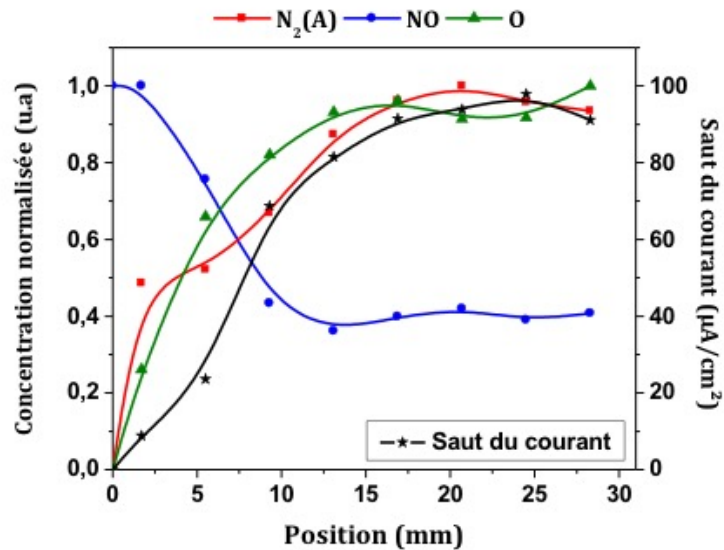


Figure 23: Corrélation entre le saut de courant entre deux décharges et les densités relatives de $N_2(A)$, $NO(X)$ et $O(^3P)$ déduites des mesures spectroscopiques entre deux décharges dans un mélange $N_2/NO(30ppm)$ ($f=2kHz$, $V=13kV_{cc}$)

Les concentrations des métastables $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ et de l'oxygène atomique sont minimales en entrée et maximales en sortie de la décharge. A l'inverse, la concentration de NO décroît depuis l'entrée de la décharge, pour saturer à partir de 1 cm. Cette saturation montre qu'il y a un équilibre entre la consommation de NO par les espèces de la décharge et un phénomène de production de NO en deuxième partie de décharge. Par ailleurs, la concentration de métastables est d'autant plus élevée que la concentration de NO est faible, ce qui est en accord avec le fort taux de quenching de $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ par NO [46]. Enfin, le saut de courant est maximal quand les concentrations de métastables et d'oxygène atomique sont maximales.

La Figure 24 illustre le résultat obtenu dans le cas de l'ajout de 50 ppm de O_2 dans la décharge. A la différence de ce qui était observé dans le cas de l'ajout de 30 ppm de NO (Figure 23), les concentrations relatives de métastables et de NO évoluent peu en fonction de la position dans la décharge, et seule l'évolution de l'oxygène atomique suit l'augmentation du saut du courant.

Ces mesures permettent d'améliorer la compréhension des phénomènes de production d'électrons germes entre deux décharges et mettent en évidence l'intérêt d'avoir une résolution spatiale pour les mesures électriques et optiques. Une observation claire est que l'ajout de faibles quantités de gaz oxydants (par exemple 30 ppm de NO ou 50 ppm de O_2) conduit à une forte augmentation de la production d'électrons germes en sortie de décharge. L'analyse couplée de la valeur du saut de courant en fonction de la position dans la décharge et des concentrations relatives de métastables $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, de $NO(X)$ et de $O(^3P)$ semble de plus indiquer que la création d'électrons germes est d'autant plus élevée que la concentration d'oxygène atomique est forte. De même, ces mesures montrent clairement la nécessité de la présence

de métastables de N_2 , la décharge transitant vers la décharge filamentaire si le quenching de $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ par les espèces oxydantes devient trop fort.

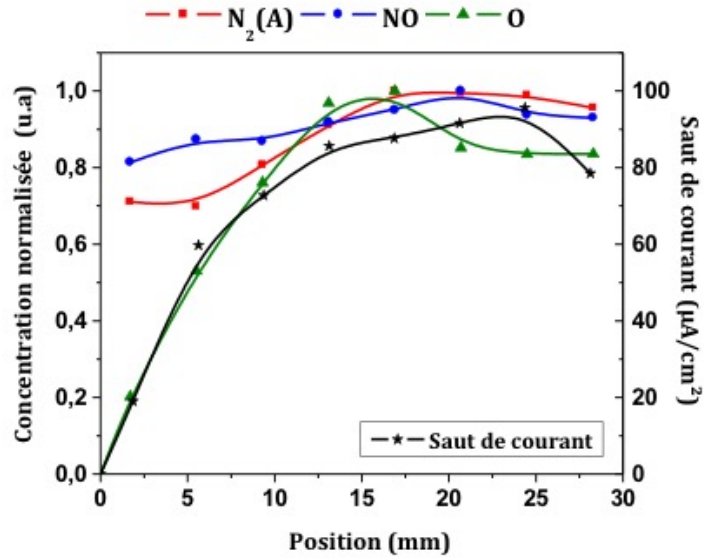
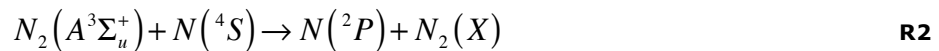


Figure 24: Corrélation entre le saut de courant entre deux décharges et les densités relatives de $N_2(A)$, $NO(X)$ et $O(^3P)$ déduites des mesures spectroscopiques entre deux décharges dans un mélange N_2/O_2 (50ppm) ($f=2kHz$, $V_a=13kV_{CC}$)

Une analyse des articles de cinétique chimique dans des mélanges N_2/O_2 [46-48] révèle que peu de mécanismes peuvent expliquer nos observations. Néanmoins, l'ionisation associative de l'azote excité $N(^2P)$ avec l'oxygène atomique $O(^3P)$ pourrait intervenir, l'azote excité $N(^2P)$ étant créé par collision d'un atome d'azote dans son état fondamental avec un métastable $N_2(A)$ (R1 et R2).



Ce mécanisme suppose la concomitance d'une forte concentration d'oxygène atomique et de métastables $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, mais également d'azote atomique dans son état fondamental. Or Et-Touhami Es-Sebbar a réalisé pendant sa thèse des mesures par Fluorescence Induite par Laser pour déterminer la concentration d'azote atomique $N(^4S)$ dans une DTPA en azote pur mais également en présence de faible concentration de O_2 [49]. L'accord entre l'augmentation du saut de courant et les concentrations relatives de $O(^3P)$ et $N(^4S)$ est tout à fait remarquable. Ainsi, le mécanisme d'ionisation associative entre l'azote atomique excité par $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ et l'oxygène atomique pourrait être le mécanisme à l'origine de l'augmentation de l'effet mémoire d'une décharge à la suivante quand de faibles concentrations de gaz oxydants sont ajoutés à l'azote. Ces mesures de densités absolues de $N(^4S)$ nécessitent d'être renouvelées pour d'autres taux et d'autres types de gaz oxydant. Ces travaux sont en cours dans le cadre de la thèse de Xi Lin encadrée par Simon Dap.

(3) Phénomènes de désorption aux parois

Initialement les phénomènes de désorption spontanée aux parois ont été considérés par Yu. B. Golugovskii *et al.* comme le phénomène à l'origine de la source d'électrons germes entre deux décharges [50]. Bien que l'ajout de ce phénomène permette d'obtenir des résultats de simulation en bonne adéquation avec les relevés expérimentaux, cela n'était pas cohérent avec la déstabilisation de la décharge lors du quenching des métastables $N_2(A^3\Sigma_u^+)$. Ce phénomène a fini par être considéré comme de faible importance dans le cas de ces décharges [43]. Cependant des travaux réalisés ont permis de reconsidérer cette hypothèse. En effet, les deux mécanismes présentés précédemment (émission secondaire liée aux métastables $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ ionisation associative de $N(^2P)$ et $O(^3P)$) permettent d'expliquer les observations réalisées en mélange N_2 « pur » ou N_2 + gaz oxydant. Mais cela ne permet pas d'expliquer pourquoi il est possible d'obtenir une DTPA en l'absence de métastables $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, comme c'est par exemple possible dans l'air [51] ou dans l'azote « pur » à très basse-fréquence (quelques dizaines de Hz) [29].

Les travaux réalisés récemment dans l'équipe ont permis de mettre en évidence qu'il est possible d'obtenir une DTPA dans l'azote « pur » à très basse fréquence même lorsque le temps entre deux décharges successives est supérieur ou égal au temps de résidence du gaz. De plus, même dans ces conditions, il y a un effet mémoire d'une décharge à la suivante puisque la première décharge est toujours filamentaire (Figure 25-a). Enfin, nous avons mis en évidence qu'il existe une relation entre la valeur maximale de la pente de la tension appliquée permettant d'obtenir une décharge homogène et le temps OFF entre deux décharges successives (Figure 25-b).

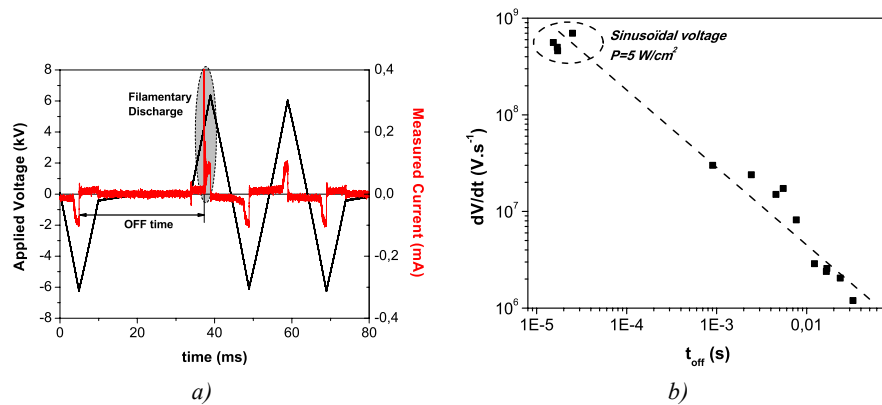


Figure 25: a) Oscillogramme tension courant dans le cas d'une décharge dans N_2 alimentée par une salve de tension triangulaire ($f=50$ Hz, $V_a=12$ kV_{CC}), b) Valeur maximale du dV/dt permettant d'obtenir une décharge homogène en fonction du temps OFF entre deux décharges successives

Ces observations indiquent qu'il existe un mécanisme indépendant du gaz à l'origine de la création d'électrons germes. A ce jour, l'hypothèse qui semble la plus probable est que ces électrons soient créés par désorption spontanée à la cathode. Le nombre d'électrons produits devant être très faible, l'ensemencement du gaz l'est également. Ceci explique que dans l'air il n'est pas

possible d'obtenir une décharge homogène qu'à faible fréquence (et donc faible dV/dt) puisque dans ce cas les mécanismes discutés précédemment sont inopérants.

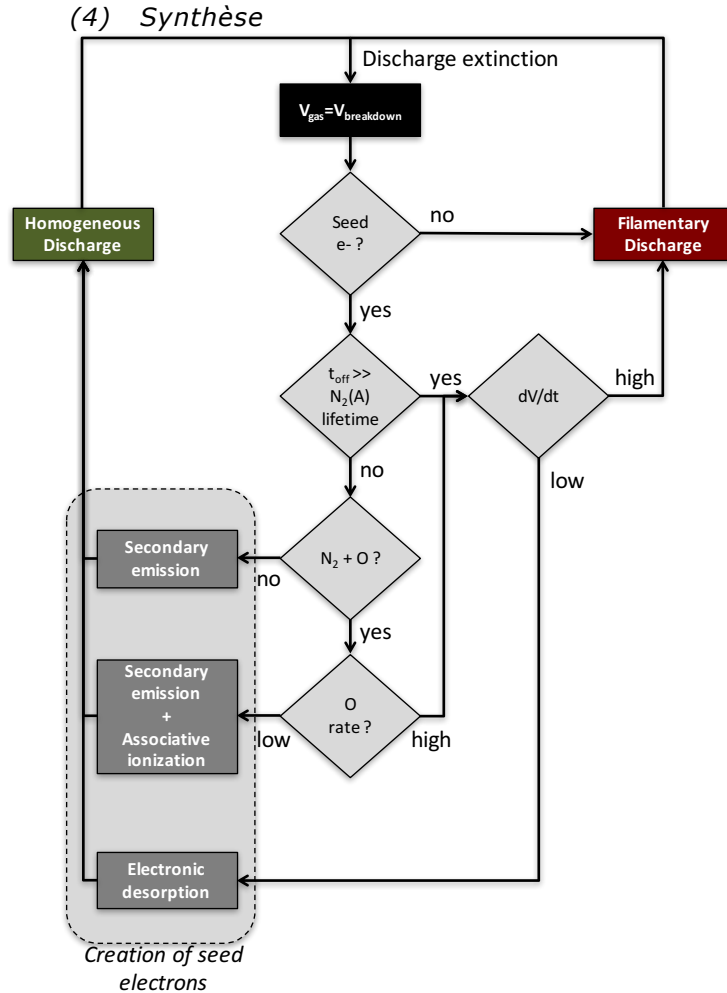


Figure 26: Schéma global des mécanismes à l'origine de la création d'un effet mémoire dans le cas d'une DTPA

L'ensemble des travaux menés ces dernières années dans le cadre de la thèse de Mohamed Cherif Bouzidi et de plusieurs stages de master ont permis d'améliorer de manière significative la compréhension de l'effet mémoire dans le cas d'une Décharge de Townsend à la Pression Atmosphérique (DTPA). Il est indéniable que les métastables $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ jouent un rôle important dans l'obtention d'un effet mémoire. Cependant, il est aujourd'hui clair que d'autres mécanismes interviennent. A ce jour, l'hypothèse la plus probable est que trois mécanismes principaux sont à l'origine de l'effet mémoire dans une DTPA :

- l'émission secondaire à la cathode par bombardement de celle-ci par des métastables $N_2(A^3\Sigma_u^+)$,
- l'ionisation associative de $N(^2P)$ et $O(^3P)$,
- la désorption électronique spontanée.

L'association de ces trois mécanismes permet d'avoir un schéma global de création de l'effet mémoire compatible avec l'ensemble des observations expérimentales faites à ce jour dans le cas d'une DTPA (Figure 26). Bien que tout cela semble très cohérent, il convient évidemment de valider et de définir l'importance relative des différents mécanismes en fonction des conditions expérimentales. Ce point fait partie de la thèse de Clémence Tyl qui a démarré en octobre 2016 et sur laquelle je reviendrai dans la partie projet.

d) Transition homogène /filamentaire

L'obtention d'une DTPA est limitée à un domaine de fonctionnement amplitude de la tension appliquée en fonction de la fréquence d'excitation. Ce domaine dépend des conditions expérimentales (gap et composition du mélange gazeux, matériaux diélectriques utilisés, forme de la tension appliquée, ...). La Figure 27 présente un exemple de domaine de fonctionnement obtenu dans N₂ avec un gap gazeux de 1 mm et flux de gaz de 1 slm pour une surface de décharge de 3x3 cm².

Lors de la transition entre le régime homogène et le régime filamentaire, on observe sur la mesure du courant électrique des impulsions de courte durée caractéristiques d'une décharge filamentaire ou en tout cas d'une déstabilisation de la décharge homogène. Ces déstabilisations peuvent apparaître dès l'amorçage de la décharge (Figure 8) ce qui correspond au cas d'une décharge filamentaire « classique », elles peuvent également apparaître après le maximum du courant (Figure 28-a) ou lors de la montée de celui-ci (Figure 28-b).

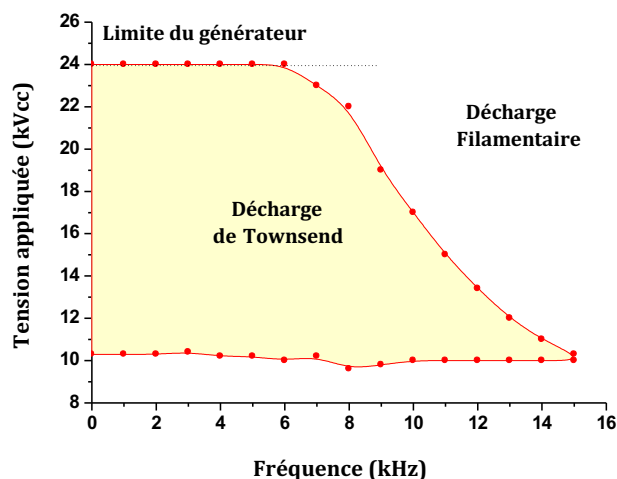


Figure 27: Exemple de domaine de fonctionnement d'une DTPA dans N₂ dans le cas d'une alimentation en tension sinusoïdale (gap = 1 mm, 1 slm) [38]

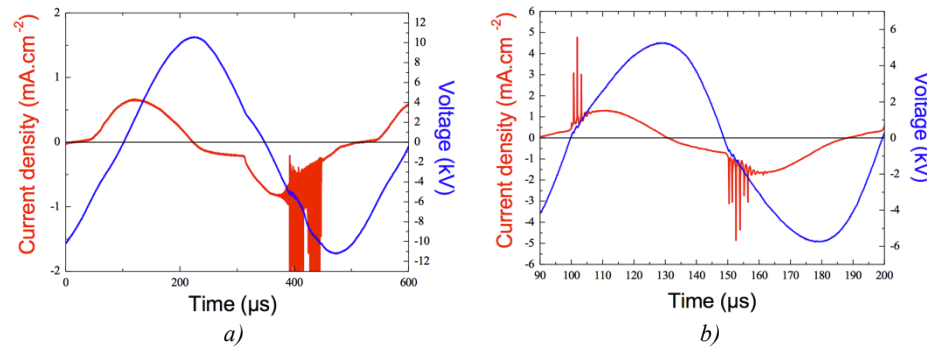


Figure 28: Oscillogrammes du courant et de la tension illustrant deux des trois types de déstabilisation de la DTPA dans N_2 : a) déstabilisation après le maximum de courant, b) déstabilisation lors de l'amorçage de la décharge au départ sous forme d'oscillations [52]

Le premier type de déstabilisation (Figure 8) est le plus simple à expliquer puisque cela correspond au cas où la décharge est filamentaire et initiée par un mécanisme de claquage de type streamer. Ce phénomène apparaît lorsqu'il n'y a pas un effet mémoire suffisant pour ensemercer le gaz en électrons germes et permettre l'obtention d'un claquage de type Townsend. Dans l'azote, cela peut être lorsque la quantité d'impuretés (ou de gaz réactifs) est trop élevée pour conserver une concentration de métastables $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ suffisamment élevée d'une décharge à la suivante. Dans les différents mélanges de gaz étudiés, ce phénomène apparaît également lorsque les conditions d'excitation électrique (fréquence, amplitude ou forme de la tension appliquée) sont assez fortement éloignées des conditions compatibles avec une DTPA.

Le second type de déstabilisation (Figure 28-a) est caractérisé par des micro-décharges qui se développent après le maximum de courant. Une étude électrique de ce phénomène permet de se rendre compte que la déstabilisation intervient au moment où la tension appliquée sur le diélectrique change de signe (Figure 13). Nous avons vu précédemment, que la neutralisation progressive de la charge du diélectrique recouvrant la cathode durant la croissance du courant entraîne une diminution du coefficient secondaire γ , jusqu'à ce que celui-ci devienne égal au coefficient d'émission secondaire intrinsèque du matériau lorsque tous les électrons piégés lors de la précédente alternance ont été arrachés ou neutralisés. Comme durant cette phase la tension sur le gaz est quasiment constante, le courant de décharge est imposé par le circuit extérieur par la relation $I_d(t) = C_{ds} \cdot dV_d/dt$ [36]. Ainsi, pour assurer la continuité du courant, la diminution du coefficient d'émission secondaire γ pendant la décharge doit être compensée par une augmentation de l'ionisation dans le gaz, et donc une augmentation de α (et donc du champ appliqué sur le gaz) pour respecter la condition d'auto-entretien. Si le courant demandé est trop élevé alors l'augmentation de l'ionisation peut conduire à un facteur de multiplication dans le gaz susceptible de permettre la formation de streamers. L'évolution des coefficients α et γ permet également d'expli-

quer l'hystérésis visible sur la caractéristique courant de décharge en fonction de la tension gaz (Figure 16). En effet, on remarque que pour une même valeur de courant, la tension gaz est plus faible lors de l'amorçage de la décharge que lors de son extinction.

Le dernier type de déstabilisation a été mis en évidence durant ma thèse et fait le lien entre la physique de la décharge et l'étude du couplage générateur – décharge. Dans ce cas, le claquage est de type Townsend puis on observe des oscillations amorties durant la croissance du courant (Figure 28-b). Ces oscillations qui peuvent ensuite donner naissance à des micro-décharges ont des durées trop longues pour être dues au développement de streamer. L'étude réalisée durant ma thèse a permis de mettre en évidence que ces oscillations qui n'apparaissent qu'à haute fréquence sont liées au caractère non linéaire de la DBD. En effet, lors de l'amorçage de la décharge, la charge vue par l'alimentation varie de l'association série des capacités C_{ds} et C_g à uniquement la capacité C_g lorsque la décharge est amorcée car la tension gaz est quasiment constante. Si cette variation est trop rapide et/ou trop importante, cela peut exciter les éléments parasites (inductifs et capacitifs) de l'alimentation et entraîner l'apparitions d'oscillations qui pourront conduire ensuite à la formation de micro-décharges. Ce point a été vérifié en simulation à l'aide d'un modèle électrique macroscopique de la décharge couplé à un modèle de l'alimentation tenant compte des éléments parasites [53].

2. Etude du couplage entre l'alimentation, les diélectriques et une Décharge à Barrière Diélectrique homogène

L'étude du couplage au sens large entre l'alimentation électrique, les diélectriques et la décharge en elle-même fait partie de mes sujets d'étude depuis le début de ma thèse. De plus, c'est sur cette thématique que j'ai encadré ou co-encadré les thèses de Mohamed Cherif Bouzidi [38], Xavier Bonnin [54] et plusieurs stagiaires de Master.

Cette thématique peut être séparée en deux parties complémentaires : modélisation macroscopique de la décharge et optimisation du transfert de puissance.

a) Modélisation macroscopique de la décharge

J'ai commencé à travailler à la modélisation macroscopique d'une décharge électrique durant mon stage de DEA avant de poursuivre cette étude en thèse sous la direction de F. Massines et J-P Cambronne. L'objectif initial était de réaliser un modèle de type circuit (donc 0D) permettant de décrire correctement le comportement électrique de la décharge. Ceci afin de mettre en évidence les mécanismes physiques principaux et également d'avoir un outil facile à coupler avec un modèle d'alimentation électrique pour étudier l'optimisation du transfert de puissance. Plus tard, sur la base de ces travaux j'ai cherché à réaliser un modèle permettant de prendre en compte un comportement non homogène de la décharge au sens strict du terme.

(1) Modèle circuit

La Figure 29 présente le schéma électrique global du modèle développé durant ma thèse [55]. Il se comporte de trois parties :

- **le modèle de l'alimentation** : tenant compte des éléments parasites du circuit haute-tension et du transformateur grâce à un modèle de celui-ci présentant une large validité fréquentielle (jusqu'au MHz). C'est la prise en compte de ces éléments parasites qui a permis de reproduire et donc de comprendre la déstabilisation de la décharge observée lors de la montée du courant et discutée précédemment (Figure 28-c).
- **le modèle de la décharge** : composé de deux capacités C_{ds} et C_g pour modéliser les barrières diélectriques et le gaz dans son état isolant, de deux diodes zener montées tête-bêche pour modéliser le claquage de type Townsend et enfin d'un circuit RC parallèle pour modéliser le stockage d'espèces énergétiques d'une décharge à la suivante. Le choix des diodes zener a été réalisé car le phénomène d'avalanche dans les diodes zener polarisées en inverse est très similaire au mécanisme de claquage dans un gaz.
- **le circuit de commande du modèle de la décharge** : permettant d'avoir un modèle auto-adaptatif valide sur toute la plage de variation des paramètres d'excitation électrique. Les lois de variation des différents éléments ont été déterminées à partir d'essais expérimentaux.

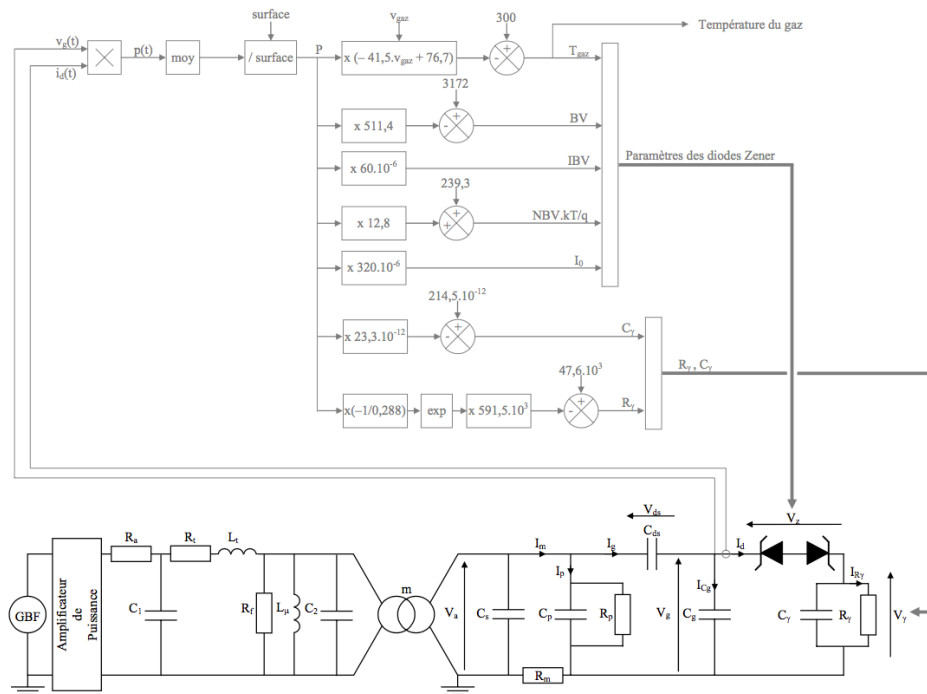


Figure 29: Modèle complet de la DTPA et de son alimentation

Ce modèle électrique de la DTPA permet d'avoir une vision macroscopique de la décharge. Il a ainsi permis de mettre en évidence l'importance :

- de la variation de l'émission secondaire durant la décharge,
- du rôle de l'effet mémoire d'une décharge à la suivante,
- de l'élévation de la température du gaz (déterminée par un thermocouple et par des mesures de température rotationnelle).

J'ai ainsi mis au point un modèle qui décrit le comportement électrique de la décharge sur toute sa plage de fonctionnement avec une très bonne adéquation et des temps de calcul très courts (Figure 30).

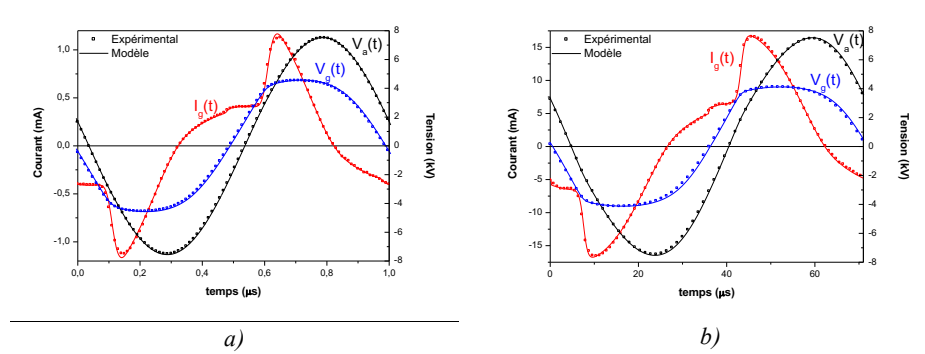


Figure 30: Comparaison des résultats expérimentaux et des simulations de la tension appliquée, $V_a(t)$, de la tension gaz, $V_g(t)$, et du courant circulant dans le gaz, $I_g(t)$: (a) $f=1$ kHz, $V_a=15$ kV_{cc}, (b) $f=14$ kHz, $V_a=15$ kV_{cc}

Cette approche de type circuit a également été appliquée dans le cas d'une DBD dans l'hélium avec I. Enache [56]. Dans ce cas le régime de fonctionnement est différent puisqu'il s'agit d'une décharge lumineuse et non de Townsend. Il faut donc tenir compte de la formation de la chute cathodique lors de la croissance du courant. Ceci a été réalisé en intégrant le courant de décharge et en venant soustraire la tension aux bornes du circuit RC de la tension de claquage des diodes Zener. Comme on peut le voir sur la Figure 32, les résultats de simulation sont en accord avec les résultats expérimentaux.

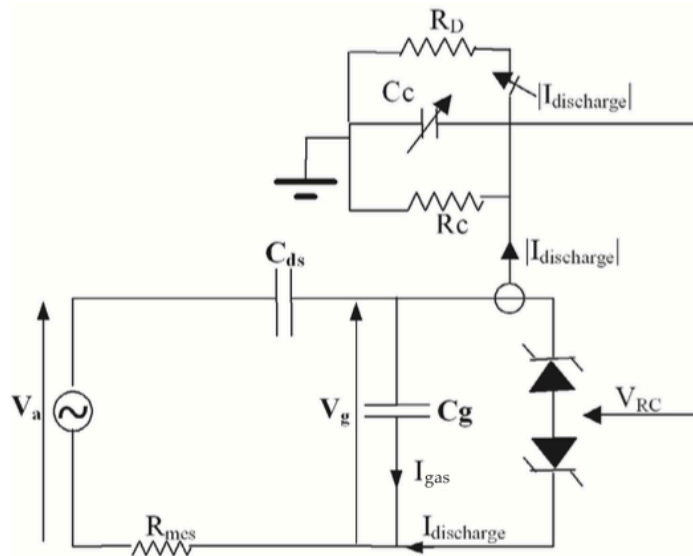


Figure 31: Modèle électrique de type circuit d'une DLPA dans l'hélium [56]

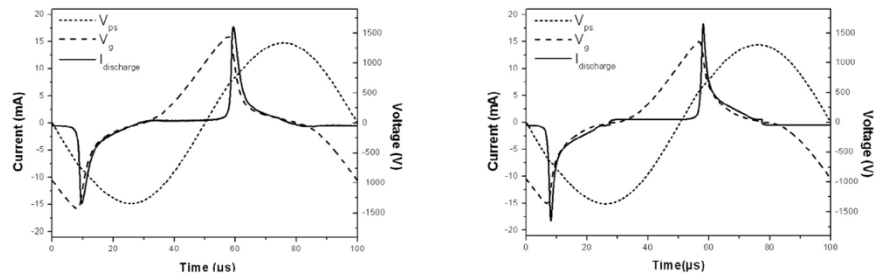


Figure 32: Comparaison des résultats expérimentaux (gauche) et des simulations (droite) pour une DLPA dans l'hélium ($f=10$ kHz, $V_a= 2,7$ kV_{CC}) [56]

(2) Modèle 2D / 1D

Le modèle de type circuit présenté précédemment permet d'avoir une vision macroscopique d'une décharge homogène. Néanmoins, dans de nombreux cas, la décharge n'est pas parfaitement homogène et peut présenter des variations spatiales de son comportement. C'est par exemple le cas :

- lors de la déstabilisation de la décharge en régime filamentaire,
- en présence d'un flux de gaz (Figure 22),
- ou encore si le ou les diélectriques présentent des variations locales de leurs propriétés (permittivité, résistivité, épaisseur, etc.).

Dans tous ces cas de figure, un modèle de type circuit 0D ne permettra pas de prendre en compte ces variations et le passage à un modèle fluide 2D, même s'il permet d'avoir plus d'informations sur la décharge (densités et flux des différentes espèces, champ électrique, etc.), ne permet pas de répondre à toutes les questions. En effet, à ma connaissance la coexistence des régimes homogènes et filamentaires n'a jamais été modélisée et la prise en compte des diélectriques et de l'alimentation électrique est souvent très simplifiée. De plus, la complexité du modèle et son temps de calcul sont évidemment beaucoup plus importants.

Il existe donc un certain nombre de problèmes pour lesquels un modèle macroscopique de la décharge peut présenter un intérêt et peut être complémentaire des modèles fluides qui vont mieux décrire la physique de la décharge. Ainsi, si on souhaite garder cette approche de type circuit, on peut mettre en parallèle différentes cellules élémentaires de décharges afin de prendre en compte l'hétérogénéité spatiale de la décharge [57]. Cette solution permet de conserver la facilité d'utilisation d'un logiciel de simulation de circuits de type Spice mais l'étape de discrétisation peut s'avérer délicate et il faut gérer le couplage entre les différentes cellules élémentaires, ce qui peut complexifier grandement le problème. La solution que j'ai mise en œuvre consiste à modéliser en 2D (plan infini ou axisymétrique) l'ensemble de la cellule de décharge (diélectriques et gaz) en utilisant le logiciel COMSOL®. Chaque domaine est caractérisé par sa permittivité relative et sa conductivité électrique. Le module AC/DC permet ainsi de calculer l'évolution temporelle du potentiel électrique et de la densité de courant dans les différents domaines. La particularité de cette approche vient du traitement de la décharge qui est modélisée en couplant un jeu d'équations permettant de calculer localement

le courant de décharge en fonction du champ électrique. Ce courant de décharge est ensuite imposé à la frontière entre les diélectriques et le gaz. Il s'agit donc de la même approche que celle réalisée sur le modèle circuit 0D mais dans un modèle 2D. La distribution des cellules de décharge élémentaires étant gérée de cette manière par COMSOL®.

La densité de courant de décharge est calculée à partir de l'équation 5 à partir du champ électrique appliqué sur le gaz $E_{gas}(x,t)$ et du champ de claquage $E_{breakdown}$ issu de la courbe de Paschen. Cette équation permet de simuler la caractéristique I(V) exponentielle typique d'un claquage de Townsend. Le terme $k_3 \cdot \alpha(x,t)$ permet de rendre compte de la formation d'une chute cathodique et donc de simuler l'apparition d'une décharge lumineuse. Pour cela la variable $\alpha(x,t)$ est calculée à partir de l'équation aux dérivées partielles 6 dont le terme source est la densité de courant locale. Ainsi, lorsque la densité de courant locale augmente, cela entraîne une diminution du champ de claquage du gaz et donc une diminution de la tension localement appliquée sur le gaz. Les constantes k_1 , k_2 , k_3 et k_4 sont des variables d'ajustement du modèle.

$$j_{discharge}(x,t) = \pm k_1 \exp\left\{k_2 \left[E_{gas}(x,t) - (E_{breakdown} - k_3 \alpha(x,t)) \right]\right\} \quad \text{Eq. 5}$$

$$\left| j_{discharge}(x,t) \right| = k_4 \frac{\partial \alpha(x,t)}{\partial t} + \alpha(x,t) \quad \text{Eq. 6}$$

J'ai utilisé cette approche lors de deux projets. Dans le cadre du projet ADEME SiNPA, cela a permis de comprendre pourquoi la présence d'un wafer de silicium entraîne la présence de micro-décharges de durée anormalement longue et comment éviter leur apparition en rajoutant un ballast résistif dans le circuit d'alimentation HT. J'ai également utilisé cette approche dans le cadre du projet DBDBD afin de comprendre l'origine de la structuration de la décharge en présence d'un substrat de bois. En effet, comme on peut le voir sur la Figure 38, l'intensité lumineuse de la décharge varie en fonction des cernes du bois et de l'essence de bois utilisée.



Figure 33: Structuration de la DLPA dans l'hélium en présence d'un substrat de bois : a) érable à sucre, b) et c) pin Douglas

Par rapport aux matériaux classiquement utilisés (polymères, céramiques, wafer de silicium, etc.) le bois est un matériau complexe. Les travaux réalisés ont par exemple montré que le bois dégage énormément et que cela influence fortement la décharge [58, 59]. De plus, en fonction des cernes du bois ses propriétés ne sont pas les mêmes. Le bois de printemps (cernes claires) est un bois tendre alors que le bois d'été (cernes foncées) est un bois plus dense. Des mesures de permittivité relative et de résistivité ont été réalisées sur les différentes cernes du bois [60]. Le Tableau 4 récapitule les valeurs obtenues. Il apparaît ainsi clairement des différences entre les différents cernes du bois.

| | Bois d'été (cernes foncées) | Bois de printemps (cernes claires) |
|-----------------------|------------------------------------|---------------------------------------|
| Permittivité relative | 5,3 | 2,4 |
| Résistivité | $8,5 \cdot 10^{11} \Omega \cdot m$ | $4,7 \cdot 10^{11} \Omega \cdot m$ |

Tableau 4 : Mesures de la permittivité relative et de la résistivité en fonction des cernes du bois [60]

Cette approche de modélisation macroscopique 2D / 1D a été appliquée sur ce problème. La Figure 34 présente la comparaison des mesures électriques (tension appliquée et densité de courant) mesurées et calculées avec le modèle. Comme on peut le voir, les résultats de simulation sont en bonne adéquation avec le modèle. Nous avons ainsi pu étudier l'influence de la variation de la résistivité et de la permittivité relative du bois. Pour cela, nous avons introduit une variation spatiale de ces paramètres dans le modèle COMSOL sur la base des valeurs indiquées dans le Tableau 4. La Figure 35-a présente la variation spatiale de la densité de courant lorsque le courant total a atteint son maximum dans le cas d'une permittivité du bois variable en fonction de la position et d'une conductivité fixe. La Figure 35-B présente le cas où la permittivité relative du bois est fixe et la conductivité variable. Lorsque la résistivité du bois varie, on n'observe quasiment aucune variation de la densité de courant alors que lorsque la permittivité relative du bois varie, on observe une variation importante de la densité de courant en fonction de la position de $0,5 \text{ mA/cm}^2$ à $0,636 \text{ mA/cm}^2$. La densité de courant est maximale lorsque la permittivité du bois est maximale (cernes foncées). Ceci peut s'expliquer par un effet capacitif. En effet, si la permittivité du bois est plus importante alors la chute de tension sur le bois est plus faible et la tension localement appliquée sur le gaz plus importante. Ce qui entraîne un amorçage de la décharge plus précoce est donc une densité de courant locale plus élevée.

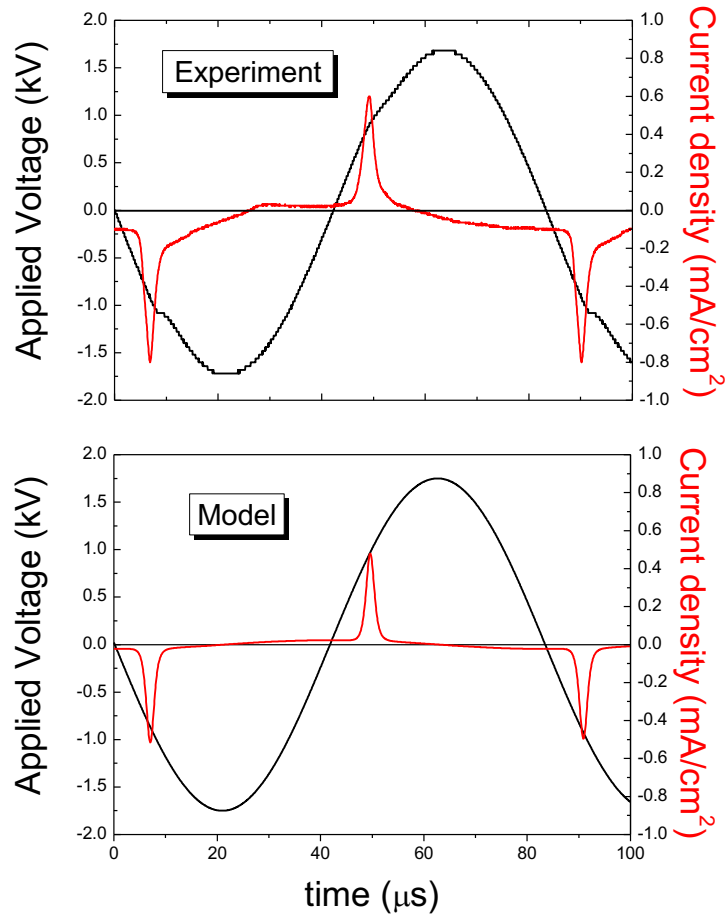


Figure 34: Oscillogrammes tension / courant mesuré et simulé [60]

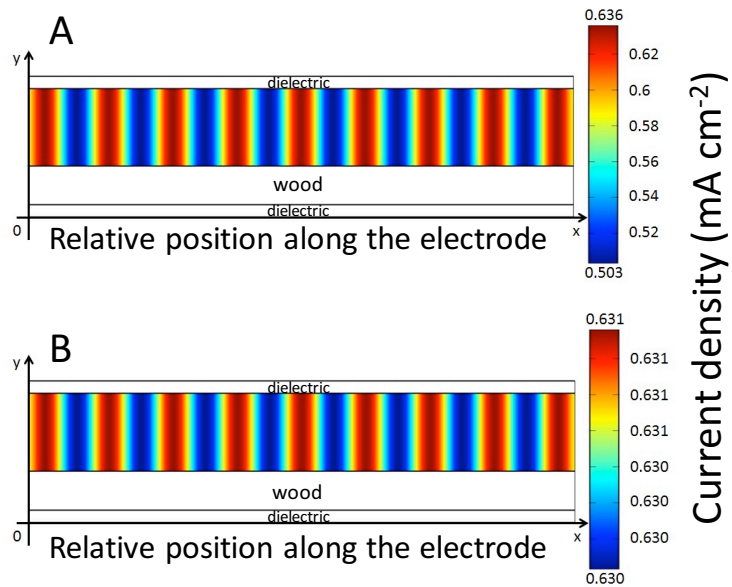


Figure 35: Simulation, au maximum de courant, de la densité de courant dans le cas d'un substrat de bois fictif avec : (a) une variation sinusoïdale de sa permittivité relative (entre 2,4 et 5,3) et (b) une variation sinusoïdale de sa résistivité (entre $4,7 \cdot 10^{11}$ et $8,5 \cdot 10^{11}$) [60]

Cette approche de modélisation macroscopique de la cellule de décharge a permis de séparer les différents effets liés au gaz et aux matériaux afin de comprendre le comportement de la décharge. Il s'agit d'un outil aussi bien utilisable dans une optique de diagnostic d'une DBD que pour le développement d'un procédé.

b) Optimisation du transfert de puissance

Cette thématique a été initiée lors de ma thèse puis je l'ai approfondie dans le cadre des thèses de Mohamed Cherif Bouzidi [38] et Xavier Bonnin [54]. Mohamed Cherif Bouzidi a étudié l'influence des matériaux diélectriques sur le comportement de la décharge et il a mis en œuvre l'alimentation en courant développée par Xavier Bonnin.

(1) *Influence des matériaux diélectriques*

Dans le cadre de la thèse de Mohamed Chérif Bouzidi [38], nous avons testé de nombreux matériaux diélectriques. Pour une DBD, le rôle des matériaux diélectriques recouvrant les électrodes est d'éviter la transition à l'arc en limitant la charge transférée par la décharge [5]. De plus, dans le cas d'une décharge de Townsend, la tension quasi constante sur le gaz fait que le courant de décharge est imposé par la capacité équivalente des diélectriques par la relation $I_d(t) = C_{ds} \cdot dV_d/dt$ [36]. Pour cette étude, nous avons testé différents matériaux diélectriques afin de faire varier la capacité C_{ds} qui dépend à la fois de la permittivité relative du matériau ϵ_r , de la surface S et de l'épaisseur du diélectrique e .

Dans une DBD, les matériaux diélectriques les plus souvent utilisés pour la réalisation de la barrière diélectrique sont les céramiques (généralement de l'alumine) mais on peut également citer le verre, le silicone ou encore les polymères. Le point commun de ces différents matériaux est que la permittivité relative ϵ_r est inférieure à 10 et qu'ils sont généralement utilisés avec une épaisseur de l'ordre du mm. Cela conduit à une capacité C_{ds} relativement faible de l'ordre de quelques $\text{pF} \cdot \text{cm}^{-2}$. Afin de pouvoir faire varier la capacité C_{ds} dans une plage de valeurs plus importante, nous avons utilisé différents matériaux dont les caractéristiques électriques (permittivité relative et conductivité) sont reportées dans le Tableau 5. Notons que la permittivité relative a été mesurée à l'aide d'un analyseur d'impédance HP 4284A après avoir métallisé les diélectriques sur les deux faces tandis que la résistivité électrique surfacique est mesurée à l'aide d'une mesure du Potentiel de Surface. La résistivité volumique est issue des données fournies par les fabricants. Les valeurs de C_{ds} sont calculées pour une surface d'électrodes de $6,4 \text{ cm}^2$ (qui correspond à la surface des électrodes utilisées pour cette étude) en considérant que l'on utilise une plaque pour recouvrir chacune des électrodes.

| Matériaux | ϵ_r | Résistivité électrique surfacique à 300 K ($\Omega \cdot m$) | Résistivité électrique volumique à 300 K ($\Omega \cdot cm$) | Epaisseur (mm) | C_{ds} (pF) |
|--|--------------|--|--|----------------|---------------|
| Stumatite | 7,3 | $2 \cdot 10^{11}$ | $5,2 \cdot 10^{13}$ | 2 | 10,3 |
| Verre | 8,2 | 10^{17} | $8 \cdot 10^{15}$ | 2 | 11,6 |
| Alumine | 9,9 | 10^{12} | $>10^{14}$ | 0,381 | 74 |
| | | 10^{12} | $>10^{14}$ | 0,635 | 44,4 |
| | | 10^{12} | $>10^{14}$ | 1 | 28,2 |
| Carbure de Silicium (SiC) | 113 | $6,4 \cdot 10^2$ | $10^3 - 10^5$ | 2 | 159,8 |
| Dioxyde de Titane (TiO ₂) | 140 | $7,8 \cdot 10^3$ | $10^{13} - 10^{18}$ | 2 | 198 |
| Titanate de Baryum (BaTiO ₃) | 328 | $2,7 \cdot 10^5$ | $>10^8$ | 1,5 | 618,6 |

Tableau 5 : Caractéristiques électriques et épaisseur des différents matériaux diélectriques étudiés

L'obtention d'une décharge homogène avec les matériaux de faible permittivité (Stumatite, Verre et Alumine) ne pose aucun problème. Par contre, dans le cas des matériaux présentant la permittivité relative la plus élevée (Carbure de Silicium, Dioxyde de Titane et Titanate de Baryum) la décharge est toujours filamentaire quelles que soient l'amplitude et la fréquence de la tension appliquée. Ce résultat est logique puisque si la permittivité est très élevée, cela conduit à une plus faible limitation de la charge transférée par la décharge et donc plus de facilité à obtenir une multiplication électronique compatible avec la formation de streamers. Dans le cas du Titanate de Baryum, les impulsions de courant de plusieurs ampères ont entraîné l'apparition d'un arc localisé et la destruction rapide de la cellule de décharge. Pour la suite de l'étude, afin de faire varier la capacité équivalente des diélectriques C_{ds} dans une large plage de valeurs, nous avons utilisé différentes configurations qui sont synthétisées dans le Tableau 6. Ainsi, mis à part la configuration classique utilisant deux plaques d'alumines de différentes épaisseurs (381 μm , 635 μm ou 1 mm), nous avons également utilisé des configurations utilisant de la stumatite, du verre ou encore des associations entre un matériau de forte permittivité et une plaque d'alumine. Ceci permet de faire varier la valeur de la capacité C_{ds} de 10 à 132 pF pour une surface de 6,4 cm².

| Diélectrique côté masse / Diélectrique côté HT | Stumatite | Alumine (Al ₂ O ₃) | Verre |
|--|-------------|--|-------------|
| Verre | | | 11,6 |
| Stumatite | 10,3 | 15,1 | |
| Al ₂ O ₃ | | 28,2 (e = 1mm) 44,4 (e = 635μm) 74 (e = 381μm) | |
| SiC | | 69,5 (e = 635μm) | |
| TiO ₂ | | 72,5 (e = 635μm) | |
| BaTiO ₃ | | 53,9 (e = 1mm) 82,8 (e = 635μm) 132,2 (e = 381μm) | |

Tableau 6 : Différentes cellules de décharge utilisées et valeurs de la capacité C_{ds} équivalente en pF (Note : l'épaisseur e correspond à l'épaisseur de la plaque d'alumine utilisée).

Un point important de cette étude est que le fait d'utiliser une cellule de décharge dans laquelle les deux électrodes sont recouvertes par des diélectriques présentant des permittivité et résistivités (surfaique et volumique) très différentes n'entraîne pas de modification du comportement de la décharge. Dans ce cas, le courant de décharge lors de l'alternance positive se superpose parfaitement, en valeur absolue, à celui de l'alternance négative. Le paramètre important est visiblement la capacité équivalente globale des diélectriques solides qui ne doit pas être trop élevée de manière à limiter suffisamment le courant de décharge.

L'étude des domaines de fonctionnement de la DTPA obtenus dans ces différentes configurations a permis de mettre en évidence un comportement similaire de ces domaines et dépendant de la valeur de la capacité C_{ds} . Celui-ci est schématisé sur la Figure 36. A partir des domaines de fonctionnement obtenus pour les différentes conditions étudiées, il a ainsi été possible de déterminer une relation permettant de définir la tension de transition en régime filamentaire en fonction de la fréquence d'excitation et de la valeur de la capacité C_{ds} dans les conditions étudiées (Eq. 7). Cette équation associée à l'expression analytique de la puissance déterminée par Xavier Bonnin [61] permet de déterminer la puissance maximale pouvant être transférée à la décharge tout en restant en régime homogène en fonction des différents paramètres expérimentaux (Eq. 8).

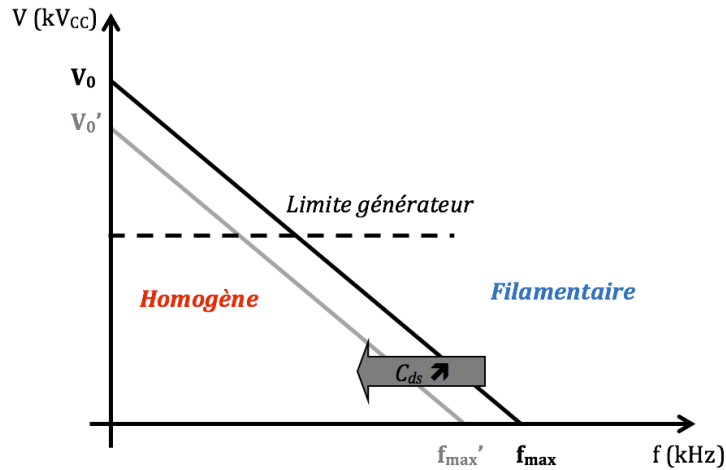


Figure 36: Illustration schématique de la modification du domaine de fonctionnement en fonction de la valeur de la capacité C_{ds}

$$V_{trans} = -625 \cdot 10^3 \cdot f - 98,5 \cdot C_{ds} + 20,3 \cdot 10^3 \quad \text{Eq. 7}$$

$$P = 4 \cdot f \cdot C_{ds} \cdot V_{claquage} \cdot V_{trans} \left(1 - \left(1 + \frac{C_{gaz}}{C_{ds}} \right) \frac{V_{claquage}}{V_{trans}} \right) \quad \text{Eq. 8}$$

f : fréquence(Hz); C_{ds} : capacité équivalente des diélectriques solides (F) ; C_{gaz} : capacité du gaz (F) ; $V_{claquage}$: tension d'amorçage de la décharge (=3500 V pour 1 mm) ; V_{trans} : tension de transition en régime filamentaire (V) calculée à partir de l'équation 7

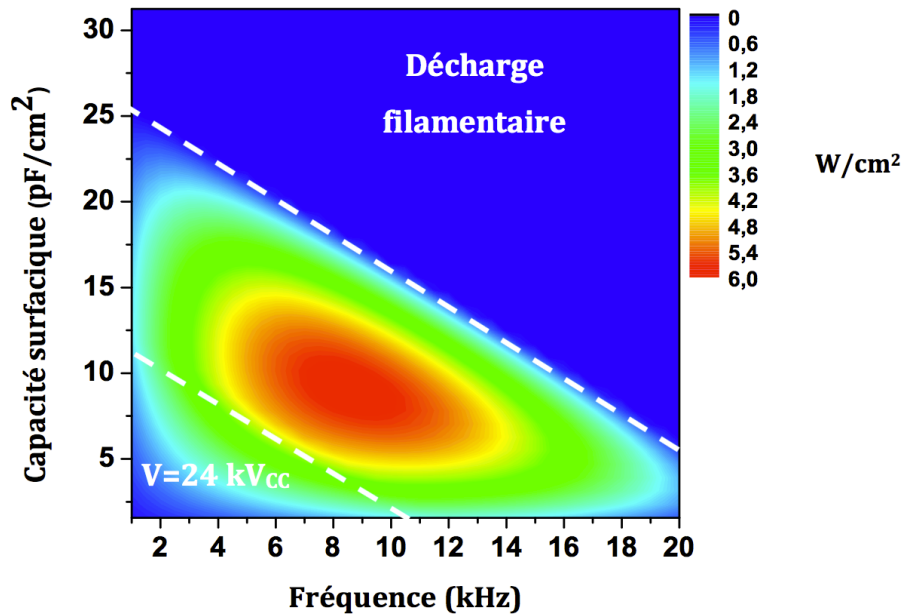


Figure 37: Evolution de la puissance maximale en régime homogène en fonction de la fréquence d'excitation et de la capacité équivalente des diélectriques solides par unité de surface pour une tension d'alimentation maximale de 24 kV_{cc}

La Figure 37 présente l'évolution de cette puissance en fonction de la fréquence d'excitation et de la valeur de C_{ds} dans le cas d'une tension d'alimen-

tation limitée à 24 kV_{CC} . Il est intéressant de noter que l'optimum de puissance est obtenu pour une fréquence de 9 kHz et une valeur de capacité de l'ordre de $9 \text{ pF}\cdot\text{cm}^{-2}$ (ce qui correspond dans le cas de l'alumine à une épaisseur des plaques de l'ordre de $500 \mu\text{m}$). La zone indiquée $V=24 \text{ kV}_{CC}$ (en bas à gauche) correspond à la zone dans laquelle la puissance est limitée par la tension délivrée par le générateur (égale à 24 kV_{CC}).

La Figure 38-a présente l'évolution de la puissance dans le cas où la tension d'alimentation n'est pas limitée. Cela entraîne une légère augmentation de la puissance pour les faibles valeurs de fréquence et de capacité surfacique mais cela ne modifie pas l'optimum de puissance. Enfin, la Figure 38-b présente l'évolution de la puissance dans le cas où la distance inter-diélectriques est de 2 mm . Comme on peut le voir, cela entraîne une forte diminution de la puissance et un rétrécissement du domaine de fonctionnement similaire à ce qui est observé expérimentalement [55]. Il est également intéressant de noter que l'optimum de puissance est maintenant obtenu pour une fréquence de 6 kHz et une capacité surfacique de $7,5 \text{ pF}\cdot\text{cm}^{-2}$. Ainsi, la variation de la capacité C_{ds} permet d'optimiser la puissance pour une condition donnée mais ne permet pas, dans le cas d'une alimentation en tension sinusoïdale, d'accroître de manière significative la puissance maximale transférée à la décharge.

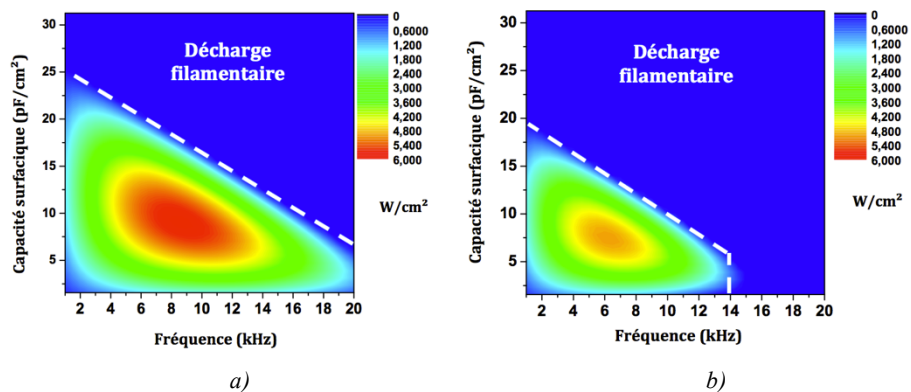


Figure 38: Evolution de la puissance maximale en régime homogène en fonction la fréquence d'excitation et de la capacité équivalente des diélectriques solides par unité de surface : (a) sans limite de la tension d'alimentation, (b) pour une distance inter-diélectrique de 2 mm

(2) Alimentation en courant carré

La compréhension des mécanismes de déstabilisation de la DTPA avait permis à la fin de ma thèse de définir le cahier des charges d'une alimentation permettant d'accroître de manière importante la puissance délivrée à la décharge. En effet, la transition observée après le maximum de courant correspond généralement au maximum de puissance transférée à la DBD. Comme nous l'avons vu précédemment cette déstabilisation est liée à l'augmentation de l'ionisation dans le gaz pour assurer la continuité du courant lors de la décroissance du coefficient d'émission secondaire (cf. §1.d). Pour éviter

cette déstabilisation, une solution consiste donc à limiter la valeur maximale du courant en dessous de la valeur seuil et de maintenir ce courant constant durant toute la décharge. Dans ce cas, on alimente la DBD par une source de courant carré alternative afin d'assurer le déchargement des diélectriques. Le principe de fonctionnement d'une alimentation de ce type est décrit sur la Figure 39 qui présente les oscillogrammes de la tension appliquée aux bornes de la DBD et des courants délivrés par l'alimentation (I_{dbd}) et de décharge ($i_{décharge}$). A $t=0$, la décharge est éteinte et le courant i_{dbd} passe de $-I$ à $+I$. Les tensions $V_{appliquée}$ et V_{gaz} augmentent linéairement jusqu'au claquage du gaz avec une pente définie par le produit du courant et de l'inverse de la capacité équivalente de la cellule de décharge (C_{ds} et C_g). Lors de l'amorçage de la décharge, compte tenu du fait que la tension gaz est constante, la capacité équivalente à la cellule de décharge vue par l'alimentation devient égale à la capacité C_{ds} . Cela se traduit par une diminution de la pente de la tension $V_{appliquée}$ qui continue à augmenter linéairement jusqu'à l'inversion du courant.

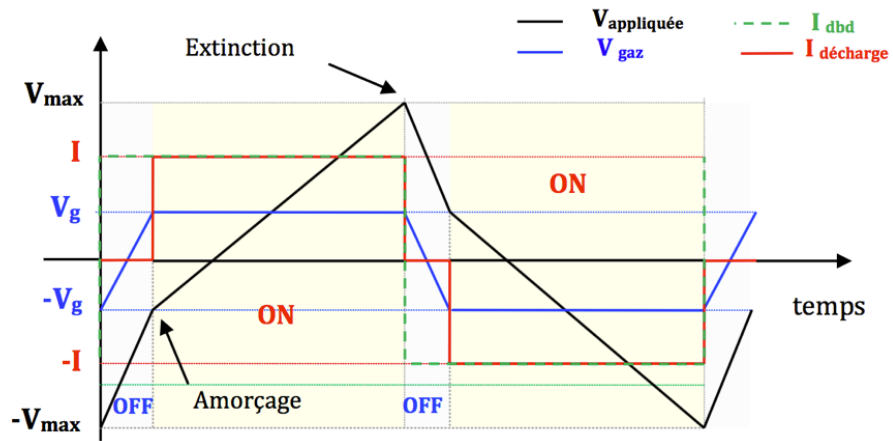


Figure 39: Oscillogrammes de la tension aux bornes de la DBD, du courant total et du courant de décharge dans le cas d'une alimentation en courant carré

La Figure 40 présente la topologie de l'alimentation en courant réalisée par Xavier Bonnin dans le cadre de sa thèse [54]. Il s'agit d'une structure en cascade qui est composée de deux convertisseurs. A partir d'une source de tension continue, un hacheur 2 quadrants en série avec une inductance de lissage permet de réaliser une source de courant continue. Ce courant est ensuite envoyé sur un commutateur de courant réalisant la conversion continu alternatif. Enfin, compte tenu du niveau de tension demandé par la décharge, on insère entre le commutateur et la charge un transformateur élévateur en tension qui permet de travailler en basse tension du côté de l'alimentation et d'utiliser des transistors classiques. Le lecteur qui désire plus d'informations sur la conception de cette alimentation pourra se reporter à la thèse de Xavier Bonnin [54]. Dans le cadre de cette étude, il a également travaillé sur la conception du transformateur de manière à diminuer l'impact de ses éléments parasites sur le comportement de l'alimentation.

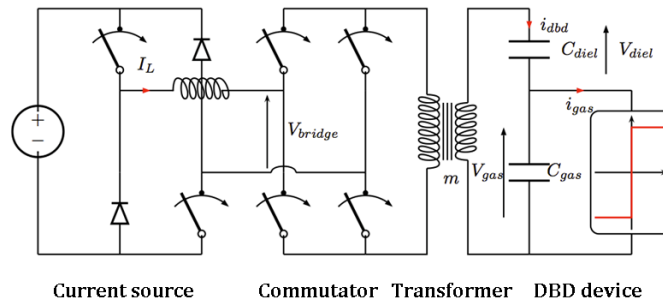


Figure 40: Topologie d'alimentation d'une DBD en courant rectangulaire [54]

La Figure 41 présente un exemple d'oscillogramme obtenu en utilisant l'alimentation en courant. Comme on peut le voir, bien que les formes d'ondes puissent sembler assez différentes, le comportement électrique de la décharge correspond toujours à celui d'une décharge de Townsend avec une tension gaz quasiment constante durant la décharge. Ceci a également été confirmé par des photographies rapides de la décharge qui montrent un maximum de lumière du côté de l'anode. Les oscillations présentes sur le courant sont dues au découpage de la source de courant en entrée du commutateur. Il est par contre intéressant de noter qu'avec l'alimentation en courant carré (Figure 41) la décharge est allumée pendant 85 % de la période alors qu'elle est généralement allumée au maximum pendant 50 à 60 % de la période avec une alimentation en tension sinusoïdale classique. Cette différence importante entraîne deux modifications majeures dans le fonctionnement de la décharge avec ce type d'alimentation :

- la puissance maximale en régime de Townsend augmente de 79 % pour atteindre quasiment 100 W/cm³ (Figure 42).
- l'effet mémoire d'une décharge à la suivante augmente fortement, ce qui est visible sur l'évolution du saut de courant en fonction de la puissance (Figure 43).

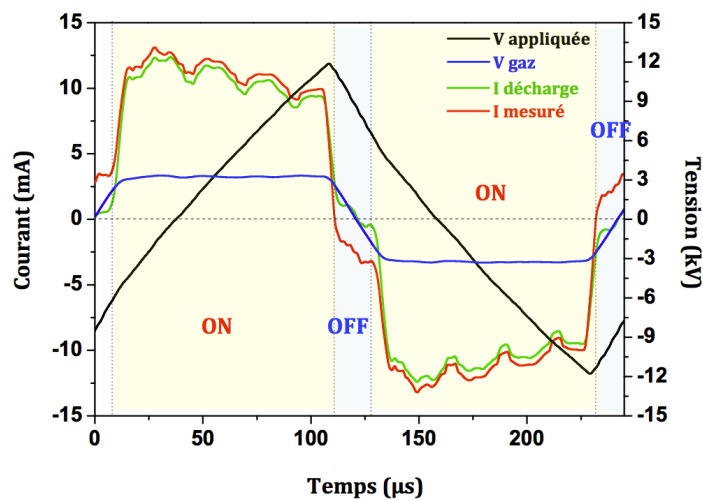


Figure 41: Relevés expérimentaux du courant mesuré, du courant de décharge, de la tension appliquée et de la tension gaz pour l'alimentation en courant ($f=4,15$ kHz, $V_a=24$ kV_{CC})

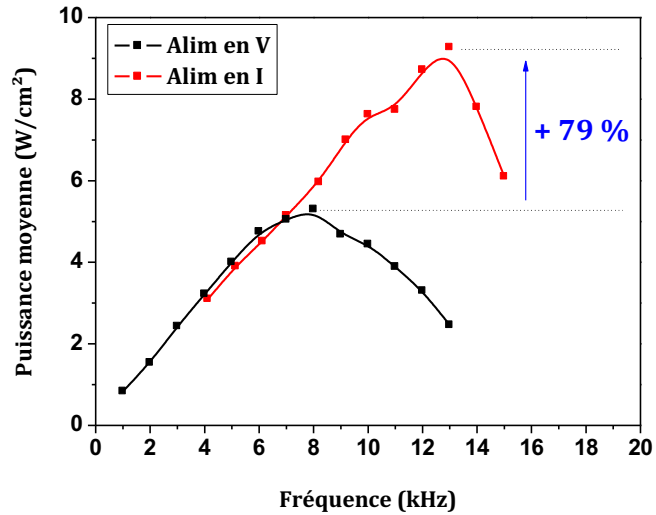


Figure 42: Evolution de la puissance moyenne par unité de surface en limite du domaine de fonctionnement dans le cas de l'alimentation en courant et de l'alimentation en tension sinusoïdale ($v_{\text{gaz}}=111 \text{ cm/s}$, $S=9 \text{ cm}^2$, $C_{\text{ds}}=62,5 \text{ pF}$)

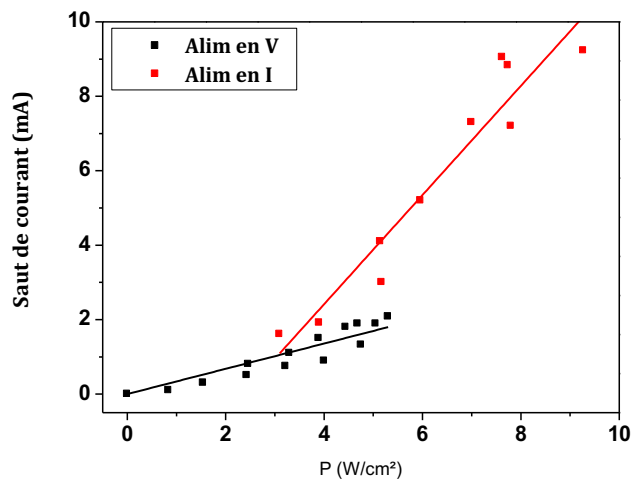


Figure 43: Evolution du saut de courant lié à l'effet mémoire dans le cas de l'alimentation en tension sinusoïdale et en courant carré ($v_{\text{gaz}}=111 \text{ cm/s}$, $S=9 \text{ cm}^2$, $C_{\text{ds}}=62,5 \text{ pF}$)

La maximisation de l'effet mémoire observé lorsque l'on utilise l'alimentation en courant permet de diminuer la sensibilité de la décharge aux impuretés rajoutées dans le gaz qui entraînent une destruction des métastables $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$. Afin d'évaluer cela, nous avons étudié l'influence de l'ajout de O_2 . Nous avons vu que dans le cas d'une alimentation en tension sinusoïdale, l'ajout de quelques dizaines de ppm permet d'améliorer la stabilité de la décharge. Cependant au-delà de 400 ppm, le domaine de la décharge est fortement réduit. La Figure 44 présente l'évolution de la puissance moyenne pour les deux types d'alimentation en fonction du taux de O_2 rajouté à N_2 . Comme on peut le voir, l'utilisation de l'alimentation en courant permet de maintenir

une puissance constante jusqu'à 1000 ppm de O₂ alors que dans le cas de l'alimentation en tension, la puissance moyenne diminue fortement.

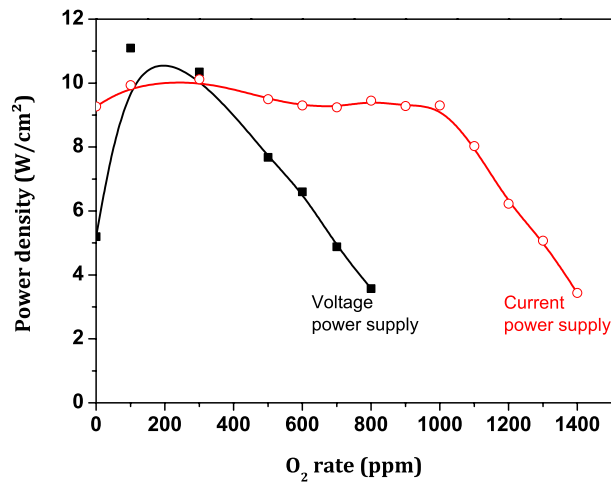


Figure 44: Evolution de la puissance moyenne en limite de régime homogène en fonction du taux de O₂ rajouté dans N₂ pour les deux types d'alimentations ($v_{\text{gaz}}=111$ cm/s, $S=9$ cm², $C_{\text{ds}}=62,5$ pF)

3. Application des DBDs pour les procédés de dépôts de couches minces à pression atmosphérique

Durant mon post-doctorat au laboratoire PROMES à Perpignan, j'ai travaillé sur le dépôt de nitrure de silicium amorphe à la pression atmosphérique par plasma froid. De plus, dans le cadre de la thèse de Jacopo Profili, je suis intervenu sur les aspects en lien avec le transport et le dépôt des nanoparticules par DBD.

a) Couches anti-reflets et de passivation pour cellules photovoltaïques par plasma froid à la pression atmosphérique

En octobre 2006, lors de mon arrivée au laboratoire PROMES à Perpignan, j'ai participé au démarrage d'une nouvelle thématique suite à la mutation de Françoise Massines dans ce laboratoire. L'objectif était de réaliser, par plasma froid à la pression atmosphérique, des couches anti-reflets et de passivation pour cellules photovoltaïques. La première étape a consisté à définir le cahier des charges puis à mettre en place un nouveau réacteur de dépôt (Figure 45).

Afin d'obtenir une couche anti-reflet sur une cellule photovoltaïque silicium, il faut réaliser une couche d'indice optique égal à 1,98, ce qui est très proche de l'indice de réfraction du nitrure de silicium stœchiométrique Si₃N₄ compris entre 1,97 et 2,02. L'épaisseur de la couche doit être de 80 nm. De plus, elle doit être riche en hydrogène afin de permettre une bonne passivation de la cellule lors du recuit thermique des contacts métalliques.



Figure 45: Photographie du dispositif expérimental pour le dépôt de couches anti-reflets et de passivation pour cellules photovoltaïques par plasma froid à la pression atmosphérique (Laboratoire PROMES – Perpignan)

A basse pression, ces couches sont généralement réalisées à partir d'un mélange $\text{NH}_3 / \text{SiH}_4$ [62, 63]. Des travaux précédents ayant montré que l'adjonction de NH_3 dans l'argon permet d'obtenir un mélange Penning et donc d'avoir une décharge luminescente à la pression atmosphérique [64], c'est tout naturellement que nous avons choisi l'argon comme gaz vecteur. Cependant, contrairement à ce que l'on observe dans l'azote, dans ces conditions la décharge est filamentaire en présence d'une surface conductrice ou semi-conductrice (wafer de silicium). Or, le régime de décharge filamentaire n'est pas le régime le plus adapté à l'obtention d'une couche dense et homogène sur toute la surface traitée. En plus, dans ces conditions, nous avons pu observer par imagerie rapide que les filaments sont visibles lorsque le wafer est placé du côté cathode dès le début de la décharge et jusqu'à son extinction (Figure 46). On ne retrouve donc pas l'effet de chargement local du diélectrique conduisant à l'extinction de la décharge. Ceci est lié à la présence de la surface semi-conductrice du wafer de silicium qui conduit à une évacuation des charges. De plus, ces filaments s'amorcent toujours aux mêmes positions pendant des temps longs, ce qui conduit à des dégradations importantes de la surface du silicium comme on a pu l'observer par microscopie électronique à balayage (Figure 47). Afin d'éviter l'apparition de ces micro-décharges et ainsi d'obtenir une décharge luminescente, nous avons limité le courant en rajoutant un ballast résistif en série avec la décharge [65].

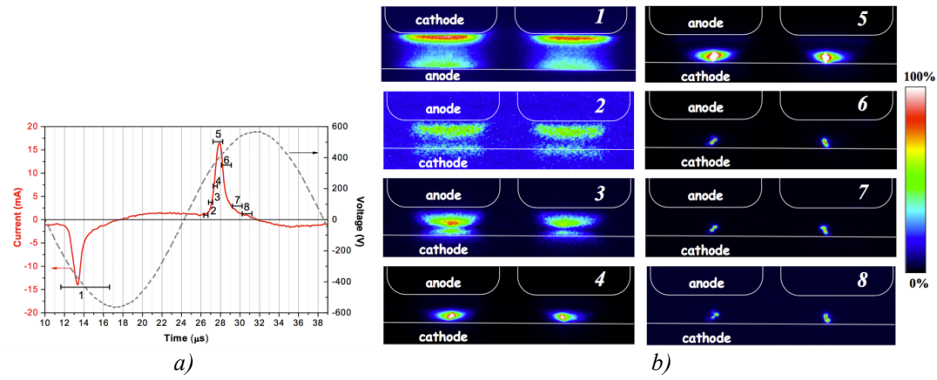


Figure 46: DBD en mélange Ar-NH₃ et en présence d'un wafer de silicium : a) Oscillogramme tension courant, les chiffres correspondent aux images en b). Le temps de pose est de 5 µs pour l'image 1, de 0,5 µs pour les images 2 et 3 et de 1 µs pour les images 5 à 8. Toutes les images sont normalisées par rapport à la valeur maximale de leur intensité.

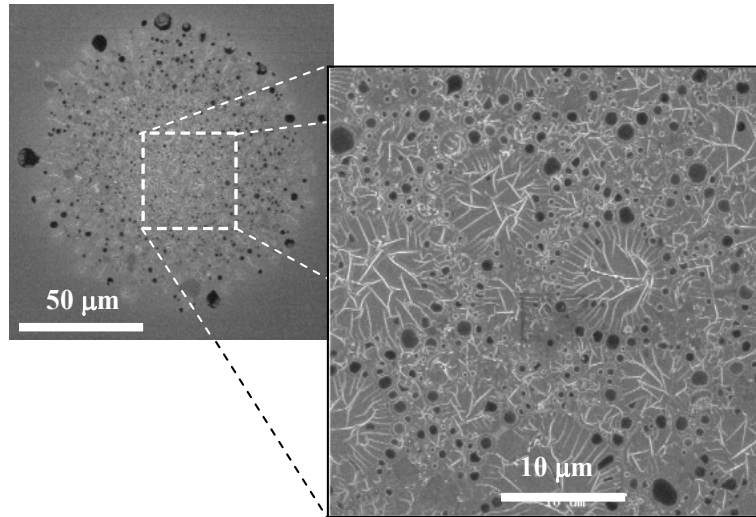


Figure 47: Photographies MEB réalisées sur un wafer de silicium après plusieurs minutes de décharge en Ar-NH₃ (sans dépôt)

Une fois qu'il a été possible d'obtenir une décharge homogène en présence d'un wafer de silicium, nous avons réalisé des dépôts qui ont été principalement caractérisés par spectroscopie d'émission infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), éllipsométrie spectroscopique et microscopie électronique à balayage (MEB).

Une étude physico-chimique des couches a permis de mettre en évidence l'influence des différents paramètres (concentrations NH₃ et SiH₄, puissance, fréquence d'excitation, température du substrat, ...) sur les propriétés des couches déposées. La Figure 48 présente l'influence du ratio NH₃/SiH₄ sur la vitesse de dépôt et la Figure 49 présente l'influence de ce ratio sur l'indice optique à 634 nm. Ceci a permis de définir les conditions expérimentales permettant de déposer la couche souhaitée. Ces essais ayant été réalisés en statique, nous avons ensuite effectué des dépôts en faisant défiler le substrat dans la zone de décharge afin de s'affranchir des effets liés au temps de résidence du gaz dans la décharge. Ces essais ayant été concluants, nous avons

ensuite réalisé des dépôts sur des wafers de silicium texturés avant de réaliser les premiers dépôts sur des cellules photovoltaïques.

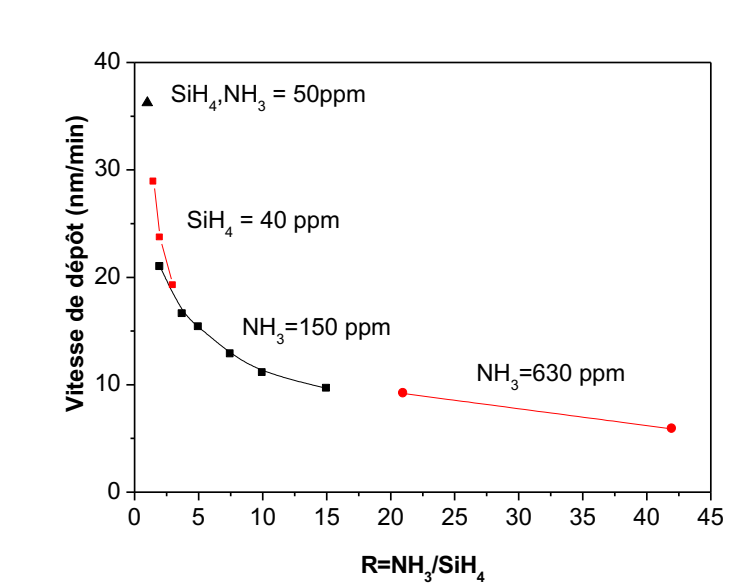


Figure 48: Variation de la vitesse de dépôt en fonction du rapport $R = \text{NH}_3/\text{SiH}_4$ pour les différentes concentrations de NH_3 et SiH_4 étudiées

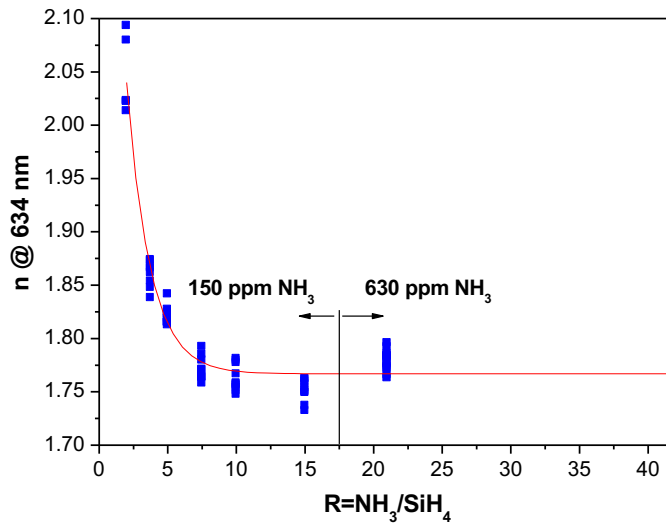


Figure 49: Variation de l'indice optique à 634 nm en fonction du rapport $R = \text{NH}_3/\text{SiH}_4$ pour les différentes concentrations de NH_3 et SiH_4 étudiées

Le Tableau 7 récapitule les conditions expérimentales utilisées pour la réalisation des dépôts sur les cellules photovoltaïques. La Figure 50 présente la photographie d'une cellule photovoltaïque après le dépôt de la couche de nitrure de silicium hydrogéné. Le dépôt des contacts électriques ainsi que le test des cellules ont été réalisés au CEA. Les valeurs de la tension en circuit ouvert (V_{oc}), du courant de court-circuit (I_{cc}), du facteur de forme (FF) ainsi que du rendement (η) sont reportées dans le Tableau 8. Les valeurs de V_{oc} et

de I_{cc} sont un peu faibles, ce qui est probablement dû à une moins bonne hydrogénation (faibles valeurs de V_{oc} et I_{cc}) et à une couche antireflet non optimisée (faible valeur de I_{cc}). Il faut également prendre en compte le fait que les mesures ont été réalisées sur une surface de $50 \times 50 \text{ mm}^2$. Or le dépôt de la couche anti-reflet est homogène sur une surface légèrement inférieure. Les faibles valeurs des facteurs de forme (FF) sont dues à la métallisation donc au procédé cellule. Celui-ci est généralement de l'ordre de 76 à 77 %. Un facteur de forme de 77 % permettrait d'atteindre un rendement de 13,5 % pour la cellule n° 81 qui présente le rendement le plus élevé (12,78 %).

| | |
|--------------------------|-------------------------------|
| Ar | 1,5 l.min⁻¹ |
| NH ₃ | 80 ppm |
| SiH ₄ | 40 ppm |
| Température du substrat | 320°C |
| Fréquence | 35 kHz |
| Puissance | 1,25 W.cm⁻³ |
| Résistance en série | 50 kΩ |
| Amplitude du déplacement | 6 cm |
| Vitesse du déplacement | 10 cm.min ⁻¹ |
| Durée du dépôt | 14 à 16 min |

Tableau 7 : Conditions expérimentales utilisées pour les dépôts sur les cellules photovoltaïques

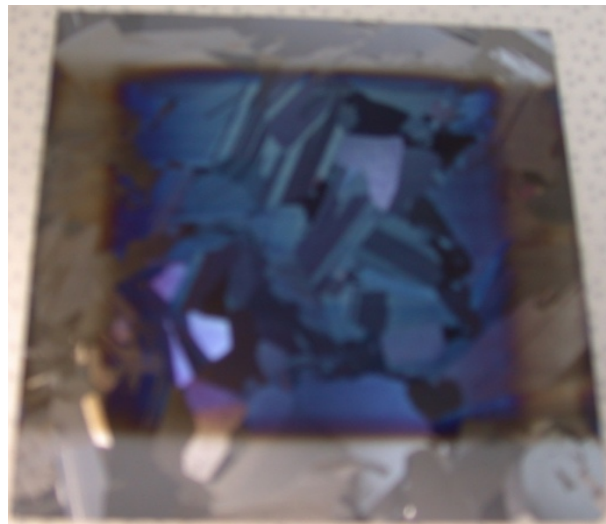


Figure 50: Photographie d'un dépôt réalisé sur cellule photovoltaïque avant la réalisation des contacts électriques

| N° | V _{oc} (mV) | I _{cc} (mA/cm ²) | FF | η (%) |
|-----------------|-------------------------|--|-------------|--------------|
| 86 | 583 | 28,7 | 69,5 | 11,63 |
| 85 | 585 | 29,5 | 70,4 | 12,15 |
| 84 | 587 | 29,6 | 72,3 | 12,56 |
| 83 | 584 | 28,9 | 71 | 11,98 |
| 81 | 581 | 30,25 | 72,7 | 12,78 |
| 80 | 583 | 29,67 | 69,5 | 12,02 |
| 79 | 589 | 29,95 | 71 | 12,52 |
| 78 | 273 | 29,08 | 31 | 2,46 |
| <i>réf. CEA</i> | <i>600 - 605</i> | <i>32 - 33</i> | <i>77</i> | <i>15,5</i> |

Tableau 8 : Synthèse des mesures réalisées sur les cellules photovoltaïques et comparaison avec les valeurs obtenues avec le procédé utilisé au CEA

Cette étude a permis de montrer la faisabilité d'une couche anti-reflet sur cellule photovoltaïque silicium par un procédé plasma à pression atmosphérique. La cellule photovoltaïque n'est pas endommagée par le plasma et le rendement obtenu lors de ce premier essai était très encourageant étant donné le nombre de paramètres restant à optimiser. Le travail a été poursuivi ensuite dans le cadre des thèses de Paul Lecouvreur [66] et Sylvain Pouliquen [67] dans le cadre d'un projet ADEME regroupant Air Liquide, l'Institut National de l'Energie Solaire (INES) et les laboratoires LAPLACE et PROMES.

b) Dépôt de nanoparticules de TiO₂ par DBD homogène

L'objectif de la thèse de Jacopo Profili était de réaliser des couches minces nanocomposites par DBD homogène à la pression atmosphérique [68]. Dans ce cadre, il s'agissait de réaliser sur du bois une couche hydrophobe, anti-UV et anti-fongique. L'inclusion de nanoparticules dans une matrice permet d'envisager la réalisation de couches multifonctionnelles à forte valeur ajoutée.

La stratégie adoptée est basée sur l'injection via un aérosol d'une suspension colloïdale de nanoparticules de TiO₂ dans une DTPA. Les nanoparticules ou agglomérats des nanoparticules sont chargés électriquement et leur transport dépend donc fortement du champ électrique. Pour étudier cela, j'ai réalisé une modélisation électrostatique 2D afin de calculer le champ électrique, résultat qui a ensuite été utilisé par Simon Dap (Maître de Conférences dans l'équipe Matériaux et Procédés Plasmas) pour modéliser le transport des nanoparticules.

Enfin, le dépôt des nanoparticules dépendant principalement de la force électrostatique, nous avons cherché à définir une excitation de la décharge permettant à la fois de déposer des nanoparticules sur toute la zone de décharge tout en maintenant une décharge homogène afin de favoriser la croissance d'une matrice homogène pour encapsuler les nanoparticules. Si la fréquence d'excitation est faible, alors les nanoparticules vont se déposer dès leur arrivée dans le champ électrique sous l'effet de leur mouvement oscillant et donc en entrée de décharge. Lorsque la fréquence d'excitation augmente, l'amplitude des oscillations des nanoparticules diminue et lorsque cette amplitude

devient suffisamment inférieure au gap gazeux, les nanoparticules sont confinées dans le gaz. Si on souhaite réaliser un dépôt de nanoparticules homogène sur une surface, il faut donc, schématiquement commencer avec une fréquence d'excitation élevée afin de « remplir le réservoir » de nanoparticules puis avoir une phase à fréquence faible afin de les déposer (Figure 51). La compréhension des mécanismes de déstabilisation de la DTPA m'a permis de définir une forme d'onde permettant de rester en régime homogène malgré la variation de fréquence. La Figure 52 présente la forme d'onde utilisée. Pour la partie basse fréquence, j'ai utilisé une variation linéaire de la tension afin de maximiser l'effet mémoire et d'éviter que la première décharge de la partie haute-fréquence ne soit filamentaire.

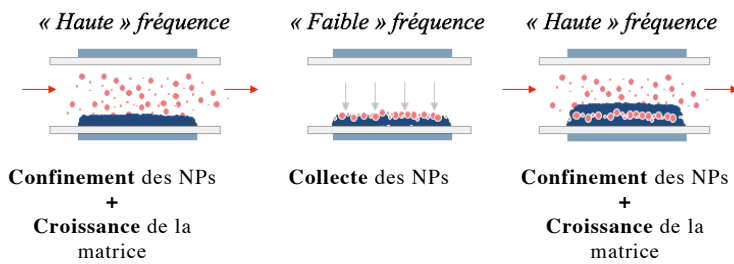


Figure 51: Représentation schématique de la stratégie utilisée pour déposer des nanoparticules sur l'ensemble de la surface de la décharge

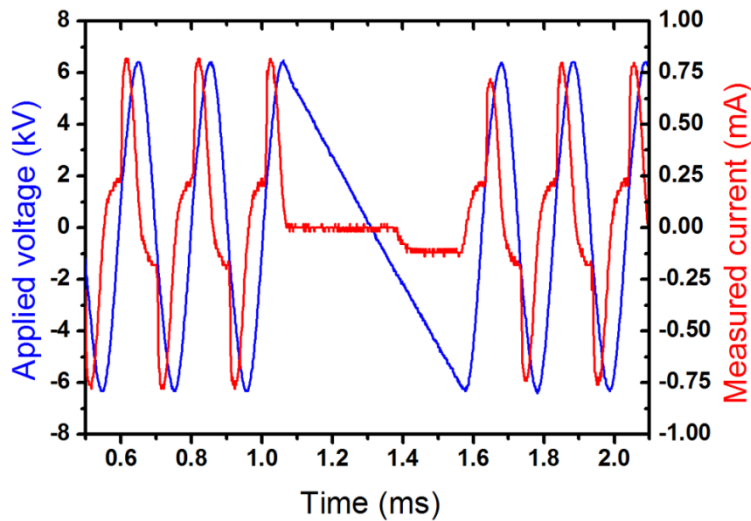


Figure 52: Oscillogramme tension-courant permettant le dépôt des nanoparticules sur l'ensemble de la surface de la décharge [68]

D. Programmes de coopération et contrats de recherche

1. Programmes nationaux et internationaux

- 1) **REDBIRD** : Régimes des Décharges à Barrières Diélectriques utilisées pour le dépôt de couches
Projet international financé par l'ANR et la DFG (Allemagne)
Coordinateur du projet - 4 enseignants-chercheurs, 2 doctorants et 1 post-doctorant impliqués
Leibniz Institute for Plasma Science and Technology (INP Greifswald) et LAPLACE
Montant alloué à l'équipe : 176 484 €
02/2017 – 01/2020
- 2) **Projet BATIR** : Développement à l'échelle industrielle de la technologie innovante de traitement de surface plasma froid à pression atmosphérique afin d'augmenter la performance fonctionnelle des matériaux souples et d'élargir la gamme de leurs applications potentielles
Projet financé dans le cadre du 14^{ème} appel à projet du Fond Unique Interministériel (FUI)
CPI, Biophy Research, Chamatex, Micel, IFTH, PROMES, SIAME et LAPLACE
Montant alloué à l'équipe : 314 000 €
01/2013-12/2015
- 3) **DBDBD** : Dépôt sur bois de revêtements fonctionnels nanostructurés par plasmas froids à la pression atmosphérique
Projet international financé par l'ANR et le CRSNG (Canada).
Université de Montréal, INRS, Université Laval, Plasmionique, FPI, PROMES et LAPLACE (coordinateur)
Montant alloué à l'équipe : 169 000 €
02/2012 – 01/2015
- 4) **SiNPA** : Dépôt de a-SiNx:H à la pression atmosphérique par plasma
Projet financé par l'ADEME
Air Liquide (coordinateur), CEA-INES, PROMES et LAPLACE
Montant alloué à l'équipe : 125 000 €
06/2008 - 05/2012
- 5) **PREPA** : Mécanismes d'interaction d'une décharge plasma avec un écoulement réactif
Projet financé par l'ANR (programme blanc)
PROMES (coordinateur), EM2C, LGE Pau et LAPLACE
Montant alloué à l'équipe : 185 000 €
03/2009-04/2012
- 6) **IPER** : Mécanismes d'interaction d'une décharge plasma avec un écoulement réactif
Projet financé par l'ANR (programme blanc)
EM2C (coordinateur), LGE Pau, CPAT et LGET

Montant alloué à l'équipe : 130 000 €
12/2005 – 11/2008

2. Projets dans le cadre de l'IRT Saint-Exupery

- 7) **PLANAR** : Plasma Activation for Aerospace
Responsable du projet pour le laboratoire – 1 enseignant-chercheur et 1 post-doctorant impliqués
IRT (coordinateur), AcXys Technologies, STELIA Aerospace, STTS
Montant alloué à l'équipe : 60 000 €
05/2017 – 04/2019
- 8) **SurfInnov** : Traitement de matériaux composites pour des applications aéronautiques afin d'améliorer l'adhésion avant mise en peinture.
IRT (coordinateur), Airbus (Operation, Defence and Space, Group Innovation, Helicopter), GIT, Liebherr, Mapaero, Mecaprotec, Prodem, Socomore, Thales, CNRS.
Montant alloué à l'équipe : 142 700 €
2015 – 2018

3. Projets et contrats de recherche industriels

- 9) Study of potentiality of AP-PLD Plasma Stream to provide dense thin films
Contrat industriel
Dow Corning, PROMES et LAPLACE
Montant alloué à l'équipe : 75 000 € + thèse CIFRE
09/2009 – 08/2012
- 10) Décharge sur couche conductrice : analyse par imagerie rapide et spectroscopie d'émission optique
Contrat industriel
Responsable du projet pour le laboratoire – 1 chercheur, 1 enseignant-chercheur et 1 étudiant de Master impliqués
AGC Glass Europe et LAPLACE
Montant alloué à l'équipe : 13 000 €
02/2011 – 06/2011
- 11) Compatibilité d'une décharge froide à la pression atmosphérique homogène avec le traitement du verre et la réalisation de couche SiO₂, dans N₂ et dans He
Contrat de collaboration de recherche
GLAVERBEL SA et LGET
Montant alloué à l'équipe : 25 000 €
2006 – 2007

4. Autres projets

- 12) **PHPA** : Génération de Plasma Homogène à Pression Atmosphérique pour le dépôt de couches minces
Projet financé par la Région Midi-Pyrénées

LAPLACE (coordinateur), IMRCP et société CIRTEM

Montant alloué à l'équipe : 30 000 €

10/2009 – 9/2012

- 13) Etude et optimisation du couplage entre la source électrique et une décharge homogène à barrières diélectriques

Projet financé par les actions scientifiques de l'Université Toulouse III Paul Sabatier

Responsable du projet

LAPLACE (équipes MPP et G-Enesys)

Montant alloué à l'équipe : 11 000 €

01/2010 – 12/2010

E. Collaborations académiques

1. Internationales

Historiquement, une part importante des collaborations académiques internationales de l'équipe Matériaux et Procédés Plasmas (MPP) se situe au Canada et plus particulièrement au Québec qui regroupe une forte concentration de chercheurs dans le domaine des plasmas. Ainsi, je suis impliqué dans le LIA Sciences et Technologies des Plasmas (STeP) qui regroupe l'Université de Montréal, l'INRS (également à Montréal), l'Université Paul Sabatier (Toulouse), l'Université Joseph Fourier (Grenoble) et le CNRS. Dans ce cadre, j'ai plus particulièrement collaboré avec le Pr. Luc Stafford (Université de Montréal) sur l'étude des DBD et l'application de ces DBD aux dépôts de couches minces multifonctionnelles sur bois. Ceci a été réalisé dans le cadre du projet ANR International DBDBD et de la thèse de Jacopo Profili. Cette thématique va se poursuivre à la rentrée universitaire 2017 par le biais du co-encadrement de deux étudiants du parcours franco-québécois Sciences et Technologies des Plasmas. Leurs projets concerneront l'injection de nanoparticules dans une DBD.

En plus des collaborations liées au LIA STeP, je collabore également avec le Pr. Gaétan Laroche (Université Laval de Québec) avec qui je co-encadre actuellement le projet d'un étudiant du parcours franco-québécois Sciences et Technologies des Plasmas.

Enfin, depuis l'été 2015, j'ai démarré une nouvelle collaboration avec le Dr. Ronny Brandenburg (INP Greisfswald) sur l'étude des DBD utilisées pour des applications de dépôts de couches minces. Cette collaboration a concrètement démarré début 2017 avec le financement du projet REDBIRD (PRCI ANR/DFG).

2. Nationales

Comme on peut s'en rendre compte à la lecture des partenaires des différents programmes de recherche dans lesquels j'ai été impliqué, le laboratoire PROMES occupe une place importante. En effet, suite à la mutation de Françoise Massines à Perpignan en 2007, des activités proches et complémentaires sur les DBD sont réalisées au laboratoire PROMES.

Des collaborations existent également avec le laboratoire SIAME à Pau (Jean Paillol), le laboratoire EM2C à Paris (Christophe Laux) et le LPP à Paris (Svetlana Starikovskaia) dans le cadre du LIA KaPPA.

3. Internes au LAPLACE

Depuis mon recrutement en 2007, je suis impliqué dans l'action transversale Optimisation Source Décharge Procédé (OSDP) du LAPLACE qui regroupe les équipes GENESYS, LM, CODIASE, PRHE, CS, AEPPT et MPP. Une part importante des activités de cette action transversale concernent les DBD. Dans ce cadre, les travaux réalisés avec Hubert Piquet ont permis une avancée significative sur l'optimisation du couplage entre l'alimentation électrique et une DTPA.

F. Production scientifique

La **Figure 53** présente l'évolution des publications dans des revues et des communications dans des conférences (nationales et internationales) depuis 2001. La liste exhaustive par catégorie est donnée par la suite.

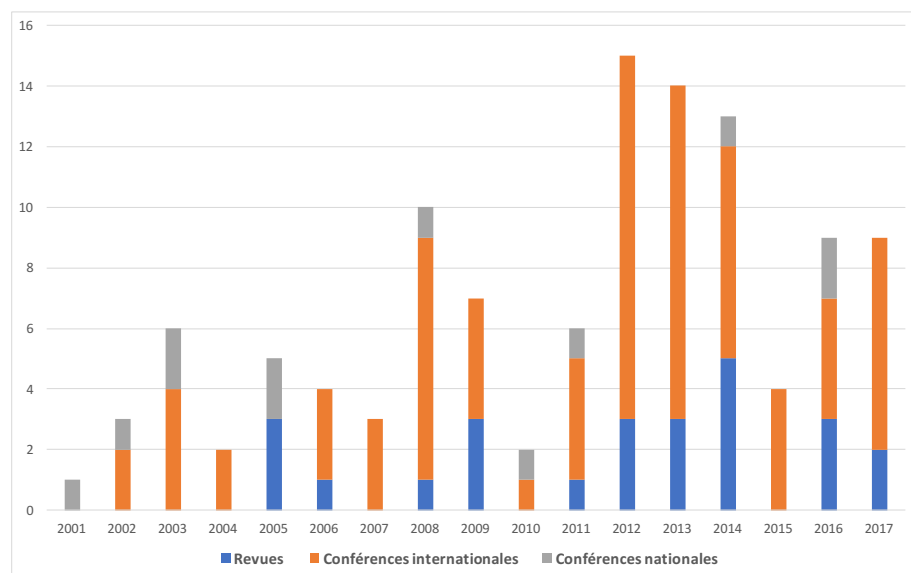


Figure 53: Evolution des publications et communications

1. Articles de revues internationales à comité de lecture

- [R1] “*Measurements of the Electron Density and Temperature in an Atmospheric-Pressure Helium Diffuse Dielectric Barrier Discharge from kHz to MHz*”, J-S Boisvert, N. Naudé, L. Stafford, J. Margot, F. Massines, **soumis**, Physical Review E.
- [R2] “*Deposition of fluorocarbon groups on wood surfaces using the jet of an atmospheric-pressure dielectric barrier discharge*”, O. Levasseur, J. Profili, N. Naudé, N. Gherardi, and L. Stafford, **soumis**, Wood Science and Technology.
- [R3] “*Transition from diffuse to self-organized discharge in a high frequency Dielectric Barrier Discharge*”, A. Belinger, N. Naudé, N. Gherardi, **accepté**, Eur. Phys. J. Appl. Phys., 2017.

- [R4] “Interaction of atomized colloid with an A.C. electric field in a dielectric barrier discharge reactor used for deposition of nanocomposite coatings”, J. Profili, S. Dap, O. Levasseur, N. Naudé, A. Belinger, L. Stafford, and N. Gherardi, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 50 (2017) 075201 (13pp).
- [R5] “Influence of substrate outgassing on plasma kinetics during wood treatment in He dielectric barrier discharges at atmospheric pressure”, O. Levasseur, R.K. Gangwar, N. Naudé, N. Gherardi, and L. Stafford, *Plasma Process Polym* 2016; 9999: 201600172.
- [R6] “Deposition of nanocomposite coating on wood using atmospheric pressure cold discharge”, J. Profili, O. Levasseur, N. Naudé, L. Stafford, N. Gherardi, *Surface and Coatings Technology* (2016), DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.10.095.
- [R7] “Determination of the electron temperature in plane-to-plane He dielectric barrier discharges at atmospheric pressure”, R.K. Gangwar, O. Levasseur, N. Naudé, N. Gherardi, F. Massines, and L. Stafford, *Plasma Sources Science and Technology*, 25 015011 (2016).
- [R8] “Maximization of the working domain of an Atmospheric Pressure Townsend Discharge (APTD) using a current-source static converter”, M.C. Bouzidi, X. Bonnin, N. Naudé, H. Piquet, A. Belinger, N. Gherardi, *Journal of Physics: Conference Series* 550 (2014) 012044.
- [R9] “Plasma synthetic jet actuator: electrical and optical analysis of the discharge”, A. Belinger, N. Naudé, J.P. Cambronne, D. Caruana, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 47 (2014) 345202.
- [R10] “Experimental and modeling study of organization phenomena in dielectric barrier discharges with structurally-inhomogeneous wood substrates”, O. Levasseur, J. Profili, R. Gangwar, N. Naudé, R. Clergereaux, N. Gherardi, L. Stafford, *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 23, 054006 (2014).
- [R11] “Adding of nitrogen in helium DBD: consequences on the self-organization of the discharge”, A. Belinger, N. Naudé, N. Gherardi, *IEEE Trans. on Plasma Sci*, vol. 42, Issue 10, 2816-2817 (2014).
- [R12] “Organization of dielectric barrier discharges in the presence of structurally-inhomogeneous wood substrates”, O. Levasseur, A. Bouarouri, N. Naudé, R. Clergereaux, N. Gherardi, L. Stafford, *IEEE Trans. on Plasma Sci*, vol. 42, Issue 10, 2366 - 2367 (2014)].
- [R13] “Design of a current converter to maximize the power into homogeneous Dielectric Barrier Discharge (DBD) devices”, X. Bonnin, H. Piquet, N. Naudé, C. Bouzidi, N. Gherardi, JM Blaquiere, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* (2013) 64: 10901.
- [R14] “Polyimide Lifetime under Partial Discharge Aging: Effects of Temperature, Pressure and Humidity”, E. Sili, J.P. Cambronne, N. Naudé, R. Khazaka, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* Vol. 20, No. 2; April 2013.
- [R15] “Role of substrate outgassing on the formation dynamics of either hydrophilic or hydrophobic wood surfaces in atmospheric-pressure, organosilicon plasmas”, O. Levasseur, L. Stafford, N. Gherardi, N. Naudé, E. Beche, J. Esvan, P. Blanchet, B. Riedl, A. Sarkissian, *Surface and Coatings Technology*, (234), p.42-47, 2013
- [R16] “Deposition of Hydrophobic Functional Groups on Wood Surfaces Using Atmospheric-Pressure Dielectric Barrier Discharge in Helium-Hexa-

- methyldisiloxane Gas Mixtures*”, Plasma Processes and Polymers, O. Levasseur, L. Stafford, N. Gherardi, N. Naudé, V. Blanchard, P. Blanchet, B. Riedl, A. Sarkissian, 9 (2012) 1168-1175.
- [R17] “*Atmospheric Pressure Low Temperature Direct Plasma Technology: Status and Challenges for Thin Film Deposition*”, F. Massines, C. Sarra-Bournet, F. Fanelli, N. Naudé, N. Gherardi, Plasma Process. Polym. 2012, 9, 1041–1073.
- [R18] “*Influence of electromagnetic radiation on the power balance in a radiofrequency microdischarge with a hollow needle electrode*”, B. Despax, O. Pascal, N. Gherardi, N. Naudé, A. Belinger, L. C. Pitchford, Applied Physics Letters, vol. 101, 14 (2012).
- [R19] “*Influence of the Spark Discharge Size on a Plasma Synthetic Jet Actuator*”, A. Belinger, P. Hardy, N. Gherardi, N. Naudé, J. P. Cambronne, D. Caruana, , IEEE Transactions on Plasma Science, Volume: 39, Issue: 11 , Part: 1, 2334 – 2335, 2011.
- [R20] “*Absolute Nitrogen Atom Density Measurements by Two-Photon Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy in Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharges of Pure Nitrogen*”, Et. Es-Sebbar, N. Gherardi, C. Sarra-Bournet, N. Naudé, F. Massines, J. Appl. Phys. 106, 073302 (2009).
- [R21] “*Recent advances in the understanding of homogeneous dielectric barrier discharges*”, F. Massines, N. Gherardi, N. Naudé, P. Ségur, Eur. Phys. J. Appl. Phys. 47 2 (2009) 22805.
- [R22] “*Influence of gas flow dynamics on discharge stability and on the uniformity of atmospheric pressure PECVD thin film*”, H. Caquineau, I. Enache, N. Gherardi, N. Naudé and F. Massines, J. Phys. D: Appl. Phys. 42 (2009) 125201.
- [R23] “*Influence of the Surface Conductivity on the stability of a Glow Dielectric Barrier Discharge*”, N. Naudé, F. Massines : IEEE Transactions on Plasma Science, vol. 36, no. 4, pp. 1322-1323, août 2008.
- [R24] “*Electrical model of an Atmospheric Pressure Glow Discharge (APGD)*” I. Enache, N. Naudé, J.P. Cambronne, N. Gherardi, F. Massines, Eur. Phys. J. Appl. Phys., 33, pp. 15-21, 2006.
- [R25] “*Glow and Townsend dielectric barrier discharge in various atmosphere*”, F. Massines, N. Gherardi, N. Naudé, P. Ségur, Plasma Phys. Control. Fusion, 47, pp. B577-B588, 2005.
- [R26] “*Electrical model and analysis of the transition from an atmospheric pressure Townsend discharge to a filamentary discharge*”, N. Naudé, J.P. Cambronne, N. Gherardi, F. Massines, J. Phys. D: Appl. Phys., 38, pp. 530-538, 2005.
- [R27] “*Electrical model of an Atmospheric Pressure Townsend-like Discharge (APTD)*”, N. Naudé, J.P. Cambronne, N. Gherardi, F. Massines, Eur. Phys. J. Appl. Phys., 29, pp. 173-180, 2005.

2. Conférences internationales

a) Avec comité de lecture et publication des actes

- [Ci1] “*Characterization of memory effects in DBDs by spatially and temporally resolved Electrical and Optical Diagnostics*”, N. Naudé, conférence invitée, 23th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC 23) 2017, Montréal, Canada, 30 juillet – 4 août 2017.
- [Ci2] “*Influence of argon dielectric barrier discharges on ethyl lactate plasma polymers*”, M. Laurent, E. Desjardins, M. Meichelboeck, N. Naudé, L. Stafford, N. Gherardi, G. Laroche, , 23th International Symposium on

- Plasma Chemistry (ISPC 23) 2017, Montréal, Canada, 30 juillet – 4 août 2017.
- [Ci3] “Time-resolved study of the electron temperature and number density of argon metastable atoms in argon-based Dielectric Barrier Discharges”, E. Desjardins, M. Laurent, A. Durocher-Jean, G. Laroche, N. Gherardi, N. Naudé, L. Stafford, 23th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC 23) 2017, Montréal, Canada, 30 juillet – 4 août 2017.
- [Ci4] “Remote atmospheric pressure plasma for improving acid-base surface properties of PEEK polymer: relevance to coating adhesion”, L. Brès, N. Gherardi, N. Naudé, B. Rives, , 23th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC 23) 2017, Montréal, Canada, 30 juillet – 4 août 2017.
- [Ci5] “*Memory effect in a dielectric barrier discharge in N₂: phenomena in the gas bulk versus phenomena on the dielectrics surfaces*”, C. Tyl, X. Lin, N. Naudé, S. Dap, N. Gherardi, International Conference on Plasmas and Ionized Gases 2017, Lisbonne, Portugal, 9-14 juillet 2017.
- [Ci6] “*Memory effect in a Dielectric Barrier Discharge in N₂/O₂ mixture: absolute atom density measurements by Two-photon Absorption Laser-Induced Fluorescence (TALIF) spectroscopy*”, X.Lin, C.Tyl, S.Dap, N.Naudé, N.Gherardi, International Conference on Plasmas and Ionized Gases 2017, Lisbonne, Portugal, 9-14 juillet 2017.
- [Ci7] “*Deposition of TiO₂-SiO₂ nanocomposite coatings using atmospheric-pressure plasmas*”, J. Profili, N. Gherardi, N. Naudé and L. Stafford, 11th IEEE Nanotechnology Materials and Devices Conference (NMDC 2016), 9-12 Octobre 2016, Toulouse France.
- [Ci8] “Cold Atmospheric Pressure Plasma treatment of PEEK and PEKK based composite for aeronautical purposes”, L. Bres, N. Naudé, N. Gherardi, B. Rives, PSE 2016, Garmisch-Partenkirchen, Allemagne, 12-16 septembre 2016.
- [Ci9] “*Investigation of the local current in homogeneous Dielectric Barrier Discharge*”, N. Naudé, M.C. Bouzidi, V. Roustit, C. Tyl, S. Dap, A. Belinger, N. Gherardi, 15th Int. Symp. on High Pressure Low Temp. Plasma Chemistry (HAKONE XV), 11-16 septembre 2016, Brno, République Tchèque.
- [Ci10] “*Role of the He metastable in self organized DBD at atmospheric pressure*”, A. Belinger, N. Naudé, N. Gherardi, 15th Int. Symp. on High Pressure Low Temp. Plasma Chemistry (HAKONE XV), 11-16 septembre 2016, Brno, République Tchèque.
- [Ci11] “*Multifunctional thin films deposited in an atmospheric pressure Townsend discharge for protecting wood*”, A. Koronai, J. Profili, N. Gherardi, N. Naudé, L. Stafford, O. Lévassieur, PSE 2015, Garmisch-Partenkirchen, Allemagne, 15-19 septembre 2015.
- [Ci12] “*Memory effects in Atmospheric Pressure Townsend Discharges in N₂ and air*”, N. Naudé, A. Belinger, S. Dap, N. Gherardi, International Conference on Plasmas and Ionized Gases 2015, Iasi, Roumanie, 26-31 juillet 2015.
- [Ci13] “*Transition from diffuse to self organized filament in a high frequency DBD*”, A. Belinger, N. Naudé, N. Gherardi, International Conference on Plasmas and Ionized Gases 2015, Iasi, Roumanie, 26-31 juillet 2015
- [Ci14] “*Synthesis of silica-like coatings containing metal-oxide NPs by nitrogen-based DBD*”, N. Gherardi, J. Profili, A. Koronai, N. Naudé, S. Dap, O. Lévassieur, L. Stafford, 22th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC 22) 2015, Antwerp, Belgique, 5-10 juillet 2015.

- [Ci15] “*Maximization of the working domain of an Atmospheric Pressure Townsend Discharge (APTD) using a current-source static converter*”, M.C. Bouzidi, X. Bonnin, N. Naudé, H. Piquet, A. Belinger, N. Gherardi, 14th Int. Symp. on High Pressure Low Temp. Plasma Chemistry (HAKONE XIV), 21-26 septembre 2014, Zinnowitz, Allemagne.
- [Ci16] “*Production of seed electrons in Atmospheric Pressure Townsend Discharges in nitrogen/oxygen mixtures*”, S. Dap, M.C. Bouzidi, P. Hotmar, H. Caquineau, N. Naudé, N. Gherardi, 14th Int. Symp. on High Pressure Low Temp. Plasma Chemistry (HAKONE XIV), 21-26 septembre 2014, Zinnowitz, Allemagne.
- [Ci17] “*Self-organized discharge in helium DBD at atmospheric pressure*”, Pham Thi Hond Nhung, A. Belinger, N. Naudé, N. Gherardi, 14th Int. Symp. on High Pressure Low Temp. Plasma Chemistry (HAKONE XIV), 21-26 septembre 2014, Zinnowitz, Allemagne.
- [Ci18] “*Deposition of nano-composite thin films in homogeneous dielectric barrier discharge*”, J. Profili, O. Levasseur, N. Naudé, L. Stafford, N. Gherardi, 14th Int. Symp. on High Pressure Low Temp. Plasma Chemistry (HAKONE XIV), 21-26 septembre 2014, Zinnowitz, Allemagne.
- [Ci19] “*Maximization of the working domain of an Atmospheric Pressure Townsend Discharge (APTD) using a current-source static converter*”, M.C. Bouzidi, X. Bonnin, N. Naudé, H. Piquet, A. Belinger, N. Gherardi, High-Tech Plasma Processes (HTPP), 22-27 Juin 2014, Toulouse.
- [Ci20] “*Plasma deposition of multifunctional, nanostructured coatings on wood surfaces using cold, dielectric barrier discharges*”, O. Levasseur, J. Profili, L. Stafford, N. Gherardi, N. Naudé, B. Riedl, P. Blancher, ECWM7, 7th European Conference on Wood Modification, Lisbon, Portugal, 2014.
- [Ci21] “*On the nature of the discharges in samples fed by bipolar pulse like voltage and its possible impact on the detection of PD in machines fed by inverter*”, T. Billard, T. Lebey, A. Belinger, N. Naudé, N. Gherardi, ISEIM 2014, 7th International Symposium on Electrical Insulating Materials, Niigata City, Japan, 2014.
- [Ci22] “*Synthesis homogeneous nanocomposite thin films by dielectric barrier discharge at atmospheric pressure*”, J. Profili, O. Levasseur, N. Naudé, L. Stafford, N. Gherardi, HTPP2014, 13rd High Tech Plasma Processes, Toulouse, France, 2014.
- [Ci23] “*Organization of Dielectric Barrier Discharges in the Presence of Structurally-Inhomogeneous Wood Substrates*”, O. Levasseur, A. Bouarouri, N. Naudé, R. Clergereaux, N. Gherardi, L. Stafford, Canadian Association of Physicists (CAP) 2013, 27-31 mai 2013, Montréal, Canada.
- [Ci24] “*Deposition of SiO₂/TiO₂ nanocomposite thin films by Atmospheric Pressure Townsend Discharge*”, J. Profili, L. Stafford, N. Naudé, N. Gherardi, Canadian Association of Physicists (CAP) 2013, 27-31 mai 2013, Montréal, Canada.
- [Ci25] “*Role of the HMDSO and TTIP precursors in He plasmas used for the deposition of thin coatings on wood substrates*”, O. Levasseur, R.K. Gangwar, J. Profili, N. Naudé, N. Gherardi, L. Stafford, Canadian Association of Physicists (CAP) 2013, 27-31 mai 2013, Montréal, Canada.
- [Ci26] “*Atmospheric Pressure Townsend Discharges in nitrogen with small admixtures of oxygen: discussion on the origin of the memory effect*”, N. Naudé, C. Bouzidi, M. Dang Van Sung Mussard, L. Puechagut, A. Belinger, P. Ségur, N. Gherardi, ICPIG, International Conference on Plasmas and Ionized Gases, Grenade, Espagne, 2013.

- [Ci27] “*Spectroscopic diagnostic of atmospheric-pressure He dielectric barrier discharges applied to the functionalization of wood surfaces*”, R.K. Gangwar, N. Gherardi, L. Stafford, O. Levasseur, N. Naudé, ICPIG, International Conference on Plasmas and Ionized Gases, Grenade, Espagne, 2013.
- [Ci28] “*Deposition of inorganic nanocomposite thin films by dielectric barrier discharge*”, J. Profili, N. Gherardi, L. Stafford, O. Levasseur, N. Naudé, 5th Central European Symposium on Plasma Chemistry, Balatonalmadi, Hongrie, 2013.
- [Ci29] “*Deposition of SiO₂/TiO₂ nanocomposite thin films by Atmospheric Pressure Townsend Discharge*”, J. Profili, N. Gherardi, L. Stafford, O. Levasseur, R. Clergereaux, N. Naudé, International Vacuum Society: IVC 19, Paris, France, 2013.
- [Ci30] “*Time evolution of instabilities in dusty magnetized ECR plasma*”, A. Drenik, P. Yuryev, A. Vesel, N. Naudé, J. Margot, R. Clergereaux, ICPIG, International Conference on Plasmas and Ionized Gases, Grenade, Espagne, 2013.
- [Ci31] “*Deposition of SiO₂/TiO₂ nanocomposite thin films by Atmospheric Pressure Townsend Discharge*”, J. Profili, N. Gherardi, L. Stafford, O. Levasseur, R. Clergereaux, N. Naudé, Nanoworkshop 2013: 6th International Workshop on Polymer/Metal Nanocomposites, Toulouse, France, 2013.
- [Ci32] “*Role of Substrate Outgassing on the Formation Dynamics of Either Hydrophilic or Hydrophobic Wood Surfaces in Atmospheric-Pressure, Organosilicon Plasmas*”, O. Levasseur, L. Stafford, N. Gherardi, N. Naudé, P. Blanchet, B. Riedl, A. Sarkissan, AVS 59th Annual International Symposium and Exhibition, October 28, 2012.
- [Ci33] “*Helium plasma microjet for combined RF radiation and plasma treatment*”, B. Despax, N. Naudé, N. Gherardi, O. Pascal, L. Pitchford, 4th International Conference on Plasma Medicine, Orléans France, 2012.
- [Ci34] “*Diagnostic of Atmospheric-Pressure He Discharges Controlled by Dielectric Barriers in Presence of Complex Polymer Samples*”, O. Levasseur, L. Stafford, N. Gherardi, N. Naudé, 59th American Vacuum Society (AVS) International Symposium & Exhibition, Tampa Bay, USA, 2012.
- [Ci35] “*Organization of dielectric barrier discharges in the presence of structurally-inhomogeneous wood substrates*”, O. Levasseur, A. Bouarouri, N. Naudé, R. Clergereaux, N. Gherardi, L. Stafford, 59th American Vacuum Society (AVS) International Symposium & Exhibition, Tampa Bay, USA, 2012.
- [Ci36] “*Diagnostic of atmospheric-pressure He discharges controlled by dielectric barriers in presence of porous wood samples*”, O. Levasseur, L. Stafford, N. Gherardi, N. Naudé, XXI Europhysics Conference on Atomic and Molecular Physics of Ionized Gases (ESCAMPIG), Viana do Castelo, Portugal, July 10-14, 2012.
- [Ci37] “*Numerical modelling of an atmospheric pressure plasma reactor using control volume methods and unstructured grids*”, M. Zakari, H. Caquineau, P. Ségur, F. Bras, N. Gherardi, N. Naudé, P. Descamps, XXI Europhysics Conference on Atomic and Molecular Physics of Ionized Gases (ESCAMPIG), Viana do Castelo, Portugal, July 10-14, 2012.
- [Ci38] “*Organization of dielectric barrier discharges in the presence of structurally-inhomogeneous wood substrates*”, O. Levasseur, A. Bouarouri, N.

- Naudé, R. Clergereaux, N. Gherardi, L. Stafford, XXI Europhysics Conference on Atomic and Molecular Physics of Ionized Gases (ESCAMPIG), Viana do Castelo, Portugal, July 10-14, 2012.
- [Ci39] “Study of a PECVD process using homogeneous dielectric barrier discharges at atmospheric pressure”, L. Maëchler, C. Cioarec, I. Enache, N. Naudé, H. Caquineau, F. Massines, N. Gherardi, SVC 2011 Techcon – Chicago, USA, April 16-21, 2011.
- [Ci40] “*Formation of superhydrophobic wood surfaces using an atmospheric pressure dielectric barrier discharge in He-HMDSO mixtures*”, O. Lévasseur, L. Stafford, N. Gherardi, N. Naudé, V. Blanchard, 20th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC 20), 2011.
- [Ci41] “*Formation of superhydrophobic wood surfaces using an atmospheric pressure dielectric barrier discharge in He-HMDSO mixtures*”, O. Lévasseur, L. Stafford, N. Gherardi, N. Naudé, V. Blanchard, 18th International Colloquium On Plasma Processes (CIP), Nantes, 2011.
- [Ci42] “*Comparative study of homogeneous dielectric barrier discharge in air and in pure N₂*”, D. Biran, N. Naudé, N. Gherardi, 2010 APS Meetings: 63rd Annual Gaseous Electronics Conference, Paris, France.
- [Ci43] “*Thin films by means of homogeneous dielectric barrier discharges at atmospheric pressure*”, N. Gherardi, L. Maechler, I. Enache, N. Naudé, H. Caquineau, F. Massines, CIP 2009: 17th International Colloquium on Plasma Processes, 22-26 juin 2009, Marseille, France.
- [Ci44] “*Silicon-based coatings by Atmospheric Pressure Townsend Discharge*”, N. Gherardi, L. Maechler, I. Enache, N. Naudé, H. Caquineau, F. Massines, III Central European Symposium on Plasma Chemistry, 23-27 août 2009, Kiev, Ukraine.
- [Ci45] “*HMDSO Deposition at 1 Atmosphere*”, N. Gherardi, L. Maechler, I. Enache, N. Naudé, H. Caquineau, F. Massines, AVS 56th International Symposium, 8-13 novembre 2009, San Jose, USA.
- [Ci46] “*APGD and APTD for the deposition of silicon based thin films from N₂O/HMDSO mixtures: application to gas-barrier layers*”, N. Gherardi, L. Maechler, C. Sarra-Bournet, N. Naudé, F. Massines, ISPC 19: 19th International Symposium on Plasma Chemistry, Bochum, Germany. 2009.
- [Ci47] “*Recent advances in the understanding of homogeneous dielectric barrier discharges*”, F. Massines, N. Gherardi, N. Naudé, P. Ségur, 11th Int. Symp. on High Pressure Low Temp. Plasma Chemistry (HAKONE XI), 7-12 septembre 2008, Ile d’Oléron, France.
- [Ci48] “*The influence of the flow dynamics on deposition uniformity in townsend discharge at atmospheric pressure*”, I. Enache, H. Caquineau, N. Gherardi, N. Naudé, F. Massines, 11th Int. Symp. on High Pressure Low Temp. Plasma Chemistry (HAKONE XI), 7-12 septembre 2008, Ile d’Oléron, France.
- [Ci49] “*Active species generation of homogeneous DBD in N₂: experiment and modelling*”, N. Gherardi, Et. Es-Sebbar, C. Sarra-Bournet, N. Naudé, F. Massines, D. Tzyganov, P. Ségur, S. Pancheshnyi, 11th Int. Symp. on High Pressure Low Temp. Plasma Chemistry (HAKONE XI), 7-12 septembre 2008, Ile d’Oléron, France.
- [Ci50] “*Influence of NH₃/SiH₄ ratio on amorphous silicon nitride coatings deposited with Ar/NH₃/SiH₄ homogeneous DBD*”, J. Larrieu, S. Pouliquen, P. Lecouvreur, S. Quoizola, N. Naudé, F. Massines., accepté, 11th Int. Symp. on High Pressure Low Temp. Plasma Chemistry (HAKONE XI), 7-12 septembre 2008, Ile d’Oléron, France.

- [Ci51] “*Atmospheric pressure plasma for deposition of hydrogenated silicon nitride SiNx:H films for photovoltaic application*”, S. Pouliquen, J. Larrieu, N. Naudé, S. Quoizola, P. Lecouvreux, C. Picard, N. Gherardi, R. Monna, D. Jahan, F. Massines, 23^e Conférence européenne sur l'énergie photovoltaïque (EPVSEC), 1-5 septembre 2008, Valence, Espagne.
- [Ci52] “*Passivating and physico-chemical properties of silicon nitride deposited by atmospheric pressure plasma for photovoltaic application*”, P. Lecouvreux, J. Larrieu, N. Naudé, S. Quoizola, S. Pouliquen, C. Picard, E. Bêche, N. Gherardi., R. Monna, D. Jahan, A. Cuevas, F. Massines, 23^e Conférence européenne sur l'énergie photovoltaïque (EPVSEC), 1-5 septembre 2008, Valence, Espagne.
- [Ci53] “*About the role of wire mesh electrodes to get an homogeneous dielectric barrier discharge in air at atmospheric pressure*”, N. Naudé, S. Okazaki, N. Gherardi and F. Massines, 18th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC 18), 26-31 août 2007, Kyoto (Japon).
- [Ci54] “*Comparison of N₂-O₂ and N₂-N₂O Townsend Dielectric Barrier Discharge*”, Et-Touhami ES-Sebbar; Nicolas Gherardi; Nicolas Naudé; Françoise Massines, 18th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC 18), 26-31 août 2007, Kyoto (Japon).
- [Ci55] “*Transition from Atmospheric Pressure Townsend Discharge (APTD) to filamentary discharge in N₂/O - containing mixtures*”, N. Gherardi, N. Naudé, Et. Es-Sebbar, I. Enache, H. Caquineau, F. Massines, in Proc. of 10th Int. Symp. on High Pressure Low Temp. Plasma Chemistry (HAKONE X), 4-8 septembre 2006, Saga, Japan, pp.21-24.
- [Ci56] “*Atmospheric pressure Townsend Discharge and thin film coatings*”, F. Massines, N. Gherardi, J.P. Cambronne, N. Naudé, H. Caquineau, I. Enache, 8th Asia-Pacific Conference on Plasma Science and Technology (8th APCPST), 2-6 Juillet 2006, Cairns (Australie).
- [Ci57] “*Effect of plasma actuators on a flate laminar boundary layer in subsonic condition*”, A. Seraudie, E. Aubert, N. Naudé, J-P Cambronne : 3rd AIAA Flow Control Conference, 5-8 Juin 2006, San Francisco.
- [Ci58] “*Electrical model of an Atmospheric pressure Townsend-like discharge (APTD) in Nitrogen*”, N. Naudé, J.P. Cambronne, N. Gherardi, F. Massines : XV International Conference on Gas Discharge and their Applications (GD 2004), 5-10 Septembre 2004, Toulouse.
- [Ci59] “*Electrical model of an Atmospheric Pressure Townsend-like Discharge (APTD) : application to the determination of the gas temperature*”, N. Naudé, N. Gherardi, ET. Es-Sebbar, J.P. Cambronne, F. Massines : 9th International Symposium on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry (Hakone IX), 23-26 Août 2004, Padova (Italie).
- [Ci60] “*Breakdown of dielectric barrier glow discharges at atmospheric pressure in He and N₂ : experimental study and numerical modelling*”, F. Massines, P. Ségur, N. Gherardi, C. Kamphan, C. Jimenez, M. C. Bordage, J.P. Cambronne, N. Naudé, J. Perrin : 4th International Conference on Plasma Physics & Plasma Technology (PPPT 4), pp. 23-27, 16-18 Septembre 2003, Minsk (Biélorussie).
- [Ci61] “*Evolutionary electrical model of homogeneous discharge*”, N. Naudé, J.P. Cambronne, N. Gherardi, F. Massines : 10th European Conference on Power Electronics and Applications (EPE 2003), 2-4 Septembre 2003, Toulouse.
- [Ci62] “*Dielectric barrier glow discharge: science and application*”, F. Massines, P. Ségur, N. Gherardi, C. Khamphan, C. Jimenez, M.C. Bordage,

- J.P. Cambronne, N. Naudé : 16th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC 16), 23-27 Juin 2003, Taormina (Italie).
- [Ci63] “*Electrotechnical approach of a process based on glow dielectric barrier discharge*”, N. Naudé, J.P. Cambronne, N. Gherardi, F. Massines : 16th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC 16), 23-27 Juin 2003, Taormina (Italie).
- [Ci64] “*Glow dielectric barrier discharge: Townsend discharge in nitrogen, subnormal glow discharge in helium*”, F. Massines, N. Gherardi, N. Naudé, J.P. Cambronne : 14th International Conference on Gas Discharges and their Applications (GD2002), pp. 207-210, 2-6 Septembre 2002, Liverpool (Angleterre).
- [Ci65] “*Two different origins for the destabilization of a glow dielectric barrier discharge in nitrogen*”, N. Gherardi, E. Croquesel, N. Naudé, P. Veis, F. Massines : 8th International Symposium on High Pressure, Low Temperature Plasma Chemistry (HAKONE VIII), pp. 23-27, 21-25 Juillet 2002, Puhajarve (Estonie).

b) Sans comité de lecture et sans publication des actes

- [Ci66] “*New developments in efficient industrial atmospheric plasma activation: the plasma dose approach for coatings adhesion*”, L. Brès, N. Gherardi, N. Naudé, B. Rives, IntAircoat Conference, Dublin, Irlande, 10 et 11 mai 2017.
- [Ci67] “*Role of the HMDSO and TTIP precursors in He plasmas used for the deposition of thin coatings on wood substrates*”, O. Levasseur, R.K.Gangwar, J. Profili, N. Naudé, N. Gherardi, and L. Stafford, Colloque Plasma-Québec, Montréal, Canada, mai 2013.
- [Ci68] “*Décharge à Barrière Diélectrique (DBD) Homogène dans N₂ à pression atmosphérique : Origine et étude de l’effet mémoire*”, M. C. Bouzidi, N. Naudé, N. Gherardi, Colloque Plasma-Québec, Montréal, Canada, mai 2013.
- [Ci69] “*Rôle du dégazage de substrats de bois sur la dynamique de formation de surfaces hydrophobes ou hydrophiles dans des plasmas organosiliciés à la pression atmosphérique*”, O. Levasseur, L. Stafford, N. Gherardi, N. Naudé, P. Blanchet, B. Riedl, A. Sarkissan, Colloque Plasma-Québec, Montréal, Canada, mai 2012.
- [Ci70] “*Organisation de décharges à barrière diélectrique en présence de substrats de bois structurellement inhomogènes*”, O. Levasseur, A. Bouarouri, N. Naudé, R. Clergereaux, N. Gherardi et L. Stafford, Colloque Plasma-Québec, Montréal, Canada, mai 2012.
- [Ci71] “*Influence des caractéristiques géométriques et électriques du diélectrique sur une Décharge à Barrière Diélectrique homogène dans l’azote à pression atmosphérique*”, M. C. Bouzidi, N. Naudé, H. Piquet, X. Bonnin, N. Gherardi, Colloque Plasma-Québec, Montréal, Canada, mai 2012.
- [Ci72] “*Alimentation électrique de type source de courant pour une Décharge à Barrière Diélectrique homogène dans l’azote à pression atmosphérique*”, X. Bonnin, H. Piquet, N. Naudé, M. C. Bouzidi, N. Gherardi, Colloque Plasma-Québec, Montréal, Canada, mai 2012.

- [Ci73] “*Diagnostic d’une décharge à barrière diélectrique dans l’hélium à la pression atmosphérique en présence de substrats de bois poreux*”, O. Levasseur, L. Stafford, N. Gherardi, N. Naudé, Colloque Plasma-Québec, Montréal, Canada, mai 2012.
- [Ci74] “*Dépôt de couches hyperhydrophobes sur le bois au moyen d’un plasma froid à la pression atmosphérique contrôlé par barrière diélectrique*”, O. Levasseur, L. Stafford, N. Gherardi, N. Naudé, V. Blanchard, Colloque Plasma-Québec, Montréal, Canada, mai 2011.
- [Ci75] “*Homogeneous DBD in N₂: 1) LIF, TALIF and electrical measurements*”, N. Gherardi, Et. Es-Sebbar, C. Sarra-Bournet, N. Naudé, F. Massines, 61st Gaseous Electronics Conference, 13-17 octobre 2008, Dallas.
- [Ci76] “*Comparision of Townsend Dielectric Barrier Discharge in N₂, N₂-O₂ and N₂-N₂O: behaviour and radicals density*”, F. Massines, Et. Es-sebbar, N. Gherardi, N. Naudé, D. Tsyganov, P. Ségur, S. Pancheshnyi, 35th EPS Plasma Physics Conference, 9-13 juin 2008, Hersonissos, Crète, Grèce.
- [Ci77] “*PACVD at atmospheric pressure using homogeneous dielectric barrier discharges*”, N. Gherardi, I. Enache, Th. Paulmier, L. Maechler, H. Caquineau, N. Naudé, F. Massines, 21st International Conference on Surface Modification Technologies, 24-26 septembre 2007, Paris.

3. Conférences nationales

a) Avec comité de lecture et publication des actes

- [Cn1] “*Alimentation électrique des dispositifs de décharge à barrière diélectrique (DBD)*”, X. Bonnin, H. Piquet, N. Naudé, N. Gherardi, Conférence Electrotechnique du Futur 2011, 14-15 décembre 2011, Belfort.
- [Cn2] “*Augmentation de la puissance dans une décharge de Townsend à la pression atmosphérique (DTPA)*”, N. Naudé, J-P Cambronne, N. Gherardi, F. Massines : Electrotechnique du Futur 2005, 14-15 septembre 2005, Grenoble.
- [Cn3] “*Modélisation d’une décharge luminescente à la pression atmosphérique (DLPA)*”, I. Enache, N. Naudé, J.P. Cambronne, N. Gherardi, F. Massines : Electrotechnique du Futur 2005, 14-15 septembre 2005, Grenoble.
- [Cn4] “*Influence de la température sur une décharge homogène à la pression atmosphérique*”, N. Naudé, J.P. Cambronne, N. Gherardi, F. Massines : Electrotechnique du Futur 2003, 9-10 Décembre 2003, Gif sur Yvette.
- [Cn5] “*Alimentation contrôlée d’une décharge luminescente à la pression atmosphérique*”, S. Carré, N. Naudé, J.P. Cambronne, N. Gherardi, F. Massines : Electrotechnique du Futur 2003, 9-10 Décembre 2003, Gif sur Yvette.
- [Cn6] “*Prise en compte de l’alimentation et de l’interface de mesure dans la modélisation électrotechnique d’une décharge homogène*”, N. Naudé, J.P. Cambronne, F. Massines : Electrotechnique du Futur 2001, pp. 249-254, 14-15 Novembre 2001, Nancy.

b) Sans publication des actes

- [C1] “*Etude d’un plasma froid à la pression atmosphérique pour l’activation de surface des composites à matrice PEEK et PEKK*”, L. Brès, N. Gherardi, N. Naudé, B. Rives, Journées Expert Labs – Juin 2016 – Fuveau.

- [C2] “*Etude de l’effet mémoire dans les décharges à barrière diélectrique en mélange N_2/O_2 : quantification des espèces par fluorescence induite par laser et spectroscopie optique d’émission*”, X. Lin, S. Dap, V. Roustit, N. Naudé, A. Belinger, N. Gherardi- Congrès de la division plasma de la Société Française de Physique – Juin 2016 – Nancy
- [C3] “*Synthèse de couches minces nano-composites homogènes par décharge à barrière diélectrique à la pression atmosphérique*”, J. Profili, O. Levasseur, N. Naudé, L. Stafford, N. Gherardi, XIII^{ème} Congrès de la Division Plasma de la Société Française de Physique, Toulouse, 2014.
- [C4] “*Modélisation fluide unidimensionnelle d’une décharge contrôlée par barrière diélectrique en mélange Ar – NH_3 à pression atmosphérique*”, F. Bras, N. Gherardi, N. Naudé, P. Ségur, XI^{ème} Congrès de la Division Plasma de la Société Française de Physique, Bordeaux, 10 au 12 mai 2010.
- [C5] “*Etude d’une décharge contrôlée par barrière diélectrique homogène à la pression atmosphérique en mélange N_2-O_2 et N_2-N_2O* ”, N. Naudé, R. Wild, Et. Es-sebbar, F. Massines, N. Gherardi, X^{ème} Congrès de la Division Plasma de la Société Française de Physique, Paris, 19 au 21 mai 2008.
- [C6] “*Etude du couplage générateur-décharge pour le développement d’un procédé de traitement de surface*”, F. Massines, N. Naudé, J. P. Cambronne, N. Gherardi : Journées thématique du réseau Plasmas Froids : Génération de Plasmas à la pression atmosphérique, 27 novembre 2002, Orsay.

4. Brevets

- [B1] F. Massines, N. Naudé, D. Jahan, “*Procédé et dispositif de production d’une décharge homogène sur substrats non isolants*”, Dépôt N° FR-07 59201 du 21 Novembre 2007 par Air Liquide et le CNRS WO2008FR51997 20081105 étendu au monde N° WO09068784
- [B2] M. Duran, N. Naudé, J-P Cambronne, N. Gherardi, F. Massines, P. Cussac, “*Procédé d’allumage et d’entretien d’une décharge homogène à la pression atmosphérique et procédé de traitement de surface d’un substrat, en particulier d’un substrat verrier, par une telle décharge*”, déposé le 21/12/2005, FR05/13058.

Remarque : ce brevet a depuis été abandonné par la société Saint-Gobain

5. Chapitres d’ouvrages

- [O1] “*Diagnostiques électriques et alimentations des Décharges à Barrière Diélectrique*”, N. Naudé, J. Paillol, A. Belinger, R. Subileau, Plasma et son environnement – Plasmas Froids en France et au Québec, Publications Mission Ressources et Compétences Technologiques, 2012, ISBN 978-2-918701-09-5.

IV. Projet de Recherche

Pour la suite de ma carrière, mon objectif reste le développement industriel de procédés de dépôts de couches minces par plasmas homogènes à la pression atmosphérique. Les travaux réalisés dans le cadre du projet FUI BATIR ont permis de montrer la potentialité de cette technologie sans toutefois arriver à son industrialisation. Pour cela, il reste des verrous à lever concernant la stabilité de la décharge en présence d'impuretés (gaz oxydant, précurseur liquide, nanoparticules), le contrôle du procédé et la vitesse de dépôt. Sur les aspects liés à la physique des décharges à pression atmosphérique, les verrous à lever concernent la compréhension des mécanismes de transition d'une décharge de Townsend à une décharge luminescente et le rôle des surfaces diélectriques dans l'obtention d'une décharge homogène dans l'air.

Ainsi, à l'échelle des cinq à dix prochaines années, mes activités de recherche s'inscriront dans la continuité de celles présentées précédemment avec néanmoins un volet renforcé concernant les aspects traitements de surfaces. En effet, suite au départ de Nicolas Gherardi en septembre 2016, j'ai été amené à m'impliquer de manière plus active dans cette thématique.

Mes activités pourront se décomposer en trois axes :

- Diagnostics électriques des DBD : *l'objectif est de développer des outils permettant d'étude et/ou le contrôle in-situ des DBD et des procédés associés.*
- Physique des DBD homogènes : *afin d'améliorer la compréhension des mécanismes à l'origine de l'obtention d'une DBD homogène.*
- Traitements de surfaces par plasmas froids à pression atmosphérique.

A. Diagnostics électriques des DBD

Les mesures électriques sont certainement les mesures les plus employées pour l'étude des Décharges à Barrières Diélectriques. Elles peuvent permettre de distinguer les régimes de décharge (filamentaire, Townsend, luminescent), de calculer la puissance transférée à la décharge et bien plus encore à condition de les coupler à des diagnostics optiques ou encore à des modèles comme je l'ai présenté précédemment [15, 69, 70].

Concernant les aspects diagnostics électriques, mon objectif principal sera de développer une mesure du courant de décharge résolue spatialement en améliorant la résolution spatiale et temporelle par rapport à ce qui a été réalisé dans la thèse de M.C. Bouzidi [38]. De plus, suite à la thèse de J. Profili [68], dans le cadre d'une collaboration avec le Pr. Luc Stafford j'aimerai développer un diagnostic résolu spatialement de la présence de nanoparticules à partir de mesures électriques.

1. Mesure du courant résolue spatialement

Comme je l'ai montré précédemment, même dans le cas d'une décharge que l'on qualifie d'homogène, à chaque instant la densité de courant n'est pas parfaitement identique en tout point de la décharge. Dans ces conditions,

lorsque l'on calcule le courant de décharge et la tension gaz à partir des mesures électriques globales, on fait une erreur qui peut s'avérer importante dans certaines conditions. M. C. Bouzidi avait fragmenté l'électrode de masse en huit zones afin de pouvoir mesurer le courant en fonction du temps de résidence du gaz. Dans le cadre de la thèse de C. Tyl et du projet ANR-DFG REDBIRD, nous sommes en train d'améliorer la technique en développant une électrode de masse sous la forme d'une matrice comportant 64 zones de mesure. Cette électrode, réalisée par sérigraphie avec une encre d'argent, se compose de 64 carrés de 3,5 mm de côté et espacés de 300 μm (Figure 54-a). Compte tenu du très faible espacement entre les différents carrés et de l'épaisseur du diélectrique, cette électrode fractionnée se comporte comme une électrode pleine. Ceci a été validé par des modélisations du champ électrique en 2D et 3D ainsi que par des mesures électriques. Le contact électrique sur les 64 zones est réalisé à partir d'un PCB pourvu de 64 plots de connexion que l'on vient braser sur l'électrode en argent (Figure 54-b). L'ensemble est réalisé grâce au soutien de la plateforme 3DPHI et du service électronique de l'UPS.

Si on met de côté la réalisation de l'électrode fractionnée, le point critique concerne le système d'acquisition qui doit être capable de mesurer simultanément 64 signaux avec une bonne résolution et une fréquence d'échantillonnage élevée. Pour la thèse de Mohamed Chérif Bouzidi, nous avons utilisé un système commercial (National Instruments DAQ USB-X 6356) avec une résolution de 16 bits mais dont la fréquence d'échantillonnage était limitée à $1,25/M_{\text{ech}}/\text{voie/s}$. Ce qui correspondait à 1250 points de mesure par période pour un signal de fréquence 1 kHz, 125 points à 10 kHz, ... Cette fréquence d'échantillonnage est évidemment trop faible pour des signaux fortement non linéaires comme c'est le cas pour une DBD. C'est pourquoi, nous avons sollicité le service électronique du LAPLACE qui est en train de réaliser un nouveau système d'acquisition. Celui-ci permettra de mesurer simultanément les 64 voies ainsi que la tension appliquée et le courant total avec une fréquence d'échantillonnage comprise entre 10 et 25 $M_{\text{ech}}/\text{voie/s}$.

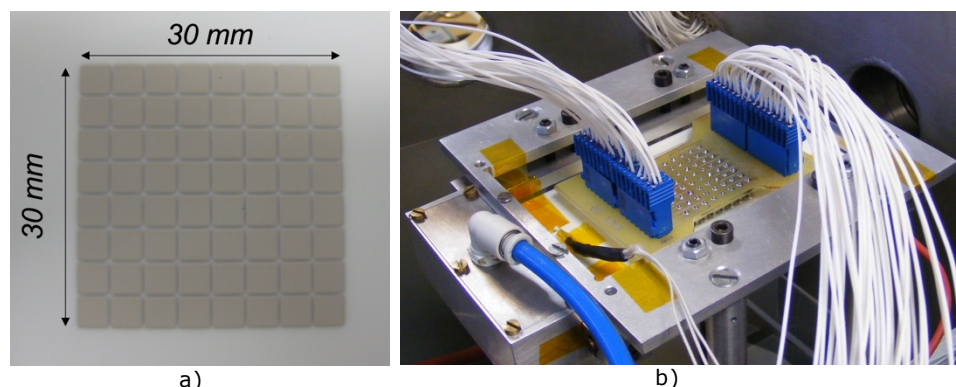


Figure 54: Cellule de décharge avec l'électrode fractionnée 64 zones de mesure

Les premiers essais du système d'acquisition sont en cours par le service électronique. En parallèle de cela, nous réalisons des tests sur l'électrode fractionnée 64 zones en utilisant le système d'acquisition 8 voies utilisé pour

la thèse de Mohamed Cherif Bouzidi. La Figure 55 présente un exemple de courant de décharge mesuré avec cette électrode fractionnée pour un gap gazeux de 2 mm dans le cas d'un mélange N_2 avec 50 ppm de O_2 . Comme on peut le voir, la densité de courant en sortie est plus importante qu'en entrée, ce qui indique que l'amorçage (point 1) a lieu en sortie de décharge là où l'effet mémoire est le plus important. Au maximum de courant (point 2), la décharge est très homogène, on observe seulement une densité de courant de décharge légèrement plus faible en entrée. Ce système de mesure permettra d'avoir un suivi spatio-temporel de la décharge. En effet, en couplant ces mesures aux traitements habituellement réalisés dans le cas d'une DBD [55, 69], il sera possible d'avoir en tout point et à chaque instant :

- le courant de décharge,
- la tension appliquée sur le gaz,
- la puissance dissipée.

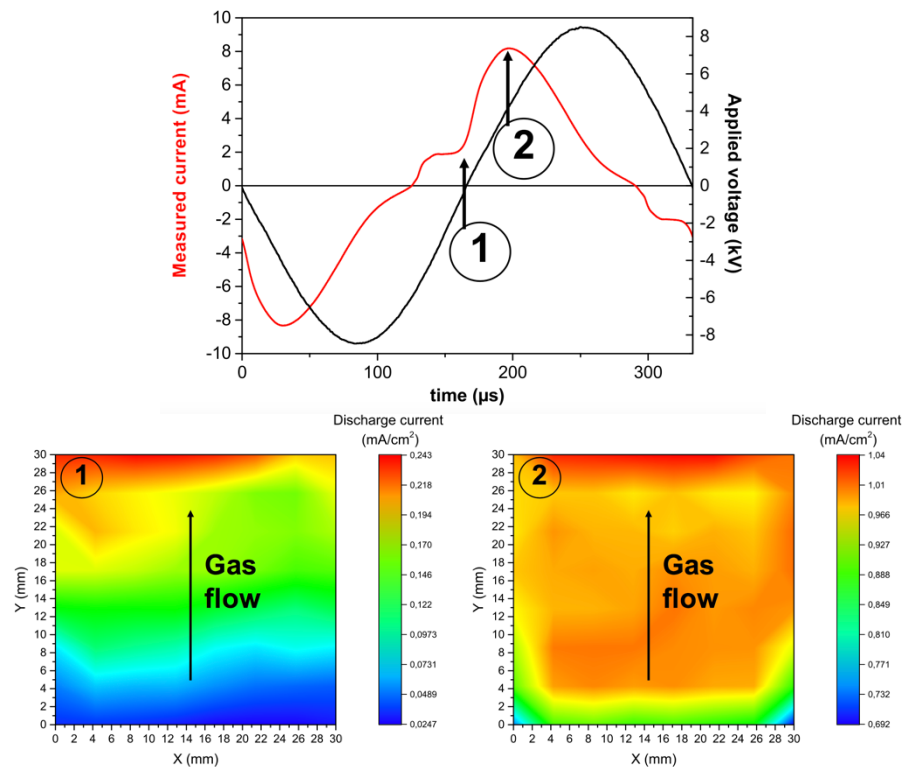


Figure 55: Premiers essais réalisés avec l'électrode fractionnée 64 zones (gap=2mm, N_2 + 50 ppm O_2 , $f=3$ kHz, $V_a=17kV_{CC}$)

Cet outil sera utilisé pour les études sur l'effet mémoire, par exemple, pour déterminer la cartographie de la production d'électrons germes entre deux décharges. En couplant ces mesures électriques à des diagnostics optiques (OES, imagerie, LIF, TALIF, CRDS) et des résultats de modélisation numérique (décharge, cinétique chimique) il sera possible d'améliorer la compréhension des phénomènes physiques mis en jeu dans le cadre de ces décharges. De plus, à l'avenir cet outil pourrait également être utilisé pour l'étude des phénomènes d'auto-organisation dans les DBD [71, 72]. Dans ce cas, la résolution spatiale serait sans doute limitée avec l'électrode réalisée mais le

savoir-faire accumulé lors du développement du présent système permettra de modifier la géométrie de l'électrode si nécessaire afin d'augmenter la résolution spatiale de cette technique de mesure.

2. Diagnosics des nanoparticules par mesure électrique

Les travaux réalisés par J. Profili [68] ont permis de mettre en évidence la difficulté d'analyser les distributions en taille et en charge des nanoparticules atomisées. La détermination de la distribution en taille par comptage des nanoparticules sur un substrat à partir d'images obtenues par microscopie électronique à balayage est longue et fastidieuse. Pour faciliter ces études, il serait intéressant de développer des techniques d'analyse in situ des nanoparticules dans la décharge. Ceci pourrait être réalisé par des mesures d'absorption ou de diffusion de la lumière. La présence des nanoparticules pourrait aussi entraîner des modifications du comportement électrique de la décharge comme cela a été étudié à basse-pression [73, 74]. En particulier, les travaux de ces auteurs révèlent que la présence de nanoparticules dans le plasma se traduit par une forte modification de la troisième harmonique du courant de décharge. J. Profili a effectué des essais préliminaires dans lesquels on observe une modification des harmoniques de rang pair du courant de décharge après ajout de nanoparticules dans la DTPA [68]. Bien qu'il s'agisse de résultats préliminaires, cela laisse entrevoir la possibilité de réaliser un suivi in situ des nanoparticules à partir de mesures électriques relativement simples. En combinant ces analyses avec l'électrode fractionnée présenté précédemment, il serait ainsi possible de réaliser une cartographie et un suivi des nanoparticules dans la décharge.

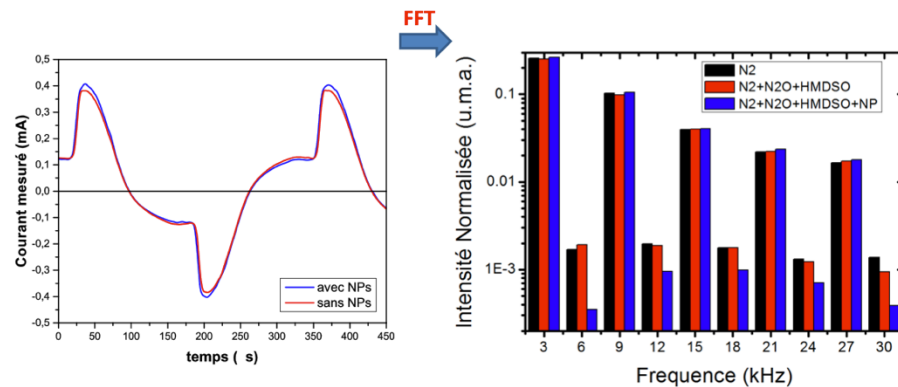


Figure 56: Analyse FFT du courant mesuré avec et sans nanoparticules [68]

Ces travaux vont être amorcés dans le cadre d'une collaboration avec le Pr. Luc Stafford (Université de Montréal) dans le cadre du projet d'étudiant inscrit dans le parcours franco-québécois « Sciences et Technologies des Plasmas ». Ils pourront ensuite éventuellement se poursuivre dans le cadre d'une thèse en co-tutelle.

B. Physique des DBD homogènes

Lors des dernières années, les travaux réalisés dans le groupe MPP ont permis des avancées notables sur la compréhension des mécanismes physiques permettant l'obtention d'une décharge homogène dans l'azote ou dans un mélange de gaz contenant majoritairement de l'azote. Il reste néanmoins des points importants à éclaircir. Cela concerne principalement :

- l'effet mémoire d'une décharge à la suivante qui permet d'obtenir un claquage de type Townsend,
- le rôle des surfaces diélectriques en particulier dans le cas d'une DBD homogène dans l'air,
- et la transition entre une décharge de Townsend et une décharge lumineuse.

Ces différents points seront étudiés dans un premier temps dans le cadre du projet ANR-DFG REDBIRD en collaboration avec l'INP Greifswald (Dr. Ronny Brandenburg). Mon objectif ensuite sera de pérenniser cette collaboration dans le temps, ce qui passera par le dépôt de nouveaux projets de recherche et par le co-encadrement d'étudiants.

Cet axe est évidemment fortement lié à l'axe précédent « Diagnostics électriques des DBD » et plus particulièrement à la mise en place du système de mesure du courant résolu spatialement.

1. Effet mémoire

Concernant l'effet mémoire d'une décharge à la suivante, les principaux mécanismes semblent avoir été globalement identifiés dans le cas des DTPA dans l'azote « pur » ou en présence d'un gaz oxydant (O_2 , N_2O , NO) en faible ou forte quantité (Figure 26). Il reste néanmoins un certain nombre d'hypothèses à valider comme le rôle de l'ionisation associative ou encore la désorption électronique spontanée qui pourrait être le phénomène dominant à très basse fréquence. Il serait également intéressant de pouvoir mesurer l'émission secondaire dans le cas d'un diélectrique chargé négativement.

Dans les prochaines années, l'objectif sera de valider les différentes hypothèses et d'avoir une approche plus quantitative des différents phénomènes. Pour cela, l'approche suivie visant à étudier l'effet mémoire dans différents mélanges gazeux (N_2 , N_2+O_2 , N_2+N_2O , N_2+NO , *etc.*) et différents gaps gazeux paraît prometteuse. Par exemple, la Figure 57 présente la comparaison du saut de courant entre deux décharges (représentatif de la production d'électrons germes) en fonction de la concentration de NO et du gap gazeux. Cette mesure a été réalisée pour une puissance volumique constante de $7,5 \text{ W/cm}^3$. On remarque que pour un gap gazeux de 2 mm, le saut de courant est environ trois fois plus important lorsque l'on rajoute du NO . Or, les résultats de simulation numérique d'une DTPA en N_2 pur montrent que dans ces conditions, le flux de métastables $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ sur la cathode entre deux décharges est similaire, ce qui se traduit par une même valeur du saut de courant pour des gaps gazeux de 1 et 2 mm. Par conséquent, la différence entre les deux courbes peut s'expliquer principalement par les réactions en phase gaz (R1,

R2). Néanmoins, alors que l'on pourrait s'attendre à obtenir un saut de courant identique à 1 et 2 mm pour 0 ppm de NO, on observe au contraire un saut de courant plus important pour un gap gazeux de 2 mm que pour 1 mm. Cette différence peut s'expliquer par la présence d'impuretés en faible quantité provenant de la bouteille de N₂ (Air Liquide Alphagaz 2), de micro-fuites ou encore de produits de gravure et/ou de désorption des parois et en particulier des alumines. En effet, les travaux récemment réalisés dans le cadre de la thèse de C. Tyl ont montré qu'en N₂, le saut de courant dépend fortement du gap et de la pureté du mélange gazeux. La mesure en N₂ « pur » est de fait impossible à réaliser.

Pour la suite, il serait intéressant de réaliser cette étude pour différents gap gazeux et surtout avec l'électrode fractionnée afin d'avoir une résolution spatiale du saut de courant et donc de la création d'électrons germes.

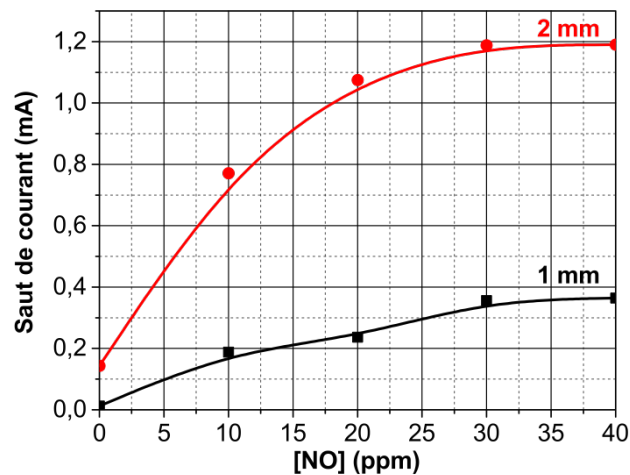


Figure 57: Comparaison du saut de courant pour des gaps gazeux de 1 et 2 mm en fonction du taux de [NO] rajouté ($f = 3$ kHz, $P_{\text{vol}} = 7.5$ W/cm³, $S = 9$ cm²)

Pour mener à bien cette étude, nous utiliserons une approche couplée, expérimentale et numérique. Dans le cadre de la thèse de Xi Lin (encadrée par Simon Dap), nous avons prévu de mesurer entre deux décharges successives les densités absolues d'azote et d'oxygène atomiques par fluorescence induite par laser à deux photons (TALIF) et de monoxyde d'azote par fluorescence induite par laser (LIF). L'objectif sera ensuite de mesurer la concentration du métastable N₂(A³Σ_u⁺) par spectroscopie d'absorption à cavité résonnante (CRDS). Ces différentes mesures permettront d'alimenter un modèle de cinétique chimique 0D réalisé par Simon Dap qui permet de calculer la production d'électrons germes entre deux décharges à partir des réactions en phase gaz en tenant compte des principales réactions. Ces résultats pourront être validés par des mesures locales de courant entre deux décharges. Ces travaux seront réalisés en collaboration avec le Dr. Nikolay Popov dans le cadre du LIA KaPPA "Kinetics and Physics of pulsed Plasmas and their Afterglow" qui réunit le CNRS, l'École polytechnique, l'Université Paris

Sud – Paris 11, l'Université Toulouse III Paul Sabatier, l'Université Lomonossov d'Etat de Moscou (MSU), l'Institut conjoint pour les Hautes températures (JINT) et la Fondation russe pour la recherche fondamentale (RFBR). Parallèlement à cela, il s'agira de modifier les modèles fluides précédemment développés dans l'équipe (par Pierre Ségur et Hubert Caquineau) pour prendre en compte la cinétique chimique dans le cas d'une DTPA en présence d'un gaz oxydant.

2. DBD homogène dans l'air : rôle des surfaces diélectriques ?

Bien que peu de publications de l'équipe Matériaux et Procédés Plasmas concernent les DBD homogènes dans l'air [29, 75], nous gardons depuis des années une activité sur cette thématique à travers des stages de Master. Les avancées récentes sur la compréhension des mécanismes liés à l'effet mémoire ont permis de mettre en évidence que la désorption électronique spontanée pourrait être à l'origine de la source d'électrons germes nécessaire à l'obtention d'un claquage de type Townsend. Ce phénomène indépendant du gaz permet ainsi de comprendre pourquoi il est possible d'obtenir une DTPA dans l'air uniquement à basse fréquence. Néanmoins, le rôle des surfaces diélectriques reste à éclaircir. En effet, dans le cas d'une DTPA dans l'air, l'ajout d'une dizaine de ppm d'HMDSO (précurseur liquide organosilicié utilisé pour la réalisation de dépôts siliciés) conduit à une déstabilisation quasi immédiate de la décharge. Or, dans le cas de l'air tout laisse supposer qu'il n'y a pas d'effet mémoire en phase gaz. Ce qui est confirmé par le fait qu'une fois qu'il y a eu injection d'HMDSO, il n'est plus possible d'obtenir une DTPA dans l'air, même après pompage de l'enceinte, sans changer les diélectriques. Si on se remet dans une atmosphère d'air, le changement d'un seul diélectrique conduit à une décharge homogène lorsque le diélectrique neuf est cathode alors que la décharge est filamentaire lorsque le diélectrique utilisé avec de l'HMDSO est cathode. Ce phénomène apparaît même avant le dépôt d'une couche sur la totalité de la surface. Dans ces conditions, les surfaces diélectriques jouent donc un rôle primordial sur le mécanisme de claquage (Townsend ou filamentaire).

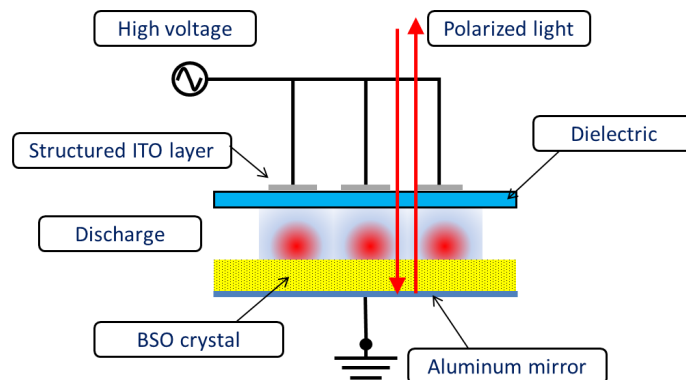


Figure 58: Schéma du système de mesure de la charge de surface par effet Pockels

Afin d'étudier le rôle des surfaces diélectriques, nous avons prévu dans un premier temps de mesurer la cartographie de la charge de surface entre deux décharges dans le cas d'une DTPA dans l'azote à très basse fréquence et dans l'air afin de s'affranchir des mécanismes d'émission secondaire liés aux métastables. Cette mesure sera réalisée par effet Pockels en collaboration avec l'INP Greifswald (Figure 58), dans le cadre du projet REDBIRD [76, 77].

Même si cela pose des problèmes de conception, nous prévoyons également de faire une étude en remplaçant un des deux diélectriques solides par un diélectrique liquide qui pourra être soit immobile, soit en mouvement de manière à évacuer les charges de la zone de décharge. Ceci pourrait faire l'objet d'une future thèse.

Enfin, même si dans le cadre de la thèse de M. C. Bouzidi, nous avons étudié différents matériaux diélectriques, il serait intéressant de reprendre en partie cette étude dans le cas d'une DTPA dans l'azote à très basse fréquence ou dans l'air afin de s'affranchir des mécanismes d'émission secondaire et d'ionisation associative. En effet, les travaux avaient été réalisés principalement dans de l'azote pur et pour des fréquences de quelques kHz.

3. Transition décharge de Townsend vers décharge luminescente

Le dernier point concerne l'étude de la transition d'une décharge de Townsend vers une décharge luminescente. A l'heure actuelle, à condition de respecter quelques conditions, il est très « facile » dans le cas des gaz rares d'obtenir une décharge luminescente. Si on souhaite obtenir une décharge de Townsend, il suffit de limiter le courant [56]. Dans les gaz (ou mélanges de gaz) moléculaires que nous avons étudiés (N_2 , N_2-O_2 , N_2-H_2 , N_2-N_2O , N_2O , etc.), lorsque la décharge est homogène il s'agit toujours d'une décharge de Townsend. Si on essaye d'augmenter la densité de courant afin de transiter en régime luminescent, la décharge se déstabilise et devient filamentaire. Les travaux réalisés par Benoit Bernecker permettent de comprendre pourquoi ce régime de décharge n'a pas été atteint [78]. En effet, l'analyse des courbes de Paschen dans le cas d'un gaz rare (du néon mais cela serait la même chose avec de l'hélium) et dans celui de l'azote permet de mettre en évidence une différence de comportement. La Figure 59 représente la dépendance de la tension appliquée sur le gaz en fonction du produit *pression x distance* pour différentes valeurs du coefficient de multiplication électronique. Dans les conditions utilisées pour ce calcul, le claquage est obtenu pour une tension appliquée sur le gaz de l'ordre de 720 V dans le néon, et de 5000 V dans l'azote (points notés claquage sur la Figure 59). Si on suppose que la tension appliquée sur le gaz est légèrement supérieure à ces valeurs et donc à la stricte condition d'auto-entretien, alors la production d'ions par ionisation devient supérieure aux pertes vers la cathode, la densité d'ions augmente progressivement, jusqu'à devenir telle qu'elle déforme le champ électrique géométrique. Cela correspond à la formation de la chute cathodique et donc à la transition vers le régime luminescent. Lors de la formation de la chute cathodique, la tension gaz se retrouve appliquée sur une zone de plus en plus

faible. La multiplication électronique devient de plus en plus efficace, comme l'illustre approximativement la flèche horizontale sur la Figure 59. Ainsi, dans le cas de l'azote, la contraction du champ électrique conduit très rapidement (dès que la zone plasma occupe la moitié de l'espace gazeux) à un facteur de multiplication électronique supérieur à 10^8 . Ce qui correspond à la valeur critique généralement admise pour la transition avalanche / streamer [22]. Alors que dans le cas du néon (et des gaz rares), cette valeur du facteur de multiplication n'est jamais atteinte.

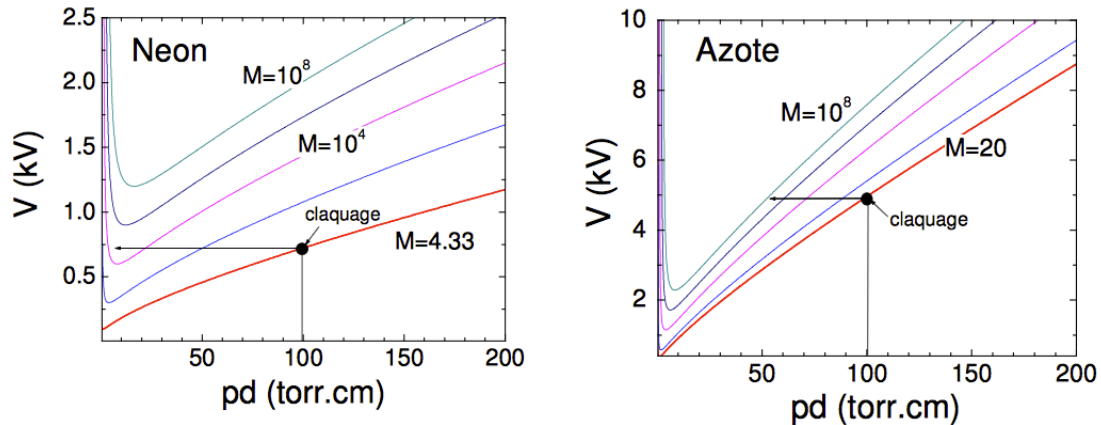


Figure 59: Courbes de tension appliquée sur le gaz en fonction du produit pd correspondant à un facteur de multiplication électronique M constant, pour le néon et l'azote. Le point indiqué claquage correspond à un claquage de type Townsend pour un produit pd de 100 torr.cm, en supposant un coefficient d'émission secondaire à la cathode égal à 0,3 et 0,05 respectivement dans le néon et l'azote (*i.e.* une multiplication électronique de 4,33 et 21) [78]

Au vu de ces résultats, dans les conditions habituellement utilisées, il semble difficile, voire impossible d'obtenir une décharge luminescente dans l'azote à pression atmosphérique pour un gap millimétrique. Néanmoins, ces calculs sont réalisés en considérant un gaz « au repos » et donc non pré-ionisé. Or, nous avons vu précédemment qu'il est possible par exemple en rajoutant une faible quantité de gaz oxydant d'accroître de manière très importante l'effet mémoire d'une décharge à la suivante. Ce qui entraîne inévitablement une diminution de la tension d'amorçage de la décharge. On peut raisonnablement supposer que si nous sommes capables d'abaisser suffisamment la tension d'amorçage, il serait possible d'atteindre le régime luminescent avant d'atteindre la multiplication électronique critique synonyme de passage en régime filamentaire. Des essais préliminaires ont réalisés pour un gap gazeux de 2 mm en rajoutant 100 ppm de O_2 dans N_2 . La Figure 60 présente une comparaison des mesures électriques réalisées avec et sans ajout d'oxygène. Comme on peut le voir, l'ajout de 100 ppm d'oxygène entraîne une augmentation importante du courant de décharge et du saut de courant. Il est par contre intéressant de remarquer que bien que l'on utilise les mêmes valeurs des paramètres pour le calcul du courant de décharge et de la tension gaz (C_{ds} , C_g , C_p , R_p), les allures du courant de décharge et de la tension gaz sont

assez différentes. En effet, lorsque l'on rajoute 100 ppm de O_2 , on observe un léger déphasage entre la tension gaz et le courant de décharge ainsi qu'une chute de la tension gaz avant le maximum du courant. En supposant que le calcul de ces grandeurs électriques est correct cela serait le signe d'un début de construction d'une chute cathodique et donc d'une transition en régime luminescent sub-normal. Bien évidemment, comme il s'agit de grandeurs calculées à partir de mesures expérimentales, il subsiste toujours une erreur. En ajustant la valeur de la capacité C_{ds} , il serait d'ailleurs possible d'obtenir des allures similaires à la Figure 60-a. Pour cela, il faudrait par contre augmenter de 60 à 75 pF sa valeur. Cela correspondrait à une augmentation de la surface de la décharge de 25%. Ce qui semble assez improbable au vu des photographies rapides réalisées (Figure 61). La généralisation des études électriques avec une résolution spatiale permettra de s'affranchir de ce genre d'incertitudes. En effet, lorsque la mesure n'est pas effectuée sur une zone située au bord de l'électrode, on s'affranchit totalement des phénomènes d'étalement de la décharge. L'incertitude sur la détermination des capacités équivalentes diélectrique et gaz est donc fortement réduite ce qui permet d'améliorer le calcul du courant de décharge et de la tension gaz.

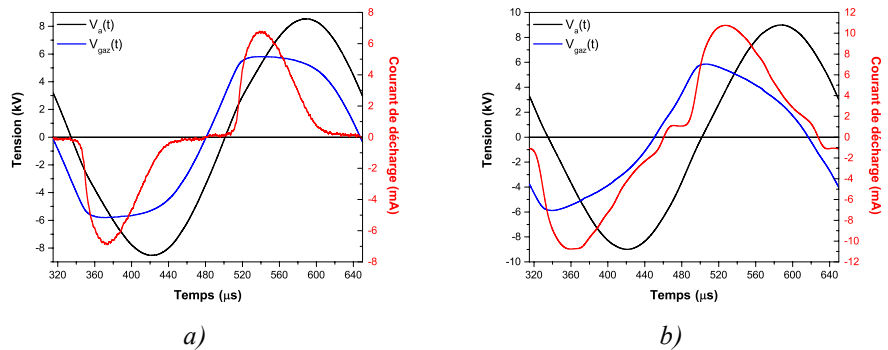


Figure 60: Comparaison des mesures électriques pour un gap gazeux de 2 mm : (a) en N_2 et (b) en mélange $N_2 + 100$ ppm de O_2

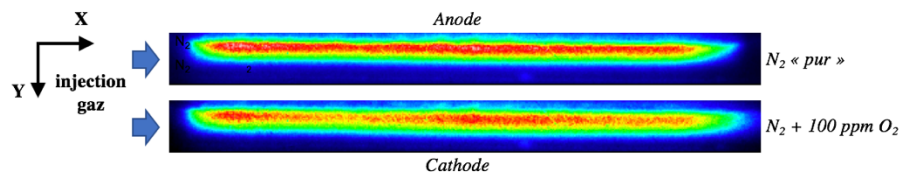


Figure 61: Imagerie rapide en N_2 pur et $N_2 + 100$ ppm O_2 (temps de pose=1 μs)

Les photographies rapides prises en N_2 pur et avec 100 ppm de O_2 sont très similaires (Figure 61). Néanmoins, lorsque l'on réalise une coupe en sortie de décharge selon l'axe Y au maximum du courant de décharge, on peut remarquer des différences entre ces deux conditions (Figure 62). L'ajout de 100 ppm de O_2 entraîne un déplacement du maximum de lumière vers la droite donc vers la cathode. On observe également un élargissement de la zone lumineuse. Ainsi, même si nous n'observons pas actuellement de transition nette en régime luminescent, on peut raisonnablement penser que dans

les conditions étudiées la décharge commence à transiter en régime lumineux sub-normal. En couplant études expérimentales et numériques (réalisées en collaboration avec Hubert Caquineau), il sera ainsi peut être bientôt possible de comprendre comment obtenir une décharge lumineuse dans l'azote en présence d'un gaz oxydant permettant de favoriser la création d'électrons germes à faible champ électrique.

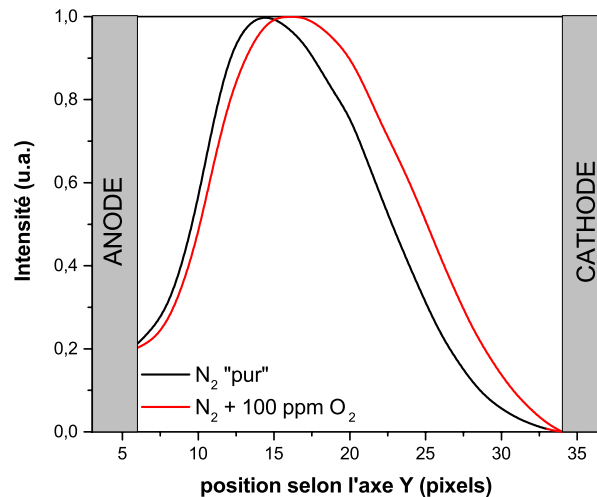


Figure 62: Coupe selon l'axe Y en sortie de décharge au maximum du courant de décharge en N₂ « pur » et en N₂ + 100 ppm O₂

C. Traitements de surfaces par plasmas froids à pression atmosphérique

Bien que cela ne soit pas le cœur de mes activités de recherche, je tiens à maintenir une activité sur les traitements de surfaces par plasmas froids à pression atmosphérique. Ceci sera réalisé dans le cadre de projets avec l'IRT Saint-Exupéry ou de collaborations internationales (Pr. Gaétan Laroche, Pr. Luc Stafford).

Dans le cas des DBD, des collaborations sont déjà en cours avec les Pr. Gaétan Laroche et Pr. Luc Stafford. Ces collaborations se poursuivront dans le futur à travers des échanges d'étudiants. Pour cela, le parcours de Master franco-québécois Sciences et Technologies des Plasmas du Master constituera un vivier d'étudiants pour des stages. Ces étudiants pourront ensuite éventuellement poursuivre en co-tutelle de thèse.

Les travaux envisagés concernent le traitement de fibres naturelles pouvant être utilisées pour de la régénération osseuse, le traitement de tissus utilisés pour des applications médicales ou encore le dépôt de couches minces nanocomposites.

En parallèle de cela, suite à la thèse de Lucie Brès dont la soutenance est prévue à l'hiver 2017, un nouveau projet a démarré dans le cadre de l'IRT Saint-Exupéry au mois de mai 2017 pour une durée de deux ans. Le projet PLANAR concerne le développement et l'optimisation pour l'industrie aéronautique de procédés d'activation et/ou de revêtement de surfaces par plasmas froids à pression atmosphérique. Il s'agit en particulier de remplacer le dérochage manuel et éventuellement l'application d'un promoteur d'adhérence par un procédé plasma. Dans ce cas, il ne s'agit pas d'utiliser une DBD mais par un procédé développé par AcXys Technologies. Ce projet vise plus particulièrement à développer :

- un procédé automatisé permettant d'activer et/ou de revêtir de grandes surfaces de panneaux d'aéronefs peints assemblés avant application d'un système de peinture.
- un procédé mobile de retouche de panneaux d'aéronefs peints utilisable par un opérateur pour des opérations de reprise et/ou de maintenance.

V. Texte de 5 publications choisies

1. ***“Interaction of atomized colloid with an A.C. electric field in a dielectric barrier discharge reactor used for deposition of nanocomposite coatings”***
J. Profili, S. Dap, O. Levasseur, N. Naudé, A. Belinger, L. Stafford, N. Gherardi
J. Phys. D: Appl. Phys. 50 (2017) 075201 (13pp).
2. ***“Maximization of the working domain of an Atmospheric Pressure Townsend Discharge (APTD) using a current-source static converter”***
M.C. Bouzidi, X. Bonnin, N. Naudé, H. Piquet, A. Belinger, N. Gherardi
Journal of Physics: Conference Series 550 (2014) 012044.
3. ***“Experimental and modeling study of organization phenomena in dielectric barrier discharges with structurally-inhomogeneous wood substrates”***
O. Levasseur, J. Profili, R. Gangwar, N. Naudé, R. Clergereaux, N. Gherardi, L. Stafford
Plasma Sources Sci. Technol., vol. 23, 054006 (2014).
4. ***“Design of a current converter to maximize the power into homogeneous Dielectric Barrier Discharge (DBD) devices”***
X. Bonnin, H. Piquet, N. Naudé, C. Bouzidi, N. Gherardi, J.M. Blaquiere
Eur. Phys. J. Appl. Phys. (2013) 64: 10901.
5. ***“Recent advances in the understanding of homogeneous dielectric barrier discharges”***
F. Massines, N. Gherardi, N. Naudé, P. Ségur
Eur. Phys. J. Appl. Phys. 47 2 (2009) 22805.

Interaction of atomized colloid with an ac electric field in a dielectric barrier discharge reactor used for deposition of nanocomposite coatings

Jacopo Profili^{1,2}, Simon Dap¹, Olivier Levasseur², Nicolas Naude¹, Antoine Belinger¹, Luc Stafford² and Nicolas Gherardi¹

¹ LAPLACE, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, France

² Département de Physique, Université de Montréal, Montréal (Québec) H3C3J7, Canada

E-mail: nicolas.gherardi@laplace.univ-tlse.fr

Received 22 July 2016, revised 29 October 2016

Accepted for publication 2 December 2016

Published 19 January 2017



Abstract

Nanocomposite thin films can be obtained by polymerization of a colloidal solution in a dielectric barrier discharge (DBD) at atmospheric pressure. In such a process, the dispersion of nanoparticles into the matrix is driven by the charging, transport, and deposition dynamics of the atomized colloid. This work examines the interaction of atomized TiO₂ nanoparticles with ac electric fields in a plane-to-plane dielectric barrier discharge reactor. Experiments are performed with the discharge off to examine transport and deposition phenomena over a wide range of experimental conditions with a fixed particle charge distribution. Scanning electron microscopy reveals that the size distribution of TiO₂ nanoparticles collected at different locations along the substrate surface placed on the bottom electrode of the DBD reactor can judiciously be controlled by varying the amplitude and frequency of the ac electric field. These results are also compared to the predictions of a simple particle motion model accounting for the electrostatic force, the gravitational force, and the neutral drag force in the laminar flow. It is found that while the initial charge distribution of atomized particles strongly influences the total deposition yield, its maximal position on the substrate, and the width of the deposited area, the initial size distribution of the particles at the entrance of the reactor mostly changes the size distribution at each position along the substrate surface.

Keywords: nanocomposite coatings, dielectric barrier discharge, atmospheric pressure, colloidal suspension, charging processes

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

1. Introduction

In recent years, a wide variety of physical [1, 2] and chemical methods [3] have been proposed for the deposition of nanocomposite coatings formed by nanoparticles (NPs) embedded into a matrix of different chemical composition. In plasma-based processes, NPs can be introduced into the reactor by vaporization-nucleation [4, 5] or by dry particles fluidization [6]; the ionized gas (electrons and ions) can then provide a net charge to the particles such that they become influenced by

the presence of externally applied electric or magnetic fields. As described in the review provided by Watanabe [7], many authors have studied the nucleation, charging, and transport dynamics of NPs during thin film growth in low-pressure plasmas. However, at atmospheric pressure, only a few studies have examined the physics driving the plasma-assisted deposition of nanocomposite thin films [8]. Indeed, many authors have reported the growth of composite and functional thin films by electrostatic powder spraying [9] but most studies are focused on measurements and control of particle sizes [10],

filtration [4], particle agglomeration [11, 12] and powder synthesis [13].

Recently, a new method for the deposition of nanocomposite thin films has been achieved through the polymerization of colloidal suspensions in dielectric barrier discharges (DBDs) at atmospheric pressure [14–22]. From the atomization of various NPs dispersed in a wide variety of solutions, these studies thus opens up the way to the production of a wide range of nanocomposite coatings with properties tailored for specific technological applications. However, only a few works [23] have examined the charging, transport, and deposition dynamics of NPs when starting from colloidal suspensions.

This study is focused on the physics driving the collection dynamics of NPs upon atomization of a colloidal suspension in a plane-to-plane DBD reactor. The objective is to highlight the main physical parameters involved during the transport of atomized NPs under atmospheric-pressure conditions in order to better control the plasma-assisted deposition of nanocomposite thin films. In a previous work [24], a strong increase in the collection efficiency of atomized TiO₂ NPs was observed in presence of either a remanent (due to charge accumulation on the surface of the dielectrics) or an externally applied electric field between the DBD electrodes. This indicates that, even with the discharge off, a significant portion of the NPs are charged following the atomization of the suspension such that their transport properties can be tuned with a specially-designed electric field [25]. In this context, this study examines in more details the size distribution of NPs collected at different positions along the substrate surface as a function of the amplitude and frequency of the ac electric field. Experiments are performed with the discharge off to examine transport and deposition phenomena with a fixed particle charge distribution. A particle motion simulation accounting for the electrostatic force, the gravitational force, and the neutral drag force in the laminar flow is also presented.

2. Materials and methods

2.1. Atomization process and particle collection

The colloidal suspension is prepared by mixing 3% in weight of anatase TiO₂ NPs in water. The synthesis of TiO₂ NPs is described in [26]. Transmission electron microscopy analyses (TEM) and dynamic light scattering measurements (DLS) have shown that the size of the NPs in the suspension ranges from 10 to 100 nm [27]. Moreover, the size of the mean hydrodynamic radius measured by DLS in the liquid suspension is 41 nm.

The suspension is sprayed using a syringe pump (110 LEGATO Fischer) and a pneumatic atomizer (Burgener Miramist CE). The liquid flow is kept constant at 13.86 $\mu\text{l min}^{-1}$. The gas used for the nebulization is N₂ (Alphagaz 1, Air Liquide) with a flow rate of 1.2 SLM through the atomizer (upstream pressure = 8 bars). The obtained aerosol is fully evaporated (no remaining liquid droplets) in a 1 m long pipe heated at 350 K. Before reaching the deposition area, the evaporated aerosol is mixed with 240 SCCM of N₂O

(Alphagaz 1, Air Liquide) diluted in 2 SLM of N₂. The mixture (N₂ + N₂O + water vapor + TiO₂ NPs, with a total gas flow rate of 3.2 SLM) is injected inside a plane-to-plane DBD cell placed in a closed vessel. The schematic of the device is shown in figure 1. A constant pressure of 1030 mbar is fixed in the system through a gentle pumping.

TiO₂ NPs are injected longitudinally into a deposition area with a width of 3 cm and a length of 7 cm. The gas gap (between the top and bottom dielectrics) is set at 1 mm along the whole DBD arrangement. Top and bottom dielectrics are alumina plates (ALS96, \varnothing 70 mm, 635 μm thick, Coorstek). Two metallic electrodes (3 cm \times 3 cm) are made at the center of each alumina plate with a metalized paint (Pt–Ag alloy, Electro-Science Laboratories, Inc.). While the bottom electrode is connected to ground, the top one is linked to a high voltage power supply delivering ac voltages in the kHz range (see [28] for more details). In the present work, the amplitude of the peak-to-peak voltage is fixed at a value lower than the one required for discharge breakdown; this ensures an interaction of atomized colloid with a known ac electric field rather than with the one associated with the discharge development. By carrying out measurements with the discharge off, the interaction of atomized species with plasma-generated species (in particular positive ions and electrons) can also be neglected such that the particle charge distribution remains unchanged throughout the experiments. In addition, the possible interaction between plasma-generated species and the substrate (leading, for example, to surface charge accumulation and thus to the presence of a remanent electric field [24]) can be ignored. This considerably simplifies the problem, in particular in terms of particle motion calculations.

Deposition of TiO₂ NPs following their interaction with the externally applied ac electric field with the discharge off is analyzed on a flat silicon wafer (intrinsic, $\langle 110 \rangle$, \varnothing 2 inches, 350 μm thick, Neyco) placed on the bottom dielectric. All experiments were performed on wafers with identical electrical properties; this is expected to minimize deviations from one sample to the others. Silicon wafers were used instead of dielectric materials to reduce possible charge accumulation effects upon collection of charged TiO₂ NPs.

2.2. Analysis of the particle size distribution

The particle size distribution (PSD) of atomized TiO₂ NPs following their collection on the silicon substrate is obtained from scanning electron microscopy (SEM). These measurements are performed with a JEOL JSM 6700F working with a field emission gun. An accelerating voltage of 5 kV is used for the secondary electron (SE) detector. The PSD is deduced from a detailed analysis of the SEM images using a Matlab code (see [24] for details). Briefly, the boundaries are detected by the Matlab function ‘edge’ with a Prewitt filter. Then, a gradient threshold is fixed and transforms the original SEM image into a binary picture (black and white). Finally, the information on the collected particles and the statistical values of the associated distribution are calculated from the areas delimited by these boundaries. For each experimental condition, this statistical study is performed on 5 SEM images with

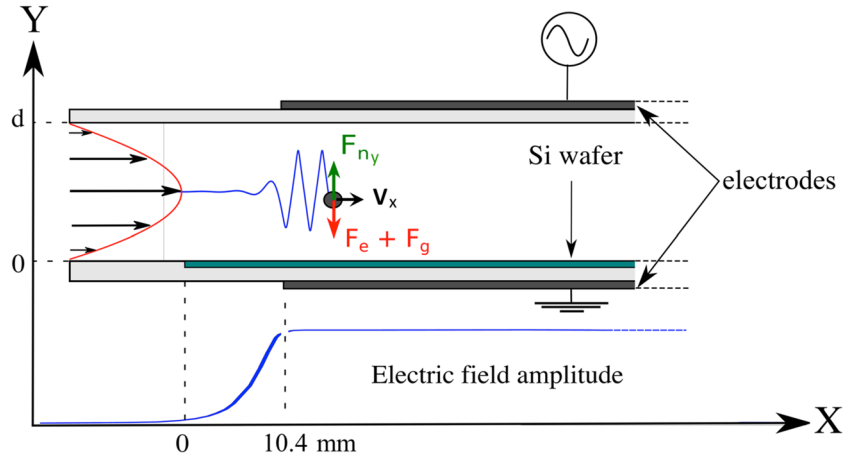


Figure 1. Schematics of the set-up highlighting the dielectric barrier discharge reactor used for deposition of nanoparticles.

a X20000 magnification; this yields to a total analyzed area equals to $135 \mu\text{m}^2$.

2.3. Particles motion calculation

In support to experimental measurements, the motion of atomized TiO_2 NPs is studied with a 2D simulation in the x - y plane: x -axis is the direction along the gas flow (i.e. parallel to the DBD electrodes) while y -axis corresponds to the vertical direction. The main physical aspects considered in the simulations are illustrated in figure 1. This includes the electrostatic force F_e (oriented along the y -axis), the gravitational force F_g (oriented along the y -axis), and the neutral drag force F_n (oriented along y -axis). All particles are assumed independent from each other; this means that gas-phase collisions of atomized NPs leading to their agglomeration during their transport in the DBD reactor are completely ignored. In addition, charged TiO_2 NPs are assumed to rapidly neutralize after deposition on the substrate. This prevents charge accumulation that could modify the spatial and temporal distribution of the externally-applied electric field.

More specifically, atomized TiO_2 NPs are assumed to be carried out by the gas flow such that their velocity component along x , defined as v_x , is set directly equal to the gas flow velocity. For a total gas flow rate of 3.2 SLM along a 3 cm wide electrode and a 1 mm gas gap, this corresponds to 1.8 m s^{-1} . This assumption is easily supported by the large neutral drag force experienced by NPs immersed in a gas flow under atmospheric pressure conditions. For example, for a particle with a radius $r_d = 50 \text{ nm}$ set at the center of the DBD cell without initial velocity, one expects from a simple force balance equation that it will acquire the flow velocity in less than $3 \mu\text{s}$ over a displacement of about $6 \mu\text{m}$ (see below for all details on the neutral drag force calculation). Assuming a particle density $\rho = 4 \text{ g cm}^{-3}$ for TiO_2 NPs and a dynamic viscosity $\eta = 26.8 \times 10^{-6} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ in the mostly N_2 gas mixture at atmospheric pressure, the corresponding Reynolds number is around 100; this indicates a laminar flow. In such conditions, based on Poiseuille's law, the gas velocity profile along the x -axis follows a parabolic function (maximum velocity at the center of the gas gap center, zero at the walls) expressed as

$$v_x(y(t)) = v_{\text{max}} \left(\frac{4y(t)}{d} - \frac{4y(t)^2}{d^2} \right) e_x \quad (1)$$

where v_{max} is the maximum velocity at the center of the DBD cell and d is the gas gap (1 mm). Such gas velocity profile is of primary importance when modeling particle transport [29]. Indeed, assuming a constant number density of incoming particles $n(y) \equiv n_0$, this implies that the resulting particle flux $\Gamma(y) = n_0 v_x(y)$ at the entrance of the DBD reactor is larger in the center of the gas gap than on its periphery.

Along the y -axis, the motion of TiO_2 NPs is determined by solving Newton's second law accounting for the electrostatic force, the gravitational force, and the neutral drag force in the laminar flow:

$$F_e = q_p \cdot E \quad (2)$$

$$F_g = m_p \cdot g \quad (3)$$

$$F_n = -\frac{6\pi\eta r_p}{C_u} v_y. \quad (4)$$

Here, E is the externally applied electric field (see next section), g is the gravity vector, r_p is the particle radius, q_p is the particle charge, m_p is the particle mass, and C_u is the Cunningham correction factor that can be calculated from [30]

$$C_u = 1 + A \cdot K_n + Q \cdot K_n \cdot \exp\left(-\frac{b}{K_n}\right) \quad (5)$$

where $A = 1.19$, $Q = 0.44$, $b = 0.845$ and $K_n = \frac{\lambda_g}{r_p}$, λ_g being the mean free path of gas molecules ($\lambda_g = 0.07 \mu\text{m}$ for N_2 under atmospheric pressure conditions). Here, the Millikan-Cunningham relation is used to describe the neutral drag force. This formula is valid in the intermediate regime characterized by a particle Knudsen number K_n around 1: for TiO_2 NPs ranging from 7.5 to 150 nm, Knudsen numbers are comprised between 0.5 and 9. Over the range of conditions investigated, for the range of particle size considered (below $1 \mu\text{m}$, see below), the contribution from gravity is weak: only a small fraction of particles incoming the inter-electrode space close to the wall can stick due to gravity after a few oscillations in

the externally-applied electric field. In this context, particle motion along the y -axis becomes mostly due to the electric and neutral drag forces. These forces are in close equilibrium at every time: as the electric force increases in one direction, particle accelerates and as a consequence the neutral drag force increases in the opposite direction (see figure 1).

Based on this framework, particle motion along the x - y plane can be obtained by solving the following set of coupled differential equations

$$\frac{dv_x(t)}{dt} = \frac{4v_{\max}}{d} \cdot \left(v_y(t) - \frac{2}{d} v_y(t) \cdot y(t) \right) \quad (6)$$

$$\frac{dx(t)}{dt} = v_x(t) \quad (7)$$

$$\frac{dv_y(t)}{dt} = \frac{q_p}{m_p} \cdot E_y(x) \cdot \sin(\omega t + \phi) - \frac{6\pi\eta r_p}{m_p C_u} \cdot v_y(t) - g \quad (8)$$

$$\frac{dy(t)}{dt} = v_y(t). \quad (9)$$

In order to simulate the transport of atomized particles in the DBD cell and their deposition onto the silicon substrate, TiO₂ NPs are launched at the entrance of the setup and are assumed to travel along the gas flow line with a motion imposed by the sum of the various forces. For this purpose, the gas gap has been discretized in 200 positions y_0 following a logarithmic scaling law, i.e. the discretization is refined near the electrodes. This non-uniform scaling of the initial positions provides a much better description of the particle sticking dynamics since the probability of such event is greater for particles near the walls, as explained later. Particles are systematically launched from all of these initial positions. To account for the parabolic probability for a particle to enter at a given y_0 , each particle is statistically weighted by a factor w_{y_0} given by

$$w_{y_0}(n) = \int_0^{y_0(n)} \left(\frac{4y}{d} - \frac{4y^2}{d^2} \right) dy - \sum_{i=1}^{n-1} w_{y_0}(i) \quad (10)$$

where $w_{y_0}(n)$ is the statistical weight of the n th initial position. In addition, since the atomized TiO₂ NPs are not monodisperse but rather described by an initial PSD, a second statistical weight for each particle size is considered in the simulations. This statistical weight is denoted as w_{rp} . Moreover, a particle enters the DBD at a given time, i.e. for a given initial phase φ of the externally applied electric field. 20 different values of φ homogeneously distributed between 0 and 2π are considered.

To simulate a given set of experimental conditions, the following procedure is used. We consider the same particle radius as those observed experimentally. For each particle size, particles are launched at every initial position y_0 , for every initial phase φ , each of them being described by a total statistical weight corresponding to the product $w_{y_0} * w_{rp}$. If, during its

motion, a particle reaches the lower or upper limit of the system defined by $y = 0$ (bottom electrode) and $y = d$ (top electrode), the particle is considered to stick (sticking probability = 1) and its total statistical weight is added to its sticking position along x . At the end of the calculation, when all particle sizes have been considered, we obtain PSDs for different positions along the substrate surface. These calculated PSDs can then be compared to those deduced from SEM imaging studies.

A careful attention has been paid to ensure that simulation results are statistically relevant. For this purpose, simulations were performed for different discretization of the initial positions and of the initial phases of the electric field. This simulation set was then used to determine a good compromise between reasonable computing time and accurate description of the particle collection dynamics. In this context, simulation results obtained for extreme sticking positions (upstream and downstream) where only a few particles stick onto the substrate surface are not shown on the figures. In all the graphs presented below, errors associated to numerical simulations are thus extremely small.

2.4. Electric field calculation

As described above, a precise knowledge of the spatial distribution of the electric field is required to determine the contribution of the electrostatic force and thus to solve particle motion equations in the simulations. Along the y -axis, the amplitude of the electric field can be assumed fairly homogeneous between the two electrodes. This is because the amount of TiO₂ NPs is very small such that space-charge distortions of the externally applied electric field can be neglected. In addition, for low number densities of atomized TiO₂ NPs, particle-to-particle distances become large such that the electric fields associated to Coulomb interactions (and thus possibly leading to charge separation and other effects) between NPs becomes much smaller than the one associated with the presence of an externally-applied voltage between the two electrodes. On the other hand, significant variations are expected along the x -axis. This is because particles are atomized before the electrode region and the silicon wafer placed on the bottom electrode is larger than the electrode surface (see figure 1). For this purpose, the DBD cell (including dielectrics, gas gap, and silicon wafer) is simulated in two dimensions (2D) using COMSOL Multiphysics© software. Each domain along the two parallel surfaces is characterized by its electrical conductivity and relative dielectric permittivity. The approximation of quasi-static, in-plane current into Maxwell's equations is used (emqvw COMSOL module) to calculate electric potential and therefore the electric field in the different domains as a function of time and position along x and y axis. As shown in figure 2, the presence of the dielectric materials with a relatively high permittivity ($\epsilon_r = 9.6$ for the alumina plates) and the use of a silicon wafer spreads out the electric potential in the zones uncovered by the electrodes. As a result, the electric field significantly expands outside the electrode region.

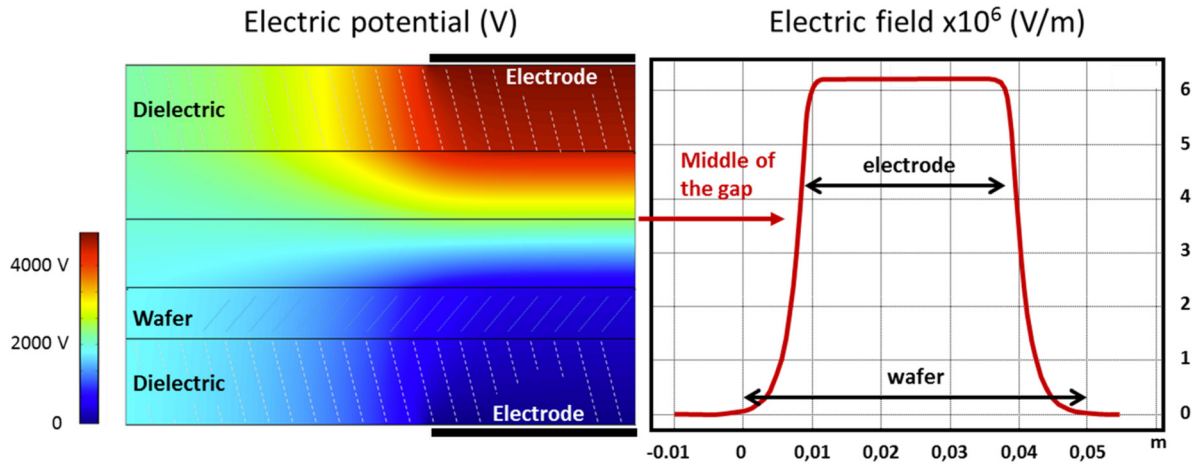


Figure 2. Simulation (COMSOL multiphysics) of the local electric field at 0.3 kHz with an applied voltage of 7.5 kV_{pk-pk}.

3. Experimental results and discussion

3.1. Particle collection at low frequency

In the first set of experiments, atomized TiO₂ NPs are injected inside the DBD reactor along a mostly N₂ gas flow. The applied voltage is set to 5.5 kV_{pk-pk} and the frequency of the sinusoidal voltage is fixed to 0.3 kHz (low frequency). The PSD of the TiO₂ NPs collected at different positions along the silicon wafer are presented in figure 3. Table 1 synthesizes the results. It can be seen that particles are not collected over the whole substrate area and that their absolute numbers strongly vary along the x -axis. For the set of experimental conditions displayed in figure 3, maximum deposition is reached around 5–7.5 mm from the beginning of the substrate. More specifically, the number of TiO₂ NPs collected varies from 4.6×10^6 to 0.21×10^6 NPs cm⁻² s between 5 and 15 mm. This sharp drop indicates that most of the deposition occurs over the first 15 mm. Jidenko *et al* [31] have shown similar results for the collection of NaCl particles submitted to a 1 kHz electric field (deposition is mostly observed over small distances at around 1.3 mm with respect to the system entrance). In the present study, since the electrode area only starts at 10.4 mm (see figure 1), the results reveals that maximum deposition occurs several mm upstream from where the voltage is applied. However, detailed calculations of the electric potential in the gas gap region has shown the existence of a significant electric field at the entrance of the system outside the electrode region (see figure 2). Significant deposition before reaching the DBD zone could therefore be linked to this electric field since gravity play a much less significant role.

A more detailed analysis of the results presented in figure 3 indicates that the total area covered by the deposited TiO₂ NPs (dash-dot-black curve with empty squares on figure 3(b)) reaches a maximum of 2.2% at 5 mm from the beginning of the substrate, and then decreases down to 0.2% for the last point analyzed (15 mm). In addition, the 10th (P10) and 90th (P90) percentiles (these values correspond to the diameters between which 10% and 90% of TiO₂ NPs are observed such that they correspond to the width of the PSD) increase with position along the silicon wafer, with a more prominent increase for P90. This

result is consistent with a rise of the mean diameter (red curve with squares on figure 3(b)) from 31 nm at 0 mm to 68 nm at 15 mm. This complete set of data indicates that the largest particles need more time along the gas flow lines to fall down and stick on the surface than the smallest ones. Nevertheless, for all positions, P90 remains smaller than 160 nm; this confirms the nanometer scale size of the deposited objects. Similarly, the statistical mode (this value corresponds to the most frequent diameter) is always lower than 80 nm (see table 1).

Figure 4(a) presents the evolution of the mean diameter as well as the coverage as a function of position along the silicon wafer for 3 amplitudes of the applied voltage (keeping a fixed frequency of 0.3 kHz). As can be seen, the total coverage increases with the amplitude of the applied voltage. In addition, all trends remain comparable to the one observed previously at 5.5 kV_{pk-pk}. As for the mean diameter, similar increases are observed at 5.5 and 7.5 kV_{pk-pk}. However, at 1.5 kV_{pk-pk}, the rise is much less important and the values remain more or less between 35 and 45 nm. As shown in table 1, the widths of the PSDs are also modified when the amplitude of the applied voltage increases from 1.5 to 7.5 kV_{pk-pk}. While P10 remains more or less stable with position along the silicon wafer for all values of the applied voltages, an increase of P90 (and thus a larger polydispersity) is obtained at higher voltages. These results once again highlight that small particles transported along the gas flow lines are deposited before the large ones. In order to further underline this aspect, figure 4(b) compares the influence of the applied voltage on the relative number of TiO₂ NPs collected over the whole silicon substrate for different ranges of NP sizes. The results indicate that the amount of TiO₂ NPs between 10 and 30 nm decreases from 35% at 1.5 kV_{pk-pk} to 11% at 7.5 kV_{pk-pk}. In comparison, the relative number of TiO₂ NPs between 31 and 50 nm only decreases after 5.5 kV_{pk-pk}. For larger NPs, the trend changes drastically. For example, for TiO₂ NPs between 51 and 70 nm, their amount rises from 15% at 1.5 kV_{pk-pk} to 22% at 7.5 kV_{pk-pk}. Similar but less pronounced increases are observed for particles larger than 70 nm.

Such gradual increase of the mean sizes of TiO₂ NPs either with position along the gas flow line or with the amplitude of

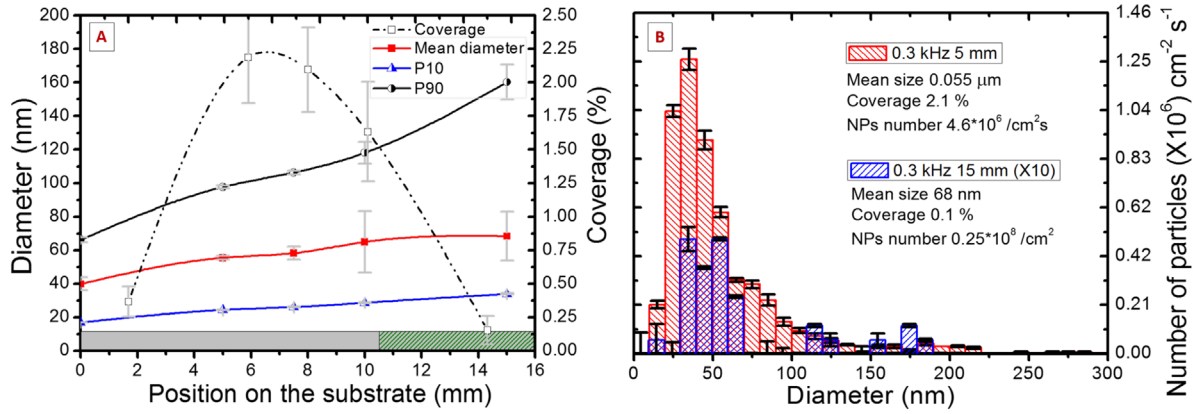


Figure 3. (a) Evolution of the different statistical values as a function of position on the silicon wafer: mean diameter (red curve with squares), 10th percentile (blue curve with triangles), 90th percentile (black curve with circles), coverage by the particles (dash-dot black curve with empty squares). The electrical parameters are fixed at 5.5 kV_{pk-pk} and 0.3 kHz and the hatched zone in (a) refers to the discharge area. (b) Nanoparticle size distribution of the coatings obtained after atomization of the TiO₂ suspension at 5 and 15 mm. As mentioned in the experimental details section, PSDs were obtained by the average of 5 SEM images. Here, the standard deviations associated to this averaging method are below 10%. For these specific set of conditions, the corresponding error on the mean diameter, 10th percentile, 90th percentile, and coverage by the particles is always below 25%. This comment holds for all experimental conditions investigated in this study. For the sake of clarity, standard deviations were thus omitted from all the graphs presented below.

Table 1. Sum of the statistical results obtained from the size distributions for different experimental conditions.

| Condition | Position (mm) | Mode (nm) | Mean ϕ (nm) | P10 (nm) | P90 (nm) | Coverage (%) | N cm ⁻² s ⁻¹ ($\times 10^6$) |
|---------------------------------|---------------|-----------|--|----------|----------|--|--|
| Formula | | | $\bar{d} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d_i$ | | | $\frac{100}{A_{total}} * \sum_{i=1}^n \frac{\pi}{4} d_i^2$ | |
| 1.5 kV _{pk-pk} 0.3 kHz | 0 | 15 | 37.3 | 15.9 | 73.9 | 0.35 | 1.6 |
| | 5 | 20 | 41.5 | 15.9 | 78.6 | 1 | 3.7 |
| | 7.5 | 25 | 40.5 | 18.4 | 67.6 | 0.72 | 2.7 |
| | 10 | 20 | 44.5 | 21.2 | 80.2 | 0.77 | 2.5 |
| | 15 | 20 | 43.5 | 19.1 | 68.2 | 0.07 | 0.23 |
| 5.5 kV _{pk-pk} 0.3 kHz | 0 | 20 | 39.9 | 16.8 | 66 | 0.37 | 1.6 |
| | 5 | 35 | 55.4 | 24.3 | 98 | 2.2 | 4.6 |
| | 7.5 | 35 | 58.2 | 26 | 106 | 2.1 | 4 |
| | 10 | 40 | 65 | 29 | 118 | 1.6 | 2.5 |
| | 15 | 55 | 68.3 | 33.9 | 160 | 0.15 | 0.21 |
| 7.5 kV _{pk-pk} 0.3 kHz | 0 | 20 | 47.6 | 19.1 | 91.8 | 0.42 | 1.2 |
| | 5 | 35 | 63.9 | 25.96 | 119 | 2.5 | 3.8 |
| | 7.5 | 40 | 70.9 | 29.55 | 137 | 2.2 | 2.6 |
| | 10 | 35 | 74.6 | 32.32 | 135 | 1.6 | 1.9 |
| | 15 | 35 | 78.9 | 23.46 | 150 | 0.19 | 0.23 |
| 7.5 kV _{pk-pk} 5 kHz | 0 | 15 | 45.7 | 16.8 | 91.9 | 0.46 | 0.16 |
| | 5 | 15 | 32.3 | 15.9 | 56.8 | 1.19 | 0.7 |
| | 7.5 | 15 | 34.7 | 15.9 | 61.8 | 2.16 | 1.1 |
| | 10 | 20 | 35.7 | 15.9 | 67.2 | 0.74 | 0.4 |
| | 15 | 25 | 39.4 | 17.9 | 79.6 | 0.39 | 0.2 |

the applied voltage can be linked to the oscillating movement of the atomized TiO₂ NPs in the ac electric field. Based on Jidenko *et al* [29], the amplitude of the particle motion (z_p) in the gas gap can be related to the amplitude of the electric field (E) oscillating at a frequency f by

$$z_p = \frac{E}{f} \cdot \frac{q_p e}{3\pi^2 \eta} \cdot \frac{C_u(r_p)}{r_p} \quad (11)$$

From equation (10), it can be concluded that for a fixed value of the electric field, the excursion length is higher for the small particles such that they can efficiently be collected on the substrate surface. Similarly, an increase of the electric field

intensity due to a rise in the amplitude of the applied voltage increases the excursion length of a particle with a fixed size. This confirms that the collection of the particles strongly depends on their size and can therefore be tuned by varying the amplitude of the ac electric field.

3.2. Particle collection at higher frequency

Figure 5(a) shows the evolution of the coverage as a function of position along the silicon wafer for experiments carried out at 7.5 kV_{pk-pk} and 5 kHz. It can be seen that a maximum coverage of 2.2% occurs at 7.5 mm. This maximal

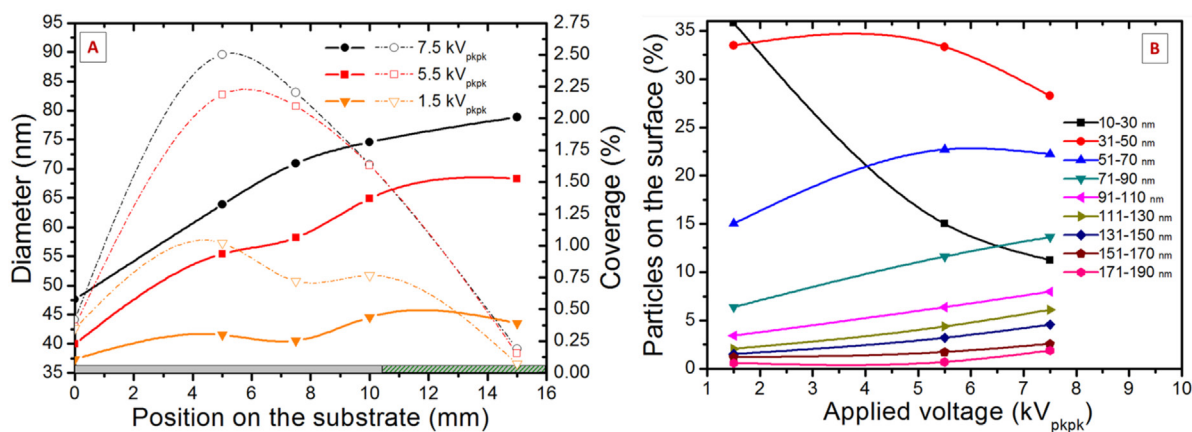


Figure 4. (a) Evolution of the mean diameter (solid curve) and coverage (dash-dot curve) as a function of position at 0.3 kHz for different amplitudes of the applied voltage: 1.5 kV_{pk-pk} (orange curve), 5.5 kV_{pk-pk} (red curve), 7.5 kV_{pk-pk} (black curve). The hatched zone in (a) refers to the discharge area. (b) Evolution of the percentage of TiO₂ NPs collected on the whole substrate for different ranges of sizes as a function of the applied voltage.

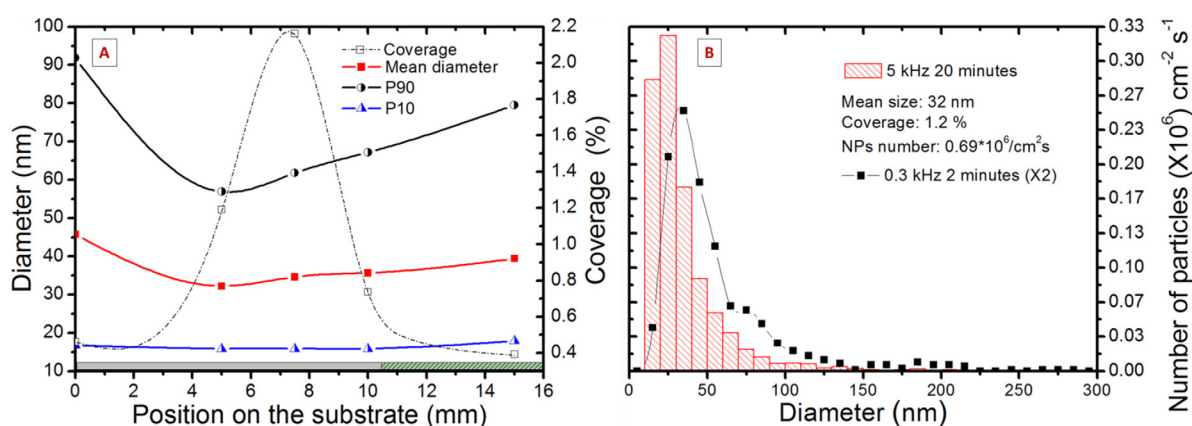


Figure 5. (a) Evolution of the associated statistical values as a function of position on the silicon wafer: mean diameter (red curve with squares), 10th percentile (blue curve with triangles), 90th percentile (black curve with circles) and coverage by the particles (dash-dot black curve with empty squares). The hatched zone in (a) refers to the discharge area. (b) Nanoparticle size distribution of the coatings obtained after atomization of TiO₂ NPs at the maximum of the deposit with 5 kHz 7.5 kV_{pk-pk} (the size distribution of the coatings obtained at 0.3 kHz is also showed for comparison).

position is higher than the one observed previously at 0.3 kHz. Histograms calculated at the maximum of the collection zone (7.5 mm at 5 kHz and 5 mm at 0.3 kHz) are compared in figure 5(b). Despite the comparable coverage (2.2% for 5 kHz and 2.5% at 0.3 kHz), the amount of TiO₂ NPs collected is lower (1.1×10^6 NPs cm⁻² s for 5 kHz and 4.6×10^6 NPs cm⁻² s for 0.3 kHz). This means that the total deposition yield is lower at high frequency and that both frequencies produce different PSDs. This is confirmed by the statistical results displayed in figure 5(a). While 80% of the particles are between 20 and 150 nm at low frequency, a narrower size distribution is observed at high frequency. Indeed, P10 is almost stable around 15 nm whereas P90 initially decreases, going from about 90 nm at 0 mm to 57 nm at 5 mm, and then slowly increases up to 77 nm at 15 mm. The mean size at 5 kHz is small and fluctuates around 35 nm for all positions. Moreover, in this case, the mean diameter is close to the hydrodynamic diameter in the liquid suspension [24].

From this set of data, it can be concluded that over the range of experimental conditions investigated, a small change of the frequency of the ac electric field between 0.3 and 5 kHz can

induce a significant modification of the deposition dynamics of TiO₂ NPs; a feature most likely ascribed to a change in their transport dynamics in the DBD cell. In particular, at high frequency (5 kHz), mostly small particles can stick on the substrate surface, thus indicating a possible trapping of larger particles in the gas gap. Such mechanism allows a ‘filtering mode’ and eventually a size selection of the particles deposited [10].

Other authors have also examined the influence of frequency during NPs precipitation. For example, Beyeon *et al* [4] have shown a decrease in the collection efficiency of NaCl particles in a DBD operated in air by varying the frequency between 60 and 120 Hz. On the other hand, Borra [32] has observed a reduction of the dust deposition in a filamentary discharge at frequencies higher than 10 kHz. It is worth highlighting, however, that systematic comparisons between all of those studies is difficult. This is mainly because in most of these investigations, NPs become charged following their interaction with an ionized gas. In such conditions, the number density and temperature of the species involved in the charging reactions (mostly positive ions and electrons)

are expected to vary significantly by changing the frequency of the ac electric field. As a consequence, both the charging dynamics driving the resulting charge distribution of the particles and the transport dynamics governing the particle motion along the gas flow lines in the ac electric field are modified through a change of the frequency. In sharp contrast, over the range of experimental conditions investigated in this work, the applied voltage is maintained lower than the one required for discharge breakdown. The charge distribution of atomized NPs is thus essentially controlled by the nature of the suspension and its nebulization-vaporization dynamics such that the transport properties of atomized NPs, for a given suspension and atomization process, can be studied independently.

4. Simulation results and discussion

In the previous section, SEM analysis have revealed that deposition of TiO₂ NPs in DBD reactors with the discharge off occurs due to the presence of an externally applied electric field. In addition, the PSD at a given position along the silicon wafer is a function of the amplitude and frequency of the applied voltage. This indicates that atomized TiO₂ NPs are charged (at least an important fraction). In order to gain further insights into the underlying physics driving the transport dynamics of TiO₂ NPs emanating from the atomization of a TiO₂ suspension as a function of the amplitude and frequency of the applied voltage, the measured PSDs are compared to those predicted by a 2D particle motion simulation.

4.1. Discussion on the input parameters used in the 2D model

From the description of the particle motion model provided in section 2.3, it can be noticed that two main parameters are needed as input parameters in the simulations: the number of elementary charges carried by a single particle with a given diameter (initial particle charge distribution, denoted as i-PCD) and the number of particles in the gas with a given diameter (initial particle size distribution, denoted as i-PSD).

The i-PCD strongly depends on the particle formation process. During the formation of an aerosol, as in the nebulization and vaporization of a TiO₂-based aqueous suspension, the mechanical disruption of the liquid promotes the formation of charges on the droplet surfaces [33, 34]. In this case, the different electron affinities at the fluid-to-solid interface of the nebulizer create an electric dipole called double electric layer (DEL) [35]. During droplets atomization, these charges are transferred on the liquid forming a spray positively and negatively charged. To characterize the average i-PCD generated by such spray electrification process, a theoretical study based on the theory of Smoluchowski can be used [34]. In this theory, the balance between the surface tension of the liquid and the external pressure induced by the charge on the surface determines a maximum of charges that can be supported by the droplets (Rayleigh limit) [36]. Above this limit, the charges induce the disruption of the droplets. An equilibrium i-PCD can be also

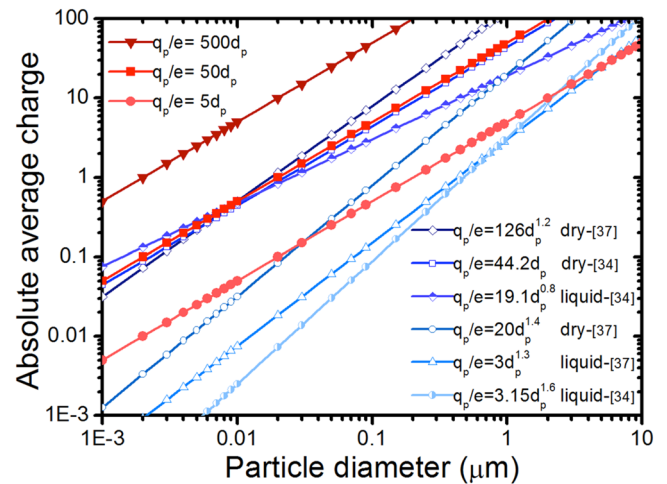


Figure 6. Charge distribution used as the input parameter for the simulations (dark red with triangle, red with square and light red with circle) and comparative curves (blue curves) taken from the literature [34, 37]. All distributions are described with a power law with the absolute average charge (q_p/e) and the diameter of the particles (d_p) in μm .

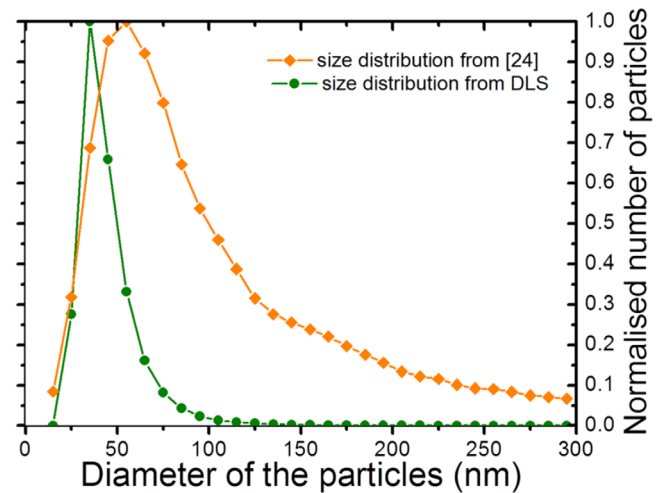


Figure 7. Comparison of the i-PSD-DLS and i-PSD-SEM used as the input parameter in the simulation [24].

obtained by Boltzmann's law [37]. However, in both of these approaches, the exact prediction of the magnitude of the charges formed on a droplet remains difficult since a large number of parameters can drive the charging dynamics [34, 38, 39]. For example, using a colloidal suspension, Lee *et al* [40] has shown that the modification of the zeta potential, at the surface of the particle into the liquids, significantly influences the charging dynamics of the droplets upon spraying. Some recent theoretical works have also investigated charge transfer reactions from the liquid to the particle surface upon evaporation of the colloidal suspension [39]. Murtomaa *et al* [41] have shown that, in addition to the electrification of the spray described above, an electro-charging of the liquid suspensions can also occur upon atomization. Indeed, charging processes can occur directly on the powders, by contact or by friction, during their interaction between them or with solid walls [6, 42]. Finally, it is generally admitted that the

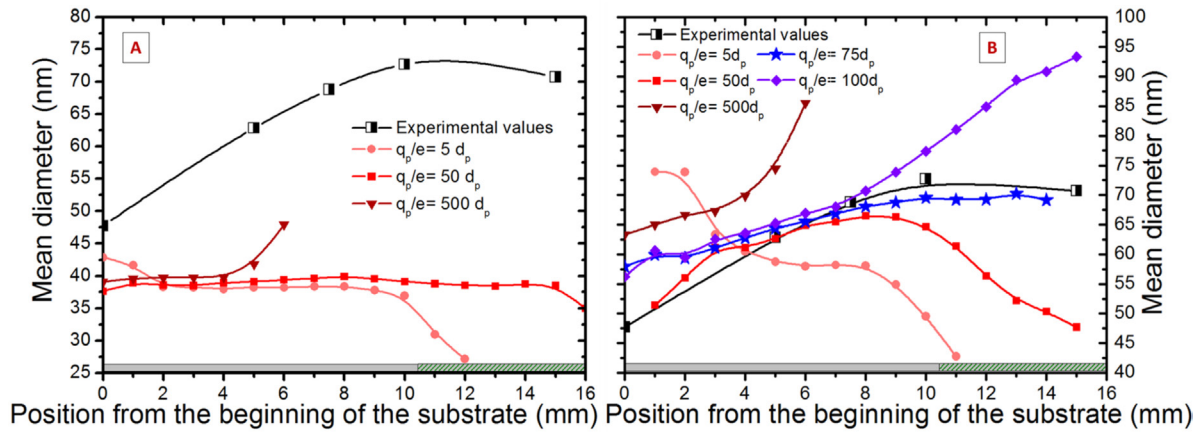


Figure 8. Evolution of the experimental (black curve with square) and simulated mean diameter obtained at 0.3 kHz and 7.5 kV_{pk-pk} as a function of position from the beginning of the silicon substrate. Simulations are obtained using either DLS measurements (A) or SEM measurements (B) as the initial particle size distribution. The hatched zone in both (A) and (B) refers to the discharge area.

net resulting charge on the surface of a particle following its atomization reach a saturation value [43].

From the literature survey presented above, it is clear that the exact theoretical prediction of the i-PCD of TiO₂ NPs obtained upon nebulization and vaporization of an aqueous TiO₂-based colloidal solution is impossible. Indeed, the most precise approach remains experimental measurements obtained, for example, by tandem differential mobility analysis [39]. However, regardless of the charging process considered, the different works have shown that the experimental charge distribution can generally be approximated by a power law where the particle charge (q_p/e) is proportional to a power of its diameter (d_p) [34]

$$\frac{q_p}{e} = A d_p^B \quad (12)$$

where A and B are fitting constants. Figure 6 shows different examples of these distributions taken from the literature (blue curves) for the liquid and the dry injection of the NPs.

Depending on the charging mechanism considered, the i-PCDs can have a different trend. Indeed, dry injection of particles is known to produce higher charge distributions (dark blue curves in figure 6) whereas liquid atomization generally creates lower charges values (light blue curves figure 6). Figure 6 further shows that a modification of the charge distribution law (i.e. a change in the charging dynamics) can greatly modify the charge repartition between small and large particles. As a consequence, the impact of the electric force during deposition becomes modified such that the resulting collection efficiency of small versus large particles is also modified. These aspects can be observed by studying the mean diameter of the PSD on the substrate surface as a function of the operating conditions (for example, the frequency of the ac electric field, see below).

Based on the discussion presented above, the i-PCD considered in the simulations is approximated by a simple linear law (red curves in figure 6). Hence, each size of TiO₂ NPs is assumed to carry the same amount of charge, with this charge being uniformly distributed over the particle surface. In order better fit the results obtained from the literature, different

functions $q_p/e = A d_p$ are examined, where A could be 5, 50, 75, 100, or 500, with d_p given in μm .

As mentioned above, the second input parameter used in the simulations is the i-PSD at the entrance of the system. Dynamic light scattering measurements (DLS) of the liquid suspension are first used as the i-PSD (denoted as i-PSD-DLS, see figure 7) [24]. The validity of this distribution is examined by comparing the mean particle diameters predicted by the simulations (using DLS measurements as the i-PSD) with the ones obtained experimentally by SEM analysis at 0.3 kHz and 7.5 kV_{pk-pk}. The results are presented in figure 8(A) as a function of position along the silicon substrate. It can be seen that simulated mean diameters are fairly constant for all charge distributions investigated. In addition, the values (around 40 nm) remain much lower than the ones provided by the experiments (between 50 and 80 nm). This indicates that regardless of the i-PCD used, the i-PSD-DLS is unable to adequately fit the experimental data. The PSD at the entrance of the system must therefore differ from the one in the liquid suspension; it is most likely broader with a most significant population of larger TiO₂ NPs. In a previous study [24], it was demonstrated that upon nebulization and vaporization of a TiO₂-based aqueous suspension, the PSD of TiO₂ NPs shifts toward larger values with respect to the one in the colloidal solution (as probed by DLS). Agglomeration occurs during atomization of the colloid suspension through the so-called evaporation driven self-assembly commonly observed upon spray drying [44].

Based on these findings, another i-PSD is considered in the simulations. In recent studies [24, 45], it has been found that the application of a constant electric field in a DBD reactor with the discharge off can induce significant deposition (with a high collection efficiency) of atomized TiO₂ NPs. The corresponding PSD obtained by SEM analysis thus appears as a good candidate to describe the population of TiO₂ NPs entering into the DBD cell following the atomization of the TiO₂-based aqueous suspension while taking into account agglomeration reactions occurring upon atomization. This distribution (denoted as i-PSD-SEM) is also shown in figure 7. As expected, the relative contribution of larger

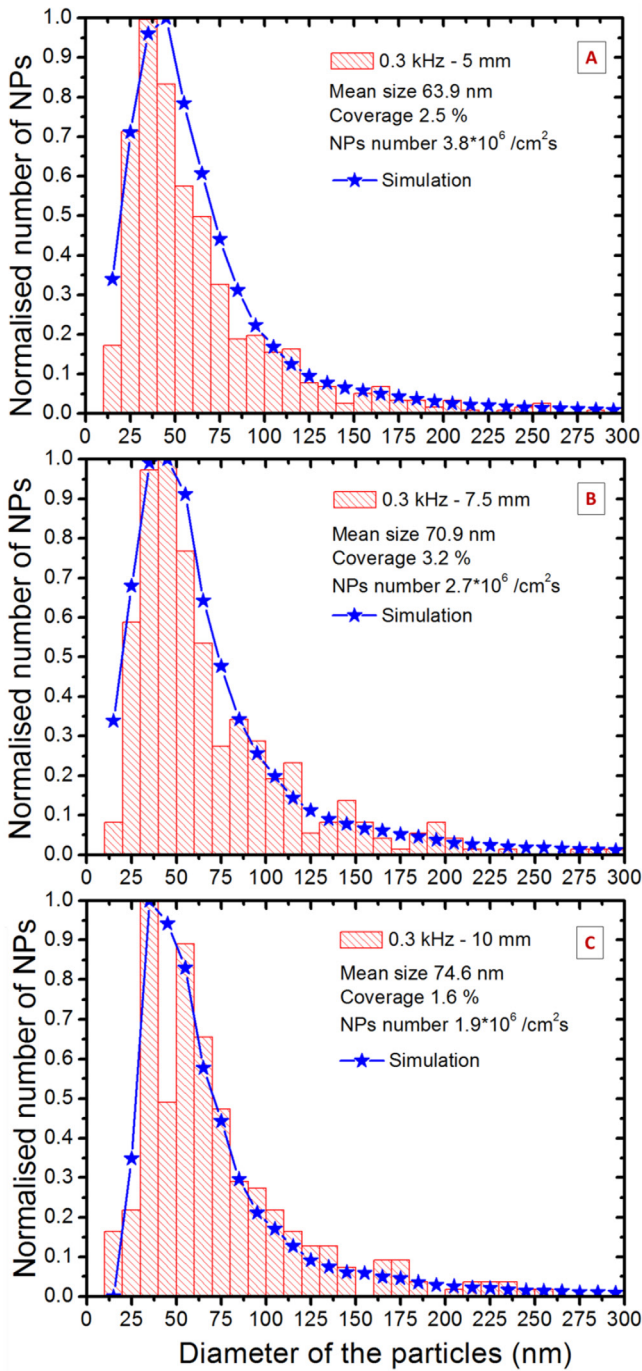


Figure 9. Nanoparticle size distribution obtained from the experiments (red histogram) at 0.3kHz and 7.5 kV_{pk-pk} for different positions: 5 mm (A) 7.5 mm (B) and 10mm (C). Simulations (blue curve with stars) obtained considering the i-PSD-SEM and the i-PCD given by $q_p/e = 75d_p$ are also shown for comparison.

particles is more significant than the one obtained by DLS analysis of the suspension (i-PSD-DLS). Figure 8(B) shows the corresponding evolution of the mean diameter as a function of position from the beginning of the silicon substrate for various charge distributions. By changing the i-PSD from i-PSD-DLS to i-PSD-SEM reveals much better agreement with the measured mean particle diameters, especially in the range 5–7.5 mm range where deposition of TiO₂ NPs is most significant. This undoubtedly confirms the relevance of the

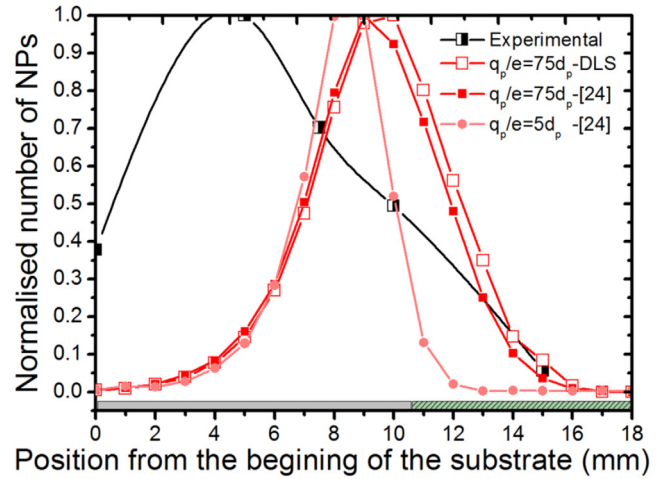


Figure 10. Normalized quantity of TiO₂ nanoparticles deposited on the silicon substrate as a function of position. The experimental results (black curve with half-empty squares) obtained at 0.3kHz and 7.5 kV_{pk-pk} are compared with those obtained from simulations using various input parameters: (i) i-PSD-DLS with an i-PCD given by $q_p/e = 50d_p$ (red curve with empty squares), (ii) i-PSD-SEM with an i-PCD given by $q_p/e = 50d_p$ (red curve with full squares), and (ii) i-PSD-SEM with an i-PCD given by $q_p/e = 75d_p$ (red curve with full circles). The hatched zone refers to the discharge area.

experimentally assessed i-PSD-SEM as the input parameter in the particle motion simulations. It also appears that changing the i-PCD noticeably modifies the evolution of the mean diameter along the substrate surface. The best agreement between experimental and numerical results is obtained for the charge distribution $q_p/e = 75d_p$.

4.2. Discussion on the factors driving the nanoparticles transport

Figure 9 presents a comparison between the normalized histograms obtained from the experiments at 0.3kHz and an amplitude of the applied voltage of 7.5 kV_{pk-pk} and the ones provided by the simulations using the i-PSD-SEM and the i-PCD given by $q_p/e = 75d_p$ as input parameters. For the 3 positions investigated (5, 7.5, and 10 mm) for which deposition is expected to be the most significant, experimental and simulated PSDs are in very good agreement. This suggests that the main physical parameters driving the motion and deposition dynamics of TiO₂ NPs are adequately taken into account in the model.

These aspects are further examined in figure 10 in which the total amount of TiO₂ NPs deposited is plotted (in normalized units) as a function of position from the beginning of the silicon substrate. While the experiments reveal that 80% of the particles are deposited before the maximum of the electric field located at 10.4 mm (see figure 2), the simulation indicates maximal deposition where the electric field reaches its maximal value. These results confirm that the collection efficiency of atomized TiO₂ NPs is directly linked to the spatial profile of the electric field; a feature consistent with the so-called electro-deposition of charged particles. Nonetheless, the presence of a shift between experimental and simulated spatial profiles reveals that the model either underestimates at

Table 2. Summary of the yields obtained for the different experimental and simulation conditions.

| Model 7.5 kV _{pk-pk} | | Experiment 7.5 kV _{pk-pk} | |
|----------------------------------|-----------|---------------------------------------|--------------------|
| Frequency (kHz) | Yield (%) | Frequency (kHz) | Yield (%) |
| 0.3 | 17 | 0.3 | 8 |
| 1 | 1.9 | 1 | — |
| 5 | 0.1 | 5 | 5×10^{-3} |

the beginning of the substrate or overestimates in the 8–12 mm region the amount of TiO₂ NPs collected. Figure 10 further shows that comparable spatial distributions are observed with different i-PSD (i-PSD-SEM and i-PSD-DLS exhibit similar trends), indicating that the observed shift cannot be ascribed to uncertainties on the i-PSD. When using an i-PCD given by $q_p/e = 5d_p$ instead of $q_p/e = 75d_p$ (this corresponds to a less important charging of TiO₂ NPs), a slight shift of the maximum is observed but the distribution becomes much narrower; such behavior is inconsistent with the experiments.

In order to gain further insights into the physical meaning of such discrepancy between the experimental and simulated spatial distribution of electro-deposited TiO₂ NPs, the experimental and simulated deposition yields are calculated in %; the results are summarized in table 2. At 0.3 kHz, the simulation shows a collection efficiency of 17% while this value decreases by about a factor of 2 (around 8%) in the experiments. A number of parameters can be invoked to explain the low yields obtained experimentally. In particular, it is generally accepted that spray electrification processes produce a significant portion of droplets (and thus particles) with a neutral charge such that these species cannot be deposited following their interaction with ac electric fields (deposition occurs by gravity only). In this context, the experimental yields presented in table 2 describe the fraction of particles collected over the whole assembly of incoming particles (charged and neutrals). On the other hand, the yields provided by the simulations represents the fraction of charged particles sticking onto the substrate over the total amount of charged particles launched. While absolute yield between experiments and simulations cannot directly be compared, their relative behavior with selected operating parameters can. For example, as the frequency of the electric field increases from 0.3 to 5 kHz, the experimental yield decreases by a factor of 1600 whereas the simulated yields only decays by a factor of 172.

The lower yields with increasing frequency can be ascribed to the trapping of charged species in the ac electric field: their excursion length z_p becomes lower than the gas gap d . Indeed, from equation (10), trapping effects are expected to be most prominent for larger particles and higher frequencies. This is confirmed from the simulation data displayed in figure 11(a). For all frequencies investigated, the collection efficiency strongly decreases with the particle size. In addition, for

a given particle diameter, it decreases with increasing frequency. For example, for TiO₂ NPs around 35 nm, the yield drops from 100% at 0.3 kHz to ~1% at 5 kHz.

Based on the results presented in figure 11(a), the stronger yield decay observed in the experiments with respect to the one obtained in the simulations suggest that the trapping of atomized TiO₂ NPs is not correctly taken into account in the model. This aspect is examined in more details by comparing the spatial evolution of the mean diameter obtained experimentally at 5 kHz and 7.5 kV_{pk-pk} with the one predicted by the model using the i-PSD-SEM and the i-PCD given by $q_p/e = 75d_p$ as input parameters. The results are presented in figure 11(b). In both cases, the mean diameter slightly decreases with increasing position from the beginning of the silicon substrate. However, the mean diameters obtained from the model are larger by about a factor of 1.5 than the ones provided by the experiments. At high frequency, as described above, mostly small particles can stick on the substrate surface since larger particles are trapped in the ac electric field. The larger mean diameters observed in the simulations thus confirm that a most significant trapping of the larger particles is needed to match the experimental data at high frequency.

Assuming that the spatial distribution of the electric field provided by figure 2 is accurate, an additional contribution of particle trapping at high frequencies could only be obtained in the simulations through a modification of the i-PCD. More specifically, based on equation (10) and figure 11, this corresponds to a less significant charge on larger NPs with respect to smaller ones. This could be realized, for example, with non-linear functions between the particle size and charge (see examples on figure 6). However, as underlined above, given the highly complex link in terms of physics and chemistry between the nebulization-vaporization dynamics of colloidal solutions and the resulting i-PCD, it is obviously impossible to push these aspects further.

On the other hand, additional hydrodynamic effects (which are not considered in the model) could also play an important role over the range of experimental conditions investigated. In particular, the gas diffuser in the reactor is located a few mm away from the entrance of the DBD cell. In such conditions, the gas flow could not be fully stabilized at the beginning of the silicon substrate such that the gas velocity profile in this region could differ than the one predicted by Poiseuille's law (maximum velocity at the center of the gas gap center, zero at the walls, see figure 1). As an example, the gas velocity profile in plane-to-plane geometry with comparable gas flow rates was reported by [46]. In such configuration, the authors have found that the gas flow profile is fully established after about 10 mm. Since the gas velocity profile is of prime importance in the modeling of particle transport and deposition dynamics, such presence of a turbulent instead of laminar flow could explain why significant deposition is observed experimentally at the very beginning of the silicon substrate where the amplitude of the electric field is very small.

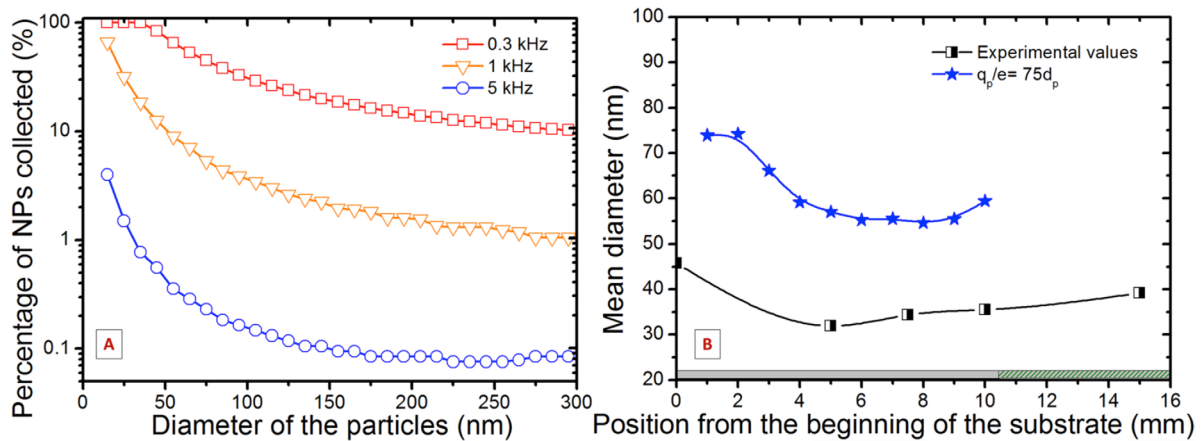


Figure 11. (a) Evolution of the collection efficiency obtained from simulations: 0.3 kHz (red curve with empty squares), 1 kHz (orange curve with triangles), 5 kHz (blue curve with circles). (b) Evolution of the experimental (black curve with half-empty squares) and numerical (blue curve with stars) mean diameter obtained at 5 kHz and 7.5 kV_{pk-pk} as a function of position on the silicon substrate. The hatched zone refers to the discharge area.

5. Conclusion

In summary, the objective of this work was to analyze the transport and deposition dynamics of atomized TiO₂ NPs in a DBD reactor following their interaction with an ac electric field with an amplitude lower than the one required for discharge breakdown. A simple particle motion model accounting for the electrostatic force, the gravitational force, and the neutral drag force in the laminar flow was also developed. Scanning electron microscopy analysis of TiO₂ NPs deposited on the silicon substrate placed on the bottom DBD electrode has revealed that deposition can be tuned by varying the amplitude and frequency of the electric field. This result has indicated that at least a fraction of the atomized particles are charged. Nevertheless, from both experiments and simulations, it is found that electro-deposition alone is not able to explain the large amount of TiO₂ NPs deposited before entering the inter-electrode space; additional hydrodynamic effects are likely to play a significant role. A detailed comparison between experimental and simulation results has further indicated that the initial particle size distribution at the entrance of the system does not correspond to the distribution determined by dynamic laser light scattering analysis of the liquid suspension; the real initial size distribution must include a larger amount of larger particles formed by agglomeration reactions upon colloid atomization. By increasing the frequency of the applied electric field, both experiments and simulations has revealed a drastic decrease of the collection efficiency due to particle trapping in the oscillation field. Finally, it is demonstrated that the initial charge distribution of atomized particles strongly influences the total deposition yield, its maximal position on the substrate, and the width of the deposited area. On the other hand, the initial size distribution of the particles at the entrance of the reactor mostly changes the size distribution at each position along the substrate surface.

Acknowledgments

This work was funded by the french Agence Nationale de la Recherche (ANR) and the canadian Conseil de Recherche

en Science Naturelles et Génie (CRSNG) under the framework of the DBDBD project. J Profili acknowledges the Université de Toulouse III—Paul Sabatier and the Université de Montréal for the Exchange Scholarship. The scientific contribution from Plasmionique and FPIinnovations is also acknowledged.

References

- [1] Faupel F, Zaporozhchenko V, Greve H, Schürmann U, Chakravadhanula V S K, Hanisch C, Kulkarni A, Gerber A, Quandt E and Podschun R 2007 Deposition of nanocomposites by plasmas *Contrib. Plasma Phys.* **47** 537–44
- [2] Voevodin A A, Fitz T A, Hu J J and Zabinski J S 2002 Nanocomposite tribological coatings with ‘chameleon’ surface adaptation *J. Vac. Sci. Technol. A* **20** 1434
- [3] Sanchez C, Rozes L, Ribot F, Laberty-Robert C, Grosso D, Sassoey C, Boissiere C and Nicole L 2010 ‘Chimie douce’: a land of opportunities for the designed construction of functional inorganic and hybrid organic-inorganic nanomaterials *C. R. Chim.* **13** 3–39
- [4] Byeon J H, Hwang J, Hong Park J, Young Yoon K, Ju Ko B, Hoon Kang S and Ho Ji J 2006 Collection of submicron particles by an electrostatic precipitator using a dielectric barrier discharge *J. Aerosol Sci.* **37** 1618–28
- [5] Borra J-P, Jidenko N, Hou J and Weber A 2015 Vaporization of bulk metals into single-digit nanoparticles by non-thermal plasma filaments in atmospheric pressure dielectric barrier discharges *J. Aerosol Sci.* **79** 109–25
- [6] Matsusaka S, Maruyama H, Matsuyama T and Ghadiri M 2010 Triboelectric charging of powders: a review *Chem. Eng. Sci.* **65** 5781–807
- [7] Watanabe Y 2006 Formation and behaviour of nano/microparticles in low pressure plasmas *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39** R329–61
- [8] Borra J-P 2006 Nucleation and aerosol processing in atmospheric pressure electrical discharges: powders production, coatings and filtration *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39** R19–54
- [9] Bailey A 1998 The science and technology of electrostatic powder spraying, transport and coating *J. Electrostat.* **45** 85–120
- [10] Camata R P, Atwater H A, Vahala K J and Flagan R C 1996 Size classification of silicon nanocrystals *Appl. Phys. Lett.* **68** 3162

- [11] Ji J-H, Hwang J, Bae G-N and Kim Y-G 2004 Particle charging and agglomeration in DC and AC electric fields *J. Electrostat.* **61** 57–68
- [12] Watanabe T, Tochikubo F and Koizumi Y 1995 Submicron particle agglomeration by an electrostatic agglomerator *J. Electrostat.* **34** 367–83
- [13] Borra J, Camelot D and Chou K 1999 Bipolar coagulation for powder production: micro-mixing inside droplets *J. Aerosol Sci.* **30** 945–58
- [14] Fanelli F and Fracassi F 2014 Aerosol-assisted atmospheric pressure cold plasma deposition of organic–inorganic nanocomposite coatings *Plasma Chem. Plasma Process.* **34** 473–87
- [15] Dowling P D, Twomey B and Byrne G 2010 Effect of titanium oxide nanoparticle incorporation into nm thick coatings deposited using an atmospheric pressure plasma *J. Nanosci. Nanotechnol.* **10** 2746–52
- [16] Frari D Del, Bour J, Bardon J, Buchheit O, Arnoult C and Ruch D 2010 Hybrid layers deposited by an atmospheric pressure plasma process for corrosion protection of galvanized steel *J. Nanosci. Nanotechnol.* **10** 2611–9
- [17] Bardon J, Bour J, Del Frari D, Arnoult C and Ruch D 2009 Dispersion of cerium-based nanoparticles in an organosilicon plasma polymerized coating: effect on corrosion protection *Plasma Process. Polym.* **6** S655–9
- [18] Fanelli F, Mastrangelo A M and Fracassi F 2014 Aerosol-assisted atmospheric cold plasma deposition and characterization of superhydrophobic organic–inorganic nanocomposite thin films *Langmuir* **30** 857–65
- [19] Uygun A, Oksuz L, Yavuz A G, Guleç A and Sen S 2011 Characteristics of nanocomposite films deposited by atmospheric pressure uniform RF glow plasma *Curr. Appl. Phys.* **11** 250–4
- [20] Dembele A, Rahman M, Reid I, Twomey B, Don MacElroy J M and Dowling D P 2011 Deposition of hybrid organic–inorganic composite coatings using an atmospheric plasma jet system *J. Nanosci. Nanotechnol.* **11** 8730–7
- [21] Rahman M, Amsarani R, Mooney D A, MacElroy J M D and Dowling D P 2009 Effect of process parameters on chemistry, growth rate and nano-sized particulate formation of atmospheric plasma deposited, nm thick siloxane coatings *J. Nanosci. Nanotechnol.* **9** 3506–13
- [22] Profili J, Levasseur L, Koronai A, Stafford L and Gherardi N 2016 Deposition of nanocomposite coating on wood using atmospheric pressure cold discharge *Surf. Coat. Technol.* at press (doi:10.1016/j.surfcoat.2016.10.095)
- [23] Johnston A M, Vincent J H and Jones A D 1987 Electrical charge characteristics of dry aerosols produced by a number of laboratory mechanical dispensers *Aerosol Sci. Technol.* **6** 115–27
- [24] Profili J, Levasseur O, Blaisot J, Koronai A, Stafford L and Gherardi N 2016 Nebulization of nanocolloidal suspensions for the growth of nanocomposite coatings in dielectric barrier discharges *Plasma Process. Polym.* **13** 981–9
- [25] Profili J, Levasseur O, Naudé N, Chaneac C, Stafford L and Gherardi N 2016 Influence of the voltage waveform during nanocomposite layer deposition by aerosol-assisted atmospheric pressure Townsend discharge *J. Appl. Phys.* **120** 053302
- [26] Dufour F, Cassaignon S, Durupthy O, Colbeau-Justin C and Chanéac C 2012 Do TiO₂ nanoparticles really taste better when cooked in a microwave oven? *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012** 2707–15
- [27] Profili J, Levasseur O, Naudé N, Stafford L and Gherardi N 2014 Deposition of nano-composite thin films in homogeneous dielectric barrier discharge Hakone XIV
- [28] Naudé N, Cambronne J-P, Gherardi N and Massines F 2005 Electrical model and analysis of the transition from an atmospheric pressure Townsend discharge to a filamentary discharge *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** 530–8
- [29] Jidenko N, Jimenez C, Massines F and Borra J-P 2007 Nano-particle size-dependent charging and electro-deposition in dielectric barrier discharges at atmospheric pressure for thin SiO_x film deposition *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** 4155–63
- [30] Buckley R L and Loyalka S K 1989 Cunningham correction factor and accommodation coefficient: interpretation of millikan's data *J. Aerosol Sci.* **20** 347–9
- [31] Jidenko N and Borra J P 2005 Kinematics of charged nanometric particles in silent discharges *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** 617–20
- [32] Borra J P 2008 Charging of aerosol and nucleation in atmospheric pressure electrical discharges *Plasma Phys. Control. Fusion* **50** 124036–46
- [33] Matteson M 1971 The separation of charge at the gas–liquid interface by dispersion of various electrolyte solutions *J. Colloid Interface Sci.* **37** 879–90
- [34] Forsyth B, Liu B Y H and Romay F J 1998 Particle charge distribution measurement for commonly generated laboratory aerosols *Aerosol Sci. Technol.* **28** 489–501
- [35] Lee E R 2002 Electric charge of microdrop *Microdrop Generation* (Boca Raton, FL: CRC Press)
- [36] Gomez A and Tang K 1994 Charge and fission of droplets in electrostatic sprays *Phys. Fluids* **6** 404–14
- [37] Vincent J H 1986 Industrial hygiene implications of the static electrification of workplace aerosols *J. Electrostat.* **18** 113–45
- [38] Anestos T C, Sickles J E and Tepper R M 1977 Charge to mass distribution in electrostatic sprays *IEEE Trans. Ind. Appl.* **13** 168–77
- [39] Chadha T S, Chattopadhyay S, Venkataraman C and Biswas P 2012 Study of the charge distribution on liposome particles aerosolized by air-jet atomization *J. Aerosol Med. Pulm. Drug Deliv.* **25** 355–64
- [40] Lee S Y, Widiyastuti W, Iskandar F, Okuyama K and Gradoń L 2009 Morphology and particle size distribution controls of droplet-to-macroporous/hollow particles formation in spray drying process of colloidal mixtures precursor *Aerosol Sci. Technol.* **43** 1184–91
- [41] Murtooma M, Savolainen M, Christiansen L, Rantanen J, Laine E and Yliruusi J 2004 Static electrification of powders during spray drying *J. Electrostat.* **62** 63–72
- [42] Giffin A and Mehrani P 2010 Comparison of influence of fluidization time on electrostatic charge build-up in the bubbling versus slugging flow regimes in gas–solid fluidized beds *J. Electrostat.* **68** 492–502
- [43] Artana G, Touchard G and Morin M F 1997 Contribution to the analysis of the flow electrification process of powders in pneumatic conveyers *J. Electrostat.* **40&41** 277–82
- [44] Iskandar F, Gradon L and Okuyama K 2003 Control of the morphology of nanostructured particles prepared by the spray drying of a nanoparticle sol *J. Colloid Interface Sci.* **265** 296–303
- [45] Gherardi N, Profili J, Koronai A, Naudé N, Dap S, Levasseur O and Stafford L 2015 Synthesis of silica-like coatings containing metal-oxide nanoparticles by nitrogen-based dielectric barrier discharge *ISPC 22* pp 1–3
- [46] Enache I, Caquineau H, Gherardi N, Paulmier T, Maechler L and Massines F 2007 Transport phenomena in an atmospheric-pressure Townsend discharge fed by N₂/N₂O/HMDSO mixtures *Plasma Process. Polym.* **x** 806–14

Maximization of the working domain of an Atmospheric Pressure Townsend Discharge (APTD) using a current-source static converter

M.C. Bouzidi, X. Bonnin, N. Naudé, H. Piquet, A. Belinger, N. Gherardi

Université de Toulouse ; UPS, INPT ; LAPLACE (Laboratoire Plasma et Conversion d'Energie) ; 118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse cedex 9, France

CNRS ; LAPLACE ; F-31062 Toulouse, France

nicolas.naude@laplace.univ-tlse.fr

Abstract. The objective of this paper is to present the implementation of a square-wave current inverter power supply, and to describe its effect on the working domain of an Atmospheric Pressure Townsend Discharge (APTD) in nitrogen. The results show that it allows a substantial increase of the percentage of time during which the discharge is ON (*on-time*) and therefore of the power delivered to the discharge, reaching almost 10 W/cm^2 in pure nitrogen. Moreover, the increase of the *on-time* of the discharge implies a decrease of the extinction *off-time* between two discharges, and thus an increase of the memory effect from one discharge to the following one, as it is monitored by using electrical and optical measurements. This leads to a larger working domain of the ATPD, even when adding impurities in nitrogen.

1. Introduction

Dielectric Barrier Discharge (DBD) is an easy and robust solution to generate low temperature discharge at atmospheric pressure. This discharge has a lot of applications (*e.g.* ozone generator, excimer lamp, plasma display panel (PDP), surface treatment, etc.) since more than one century [1-5]. Its configuration uses dielectric barriers to maintain current densities below the threshold for glow-to-arc transition. Depending on the gas, the electrical parameters, and the electrode configuration, dielectric barrier discharges (DBD) can operate in a homogeneous or filamentary mode [6]. Homogeneous DBD at atmospheric pressure have been obtained in helium, argon, nitrogen [7]. In nitrogen, the ionization level is too low to allow the formation of a cathode fall. Thus the electrical field is quasi-uniform over the discharge gap, like in low-pressure Townsend discharge, and the obtained discharge is called Atmospheric Pressure Townsend Discharge (APTD) [8].

A homogeneous DBD, especially if sustained in a low cost gas like nitrogen, is a promising alternative to replace some of the low-pressure plasma processes employed for thin film deposition [9]. The main expectations for this approach are to allow continuous processing and to reduce the equipment costs by avoiding the need for expensive pumping systems of conventional low-pressure plasma devices. However, the thin film growth rate using ATPD is still too low for an online process. Firstly, to improve this point, the discharge power must be increased [9]. However, the discharge

power is limited due to the fact that the slope of the voltage versus time is limited. Thus, in case of sinusoidal voltage power supply the amplitude and frequency of the applied voltage allowing to get the APTD are limited. A too high value of these parameters induces instabilities of the APTD which leads to a pure filamentary discharge. A solution to increase the discharge power is to control the current amplitude and to increase the discharge duration. This can be realized using a square-wave current inverter source [10]. Secondly, the reactive gases concentration in the discharge mixture has to be increased. Indeed, as can be seen on Figure 1, the thin film growth rate using APTD is limited not only by the discharge power but also by the precursor concentration. For example, Massines *et al.* [11] found out that using a classical sinusoidal voltage power supply, the Townsend regime can be successfully sustained only with hexamethydisiloxane (HMDSO) dilutions in N_2 lower than 50 ppm. In case of O_2 , admixture, the maximal rate has to be lower than 500ppm [12-15].

In this study, we report the use of a square-wave current converter in place of the classical sinusoidal voltage power supply to sustain an APTD in nitrogen. The materials and methods are described in section 2, and a discussion is done in section 3 concerning our motivations for the use of a square-wave current inverter. Sections 4 and 5 are dedicated to the results, focusing more specifically on the impact of the power supply nature on the discharge power (section 4) and on the discharge stability with respect to the additives (section 5).

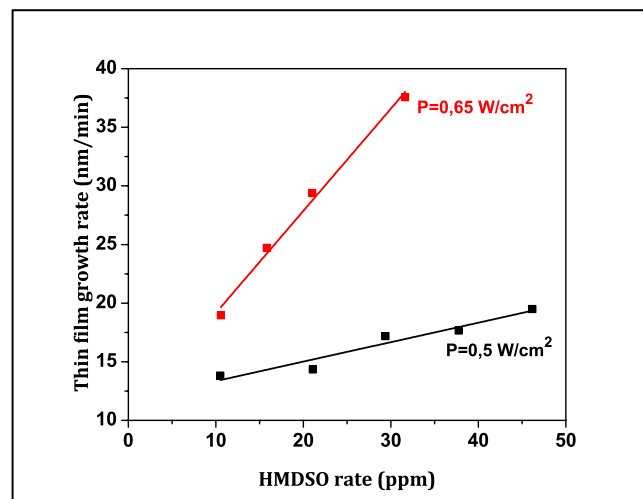


Figure 1. Effect of the HMDSO rate and discharge power on the SiO_x thin film growth rate using APTD in N_2 - N_2O -HMDSO mixture [16].

2. Experimental set-up

The DBD is kept in a closed vessel to perform experiments in a very well controlled atmosphere. The plasma reactor is pumped down to 10^{-3} mbar prior to any experiment, and then is filled up to atmospheric pressure using mixtures of nitrogen (99,999% purity) and synthetic air ($N_2/O_2=80/20\%$ with 99,999% purity) purchased from Air Liquide. The discharge is ignited between two alumina plates separated by a 1mm gas gap (Figure 2) and the discharge area is $3 \times 3 \text{ cm}^2$. In order to renew the atmosphere, a gas flow (1slm) is injected from one side of the discharge (longitudinal gas injection), keeping a constant pressure of 1 bar through a gentle pumping of the vessel.

The sinusoidal voltage power supply is made of a low-frequency generator providing the reference waveform, which is then amplified by a linear amplifier (Crest Audio model 8001, 4800VA) whose output is applied to the primary winding of a transformer (Montoux, ratio=150, 600VA, 60V/9kV) in series with a 4Ω resistor. The electrodes are connected to the secondary of the transformer. The discharge is characterized by electrical measurements. The discharge current is measured through a

200 Ω resistor in series with the electrodes. The voltage applied to the electrodes is measured by means of a high voltage probe (Tektronix P6015A) whereas the voltage really applied to the gas, V_g , is calculated from the electrical measurements as described by Liu *et al.* [17]. The current and the voltage applied to the electrodes are visualized on a digital oscilloscope (Lecroy WaveRunner HRO 66Zi, bandwidth: 600MHz). The discharge homogeneity is investigated by means of short exposure time pictures, which are taken with an intensified CCD camera (Princeton Instrument PI-Max 3) synchronized with the power supply voltage.

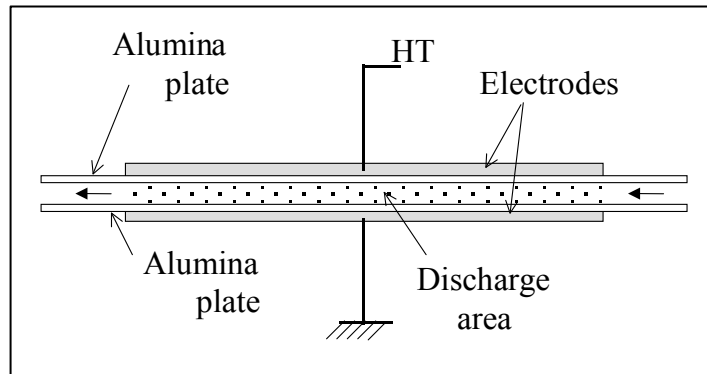


Figure 2. Schematic diagram of the discharge cell.

3. Which power supply in order to increase the discharge power keeping an Atmospheric Pressure Townsend Discharge?

Usually, APTD is obtained using a high-voltage low-frequency sinusoidal voltage power supply [8]. As already discussed, the amplitude and frequency of the applied voltage allowing to get the APTD are limited (Figure 3). The lower limit of the working domain, at a given frequency, is the applied voltage needed to extend the discharge over the whole electrode surface. And the upper limit, at a given frequency, is the applied voltage at which instabilities appear and so defines the transition to a filamentary discharge. This maximum voltage decreases when the frequency increases.

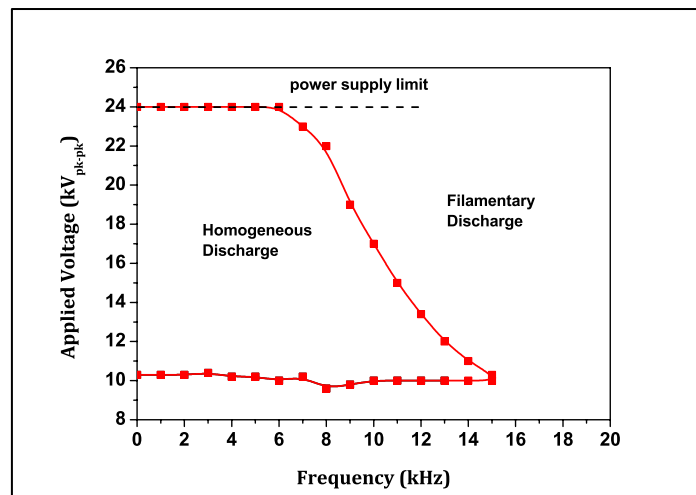


Figure 3. Working domain of the APTD in pure N_2 (the first point is obtained with $f=50\text{Hz}$).

In order to find out how to increase the discharge power in the homogeneous regime (APTD), it is interesting to take a look at the electrical measurements (Figure 4). The first point is that the maximal

discharge duration is about 60% of the period. The second point is that the APTD being a Townsend discharge, the gas voltage becomes almost constant after the discharge ignition. Thus, during the discharge, the voltage fluctuations are applied on the solid dielectrics and the current is derived from the solid dielectric capacity and the power supply voltage variation with time, *i.e.* the external circuit controls the discharge current [18]. Hence, the maximum limits of the frequency and amplitude of the applied voltage can be associated with a maximum current density allowing to obtain a homogeneous discharge: higher is the frequency or the amplitude of the applied voltage, higher is dV/dt , and so higher is the discharge current with the risk of reaching a too high ionization level to maintain a homogeneous discharge (transition to a filamentary discharge) [8].

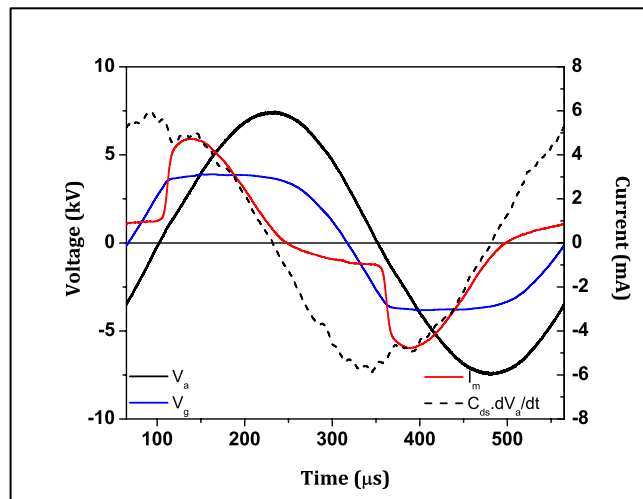


Figure 4. Oscillogram of the applied voltage V_a , the calculated gas voltage V_g , the measured current I_m and the current calculated from $C_{ds} \cdot dV_a/dt$.

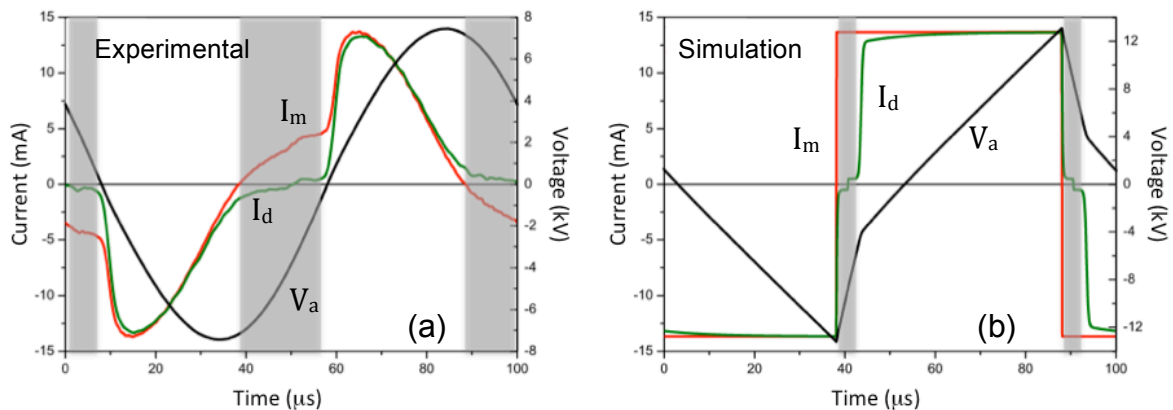


Figure 5. Comparison between sinusoidal voltage source (a) and square-wave current source (b) for the same discharge current amplitude: applied voltage (V_a), measured current (I_m) and discharge current (I_d) (the discharge is off in shaded areas) [9].

Therefore, to increase the discharge power a solution is to control the current and to increase not any more the discharge current amplitude but the discharge duration. This can be realized using a square-wave current inverter source [10]. The Figure 5 presents a comparison between experimental waveforms for a sinusoidal voltage source and a simulation of a square-wave current inverter source

for the same discharge current amplitude. The simulation is realized with PSpice software using a macroscopic electrical model of the discharge. This model treats the discharge as a Zener diode in series with a R-C parallel circuit. It takes into account i) the Townsend discharge breakdown, ii) the memory effect from one discharge to the following one and iii) the variation of the secondary emission coefficient during the breakdown [18]. In this case, the use of a square current waveform increases the duration of the discharge ignition from 64 to 90% and the power from 1.6 to 3.8W·cm⁻².

4. Comparison between sinusoidal voltage and square-wave current power supplies

The square-wave current power supply is a cascade structure composed of three parts: a tunable regulated DC current source, a current commutator to transform the DC current into an alternative square waveform current and a high voltage transformer. It has already been described in previous publication [10]. The Figure 6 shows experimental electrical waveforms obtained with this current power supply. As can be seen, the measured current is not perfectly rectangular. According to Bonnin *et al.* this phenomena is due to the parasitic elements (mainly the magnetizing inductance and parasitic capacitances) of the transformer [10]. Moreover, oscillations are observed on the current due to the switching of power converter. It is interesting to note that the capacitive nature of the discharge imposes a quasi-triangular applied voltage.

The homogeneity of the discharge is studied by short-exposure-time pictures taken with an intensified CCD camera. The Figure 7 shows a picture of the discharge during the positive half-wave with an exposure time of 100 ns. The light is maximal near the anode and homogeneous over the whole surface of the electrodes. This behavior is similar to what is observed in APTD using a sinusoidal voltage source [8]. As the discharge is homogeneous, it is possible to calculate the discharge current and the gas voltage (Figure 6). This allows to clearly determine the duration of the discharge (time for which the gas voltage is higher than the breakdown voltage, *i.e.* 3kV). Thus, it is interesting to note that differently from the conventional sinusoidal voltage case (Figure 4), the discharge is switched on during 85% of the period.

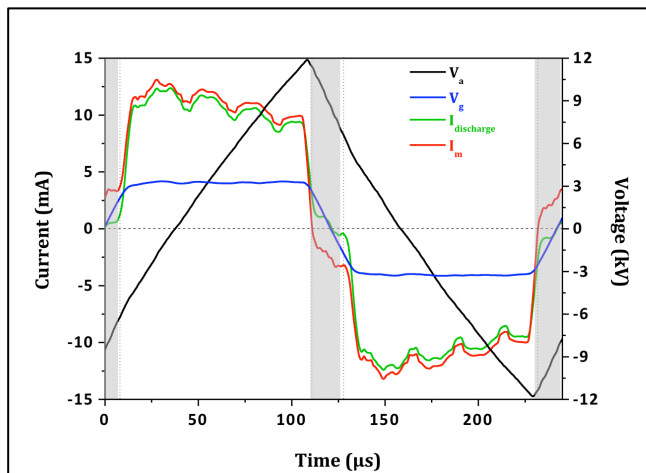


Figure 6. Oscilloscope of the applied voltage V_a , the calculated gas voltage V_g , the measured current I_m and the calculated discharge current (the discharge is off in shaded areas).

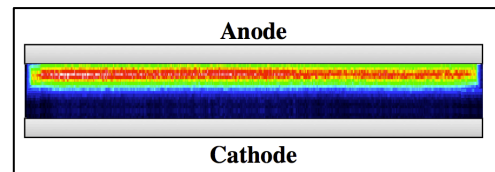


Figure 7. 100 nanosecond exposure time photograph of the gas gap using square-wave current inverter source.

The Figure 8 shows the evolution of the maximal power density according to the excitation frequency for the two types of power supply. The maximal power density is calculated at the frontier between the homogeneous and the filamentary discharge when it exists or for the power supply limit. Anyway, it corresponds to the upper limit of the working domain shown on Figure 3 in the sinusoidal

voltage case. At low frequency, the maximal insulation voltage of the cell discharge (24 kV_{pk-pk}) induces a limitation of the power density. This explains the linear growth of the power density for frequencies lower than 6kHz (sinusoidal voltage power supply) and 12kHz (square-wave current power supply).

As it can be clearly seen, the square-wave current power supply allows to increase the maximal power density by 79% up to 9.3W/cm². It is interesting to note that in case of the square-wave current power supply, the working domain *i.e.* the power density is always limited by the maximal insulation voltage (for frequencies lower than 12kHz) or the maximal current delivered by the DC current source (for frequencies higher than 12kHz). Hence, this indicates that it will be possible in a near future to reach values even beyond 10W/cm². In any case, at any given frequency, the power density is greater with the square-wave current power supply.

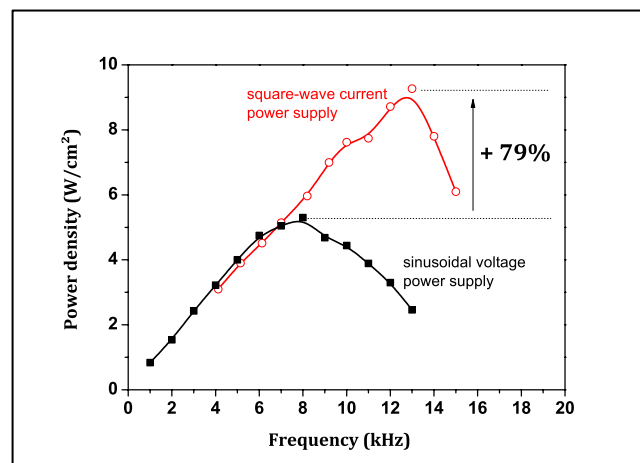


Figure 8. Influence of the power supply type (current or voltage) on the maximal discharge power according to the frequency.

5. Influence of the square-wave current inverter source on the stability of the APTD

This section discusses the influence the use of the current source could have on the stability of the discharge in the presence of additives. As discussed in the introduction, the APTD remains stable as long as the O₂ concentration is less than a few hundred of ppms. This effect is due to the quenching of N₂(A³Σ_u⁺) metastables state. Indeed, Massines *et al.* [8] found out that these long lifetime species are responsible for the memory effect from one discharge to the next, which is essential to obtain the Townsend regime at atmospheric pressure. The electrical signature of the memory effect is visible on the discharge current [15]. Indeed, this current is never equal to zero when the discharge is off (Figure 6) which is attributed to the continuous emission of electrons from the cathode induced by the metastable N₂(A³Σ_u⁺) flux [19].

As seen in the above discussion, the square-wave current power supply can increase the discharge ignition time and therefore reduce the time between two consecutive discharges (*off-time*). The Figure 9 presents the evolution of the *off-time* according to the excitation frequency respectively in the case of the current and voltage power supplies. Whatever the frequency, the *off-time* using the current power supply is at least two times smaller than the one using the voltage power supply. A reduction of this *off-time* implies a shorter time for the quenching of N₂(A³Σ_u⁺) metastables state in between two discharges. Therefore the memory effect from one discharge to the next must be higher, which is confirmed by looking to the discharge current amplitude before the breakdown (Figure 10): as it can be seen, for a given discharge power this current is higher with the square-wave current power supply than with the sinusoidal voltage power supply.

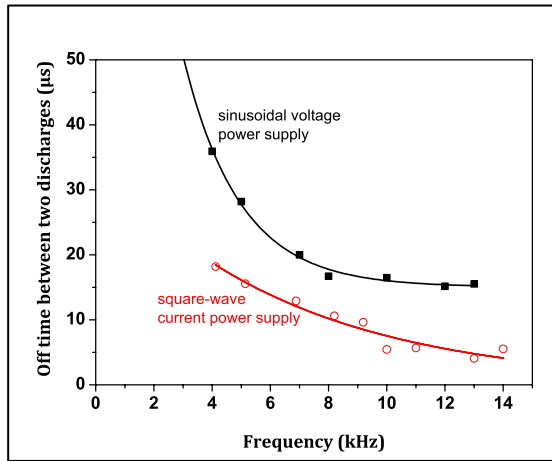


Figure 9. Evolution of the *off-time* between two discharges in the operating range limit for the two types of power supply.

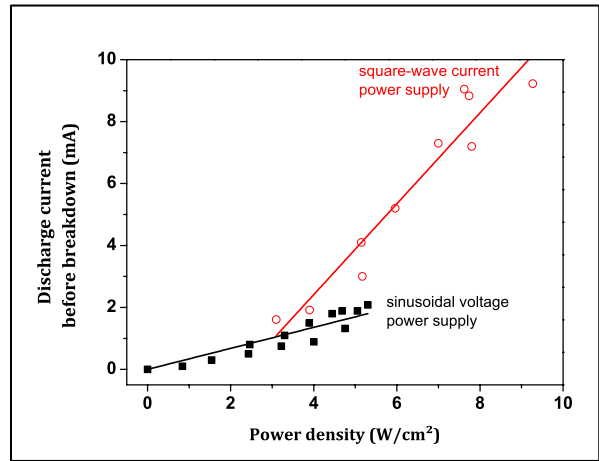


Figure 10. Influence of the power supply type on the electrical signature of the memory effect.

Moreover, the Figure 11 shows the evolution of the average power density for both power supplies as a function of the added O_2 rate to N_2 . The use of the square-wave current power supply allows keeping a constant power almost equal to 10 W/cm^2 up to 1000 ppm of O_2 , and an APTD can be sustained up to 1400 ppm of O_2 . On the other side, in the case of the voltage power supply, the average power density hugely depends on the O_2 rate: for 100 ppm of O_2 added to N_2 , the maximal power density increases a lot compared to pure N_2 , which has been already observed previously [14], and for higher concentrations, the power density decreases linearly down to 3.5 W/cm^2 for the maximum O_2 rate of 800 ppm in our conditions.

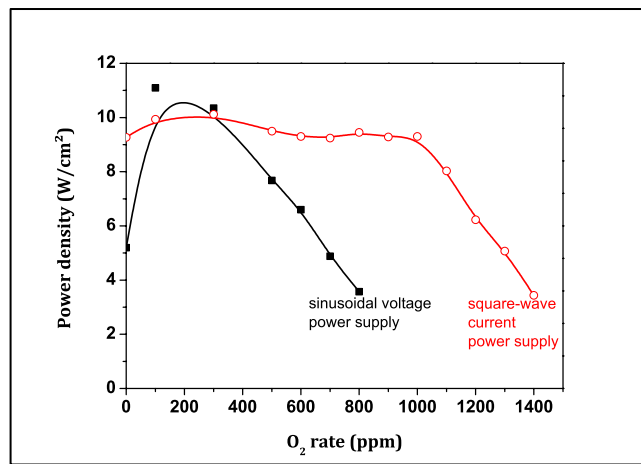


Figure 11. Evolution of the average power density at the limit of homogeneous domain as function of the rate of O_2 added to N_2 for the two types of power supply.

Then, by reducing the *off-time* between two discharges, the square-wave current power supply decreases strongly the sensitivity of the discharge regarding gas mixture. Thus, it is possible with this square-wave current power supply to increase both the discharge power and the additives concentration, which is very promising for thin film deposition processes.

6. Conclusion

In the case of an ATPD, the homogeneous discharge working domain is limited by a maximum density current. Moreover, the gas voltage is nearly constant during the discharge ignition, and so the discharge current is directly proportional to the variations of the applied voltage variations. As a result the use of a voltage source is not an ideal solution to supply the discharge: the ATPD is turning off during a long time (nearly 40%), and the maximum current density is reached during a very short time. A square-wave current source appears more adapted: maximum current density could be reached almost all the period and therefore the discharge is turning off during a very short time. Consequently, the power density is higher with a current source: in this paper, the maximal power density is increased by 79 % with a current source while the used power supply is intrinsically limited. This suggests that it is still possible to increase the power to higher values.

Moreover, as the *off-time* is strongly reduced with the square-wave current power supply, the quenching of the $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ metastable states in between two discharges is shorter. Then, the memory effect from one discharge to the following one is improved, which is verified in N_2/O_2 mixtures, the discharge staying in the ATPD mode for the highest oxygen rates. Hence, for thin film deposition application, the use of a square-wave current power supply should allow to increase both the precursor concentration and discharge power, and thus the deposition rate.

Acknowledgements

The authors are grateful to the Agence Nationale de la Recherche (PREPA Project, Grant No. ANR-05-BLAN-0090) and the French Midi-Pyrénées region (PHPA project) for their supports.

References

- [1] Siemens W 1857 *Annalen der Physik* **178** 66-122
- [2] Eliasson B and Kogelschatz U 1988 *Appl Phys B-Photo* **46** 299-303
- [3] Sobel A 1991 *IEEE Trans. Plasma Sci.* **19** 1032-1047
- [4] Wagner H E, Brandenburg R, Kozlov K V, Sonnenfeld A, Michel P, and Behnke J F 2003 *Vacuum* **71** 417-436
- [5] Pappas D 2011 *J. Vac. Sci. Technol. A: Vacuum, Surfaces and Films* **29** 020801
- [6] Kogelschatz U 2003 *Plasma Chem Plasma Process* **23** 1-46
- [7] Okazaki S, Kogoma M, Uehara M, and Kimura Y 1993 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **26** 889-892
- [8] Massines F, Gherardi N, Naudé N, and Ségur P 2009 *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **47**
- [9] Massines F, Sarra-Bournet C, Fanelli F, Naudé N, and Gherardi N 2012 *Plasma Process. Polym.* 1041-1073
- [10] Bonnin X, Piquet H, Naudé N, Bouzidi M C, Gherardi N, and Blaquiere J M 2013 *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **64**
- [11] Massines F, Gherardi N, Fornelli A, and Martin S 2005 *Surf. Coat. Tech.* **200** 1855-1861
- [12] Brandenburg R, Maiorov V A, Golubovskii Y B, Wagner H E, Behnke J, and Behnke J F 2005 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** 2187-2197
- [13] Kozlov K V, Brandenburg R, Wagner H E, Morozov A M, and Michel P 2005 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** 518-529
- [14] Gherardi N, Naudé N, Es-sebbar E, Enache I, Caquineau H, and Massines F, 2006 Transition from atmospheric pressure Townsend discharge (ATPD) to filamentary discharge in N_2/O -containing mixtures: *Proc. International Symposium on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry (Saga, Japan, 4-8 September)*
- [15] Naudé N, Bouzidi M C, Dang Van Sung Mussard M, Puechagut L, Belinger A, Ségur P, and Gherardi N, 2013 Atmospheric Pressure Townsend Discharges in nitrogen with small admixtures of oxygen: discussion on the origin of the memory effect: *Proc. International Conference on Phenomena in Ionized Gases (Granada, Spain, July 14-19, 2013)*
- [16] Paulmier T, Gherardi N, Maechler L, Enache I, Caquineau H, and Massines F, 2006 Silicon based thin film deposited from Hexamethyldisiloxane in an Atmospheric Pressure Townsend

Discharge: *Proc. International Symposium on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry (Saga, Japan, 4–8 September*

- [17] Liu S H and Neiger M 2003 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36** 3144-3150
- [18] Naudé N, Cambronne J P, Gherardi N, and Massines F 2005 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** 530-538
- [19] Massines F, Gherardi N, Naudé N, and Segur P 2005 *Plasma Phys. Contr. F.* **47** B577-B588

Experimental and modelling study of organization phenomena in dielectric barrier discharges with structurally inhomogeneous wood substrates

O Levasseur¹, J Profili^{1,2}, R K Gangwar¹, N Naudé^{2,3}, R Clergereaux^{2,3}, N Gherardi^{2,3} and L Stafford¹

¹ Département de Physique, Université de Montréal, Montréal (Québec) H3C 3J7, Canada

² LAPLACE, Université de Toulouse, UPS, INPT, F-31062 Toulouse Cedex 9, France

³ CNRS, LAPLACE, F-31062 Toulouse Cedex 9, France

E-mail: luc.stafford@umontreal.ca

Received 31 January 2014, revised 14 April 2014

Accepted for publication 6 May 2014

Published 25 September 2014

Abstract

The spatial organization of dielectric barrier discharges operating at atmospheric pressure in the presence of complex wood substrates was analysed using optical imaging, current–voltage (I – V) characteristics, and optical emission spectroscopy combined with a collisional–radiative model to extract the average electron energy. The structural inhomogeneities of selected wood species produced non-uniform light emission patterns while maintaining homogeneous-like I – V characteristics and spatially uniform average electron energy. Based on a simple electrical model of the discharge, this localization was ascribed, at least partially, to a spatial modulation of the relative dielectric permittivity on ‘early’ versus ‘late’ wood affecting the local voltage applied to the gas, and thus the local discharge current.

Keywords: dielectric barrier discharge, organization, pattern formation, wood

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

1. Introduction

The frantic development and research surrounding dielectric barrier discharges (DBDs) at atmospheric-pressure have been motivated by a wide range of cost-effective applications such as the growth of functional coatings, including those relevant for photovoltaic and biomedical applications [1], as well as the processing of heat-sensitive polymers to promote wettability, printability, and adhesion [2]. Reviews on the physics driving DBDs and their applications were published by Wagner *et al* [1], by Kogelschatz *et al* [2], by Fridman *et al* [3] and more recently by Massines *et al* [4]. Electrical breakdown in DBDs generally occurs in a ‘filamentary’ mode, comprising many short (~ 10 ns) and narrow (~ 100 μ m) current filaments, randomly distributed in time and space between two metallic electrodes with at least one covered by a dielectric. Under certain conditions, DBDs

can, however, manifest ‘glow’, ‘pseudo-glow’ or ‘Townsend’ regimes, in which the discharge is characterized by a diffuse, non-filamentary appearance in both light emission properties and current–voltage characteristics [5]. More recently, a number of authors have shown self-organization of these discharges, which have become fascinating tools to study patterns formation in spatially extended, non-linear, dissipative systems. Such phenomena can manifest themselves in either two ways: (i) the auto-organization of filaments or micro discharges interacting together in a filamentary DBD [6–9] or (ii) the formation of regular, spatio-temporal patterns in a glow-like discharge [9–12]. Several patterns have been reported, including hexagonal arrays [13], squares [14], honeycomb structures [13, 15], spirals [16], concentric rings [17], quincunx structure [18] and even abnormal features [19, 20]. Even if the physics driving such phenomena is still not fully understood, it can be attributed in many cases to the deposition of charges

on the dielectric that remain from one cycle to the other [17]. Fluid models have also successfully reproduced some of the observed 2D and 3D patterns [21–23].

In most conditions, discharge organization appears spontaneously through a judicious choice of the operating parameters, for example, the applied voltage, waveform, frequency, interelectrode distance, and gas flow dynamics. For instance, Gurevich *et al* [17] have shown that the transition between a homogeneous light emission to organized patterns occurs with increasing applied voltage. On the other hand, Duan *et al* [23] have reported a critical excitation frequency below which no organization is observed. In addition, in self-organized discharges, structural change in patterns arises with varying applied voltage and frequency.

In this work, we investigate the localization of DBDs in presence of complex wood samples placed on the bottom DBD electrode in a plane–plane configuration. As reported in [24–26], DBD operated in organosilicon-containing gas mixtures represents highly promising tools for the functionalization of wood samples with the objective of improving their durability following natural weathering. Applications of DBDs to wood is however much more challenging than for conventional substrates such as Si or glass. This can be attributed not only to the highly porous nature of wood which can produce significant outgassing [24, 25, 27], but also to the presence of ‘early’ versus ‘late wood’ sections which can introduce local modification of the plasma properties, as shown below.

2. Experimental details

The atmospheric-pressure, He plasma controlled by dielectric-barriers used in this work was described in details in [24]. Briefly, the discharge is sustained between two thin alumina sheets and a 3.2 mm thick wood sample is placed on the bottom electrode acting as the sample holder. The discharge gap was fixed to 4 mm. The excitation frequency and peak-to-peak voltage were maintained at 12 kHz and 3.5 kV, while the He gas flow rate was set at 4.35 SLM (litre per minute at standard conditions of pressure and temperature). Analysis of the electrical characteristics of the discharge was performed through current–voltage (I – V) measurements.

Two wood species were investigated, namely Douglas pine (*Pseudotsuga menziesii*) and sugar maple (*Acer saccharum*). The interest of such species for the study of organization phenomena in DBDs comes from their different relative proportions of ‘early’ versus ‘late wood’ sections. It is worth mentioning that the ‘early wood’ grows rapidly during the spring season. It consists of tissues with wide vessels and is therefore characterized by a low density and limited mechanical properties. On the other hand, ‘late wood’ is formed later in the season. It consists of elements with narrow vessels, yielding much denser and stronger materials. Here, the plasma was in contact with the longitudinal surface of the wood samples, with the gas flowing along the fibres as shown in figure 1. To examine organization of the plasma in presence of such structurally inhomogeneous substrates, optical imaging with a digital single-lens reflex (DSLR) camera was performed,

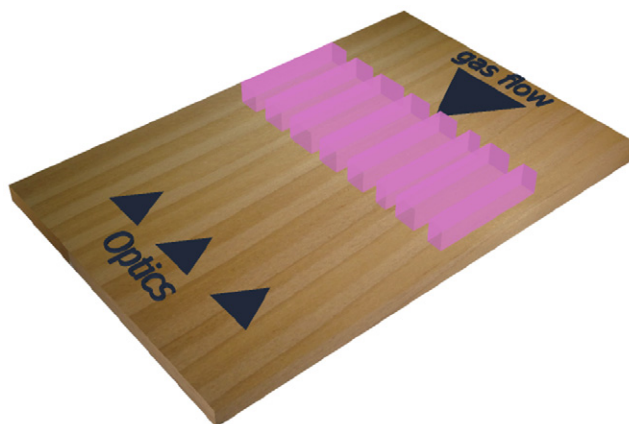


Figure 1. Position of the optical fibre and digital camera with respect to the plasma emission, wood fibre orientation, and gas flow direction.



Figure 2. Spatial distribution of the helium plasma in presence of a sugar maple substrate (a) and Douglas pine samples with tight (b) and wide (c) late and early wood sections.

with the camera facing the transversal plane (see figure 1). Similarly, optical emission spectroscopy (OES) was performed using a PI-Acton spectrometer equipped with a 300 mm focal length monochromator and a Pixis 256E charged-coupled device (CCD) camera. Emission spectra were taken between 550 and 750 nm with a 1200 lines mm^{-1} grating. The entrance slit of the spectrometer was set to 25 μm , yielding a spectral resolution (full width at half maximum) of about 0.5 nm at $\lambda = 707$ nm. All recorded spectra were corrected for the spectral response of the optical fibre, monochromator, and detector. To obtain spatially resolved measurements over the wood sample, a custom-designed collimator was placed in front of the optical fibre, yielding a spatial resolution of about 2 mm.

3. Results and discussion

Figure 2 presents the optical images from various wood samples exposed to a glow or pseudo-glow He plasma. While spatially uniform emission is observed in presence of sugar maple substrates (figure 2(a)), localized emission patterns are seen in presence of Douglas pine samples with various proportions of early versus late wood (figures 2(b) and (c)). More precisely, for Douglas pine, the emission is less intense on early wood than on late wood. Such

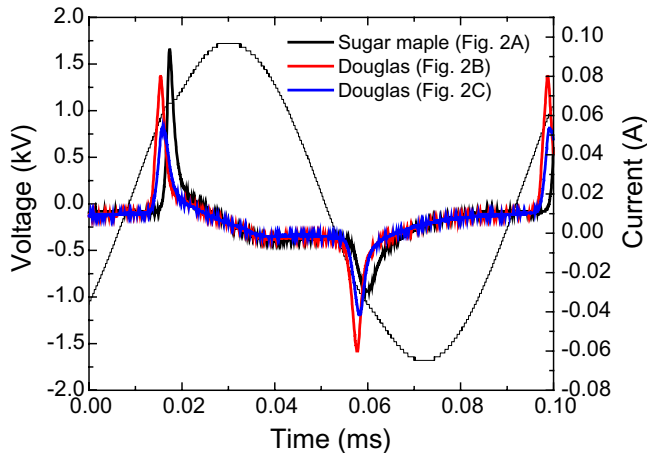


Figure 3. Current–voltage characteristics from the helium discharge in the presence of the wood samples presented in figure 2. The current peaks were higher for the sugar maple sample (a) than for the Douglas pine samples (b) and (c). In addition, for Douglas pine, the current peaks were higher on samples with lower proportions of early versus late wood sections. Current peaks further appear at a higher applied voltage for sugar maple (a) than for samples (b) and (c). Part of this shift is ascribed to variation of the equivalent capacitance of the circuit (see table 1). Note that the gas voltage (not applied voltage) required for breakdown is obviously only dependant on the nature of the gas and the distance between the two electrodes. It is therefore approximately the same for all samples.

discharge organization is stationary, which means that it remains observable from the first few discharge cycles up to 60 min of plasma exposure. It is also present during the deposition of a thin organosilicon coating or on coated wood substrates [24]. Similar light emission patterns is observed for discharges operated in nominally pure N_2 [28], suggesting that the observed localization is independent of the discharge regime (glow or pseudo-glow in He versus Townsend in N_2) [29]. I – V curves for the different wood samples presented in figure 2 are compared in figure 3. Even if the plasma emission is spatially organized, the electrical properties show homogeneous-like behaviour consisting of periodic and broad single discharge current peaks.

Based on spatially and time-resolved optical imaging measurements using an intensified CCD camera, Bernecker *et al* [13] examined the time evolution of the patterns formed in a DBD at reduced-pressure operated in Ne during one half-cycle of the voltage waveform, which contains two current peaks. In such cases, a double pattern consisting of a hexagonal pattern superimposed to a honeycomb structure was observed. While the first one was ascribed to a glow mode, the second one was attributed to a Townsend regime. Based on such study, one could *a priori* expect the more intense regions in figures 2(b) and (c) to be associated to a glow-like plasma whereas the less luminous portions could be linked to a Townsend discharge. This aspect was examined through spatially resolved OES. A typical time-integrated emission spectrum in presence of Douglas pine sample is presented in figure 4 with the observable He emission lines from triplet (588, 707 and 728 nm) and singlet (668 nm) states identified. The spatial evolution of the He-707 nm line intensity of both samples is displayed in figure 5(a). For Douglas pine, the emission intensities show strong spatial modulations with a

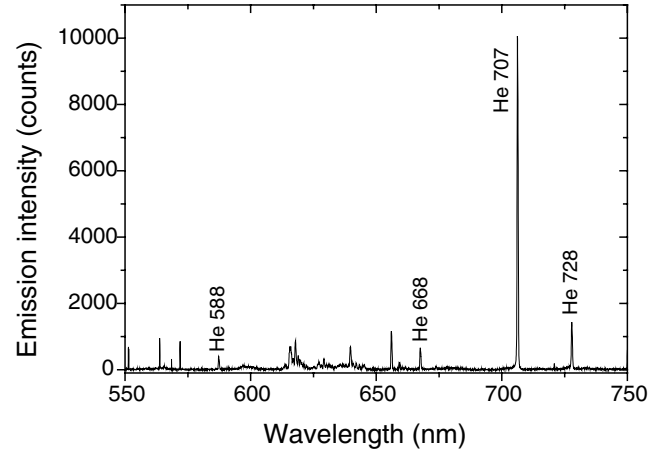


Figure 4. Typical time-integrated plasma emission from a helium plasma with the Douglas pine substrate presented in figure 2(c).

profile similar to the one presented in figure 2. For sugar maple, no modulation is observed. On the other hand, for both samples, all line ratios involving the He emission intensities at 588, 668, 707 and 728 nm were found to remain constant over the complete range of positions investigated (not shown). These ratios being linked to the average electron energy, this suggest that the electron temperature, T_e , assuming a Maxwellian energy distribution function, is constant across the whole discharge volume. The four He emission intensities at 588, 668, 707 and 728 nm were compared to the predictions of a collisional–radiative model with the electron temperature as the only adjustable parameter [30]. In this model, the triplet and singlet states from $n = 3$ levels giving rise to these emission lines are assumed to be populated by stepwise excitations (involving metastable He atoms) as well as energy transfer reactions involving ground state He atoms (see [30] for more details). T_e values obtained from this model are shown in figure 5(b). It can be seen that T_e is close to 0.13 eV for all conditions investigated. Such low values of T_e are consistent with a glow-like regime, thus ruling out possible alternance between glow and Townsend regimes between bright and pale regions of the wood sample.

The charge flow pattern on early versus late wood was analysed for Douglas pine samples using surface potential decay measurements described in details in [31]. Briefly, the wood samples were put on a metallic electrode and charged using a point probe up to a potential of -1200 V. Then, a second probe quickly (< 1 s) positioned in front of the charged zone measured the surface potential decay. As shown on figure 6, both sections of the wood sample exhibited decaying behaviours, with time constants, τ , of 40 s for late wood and 10 s for early wood. Considering that $\tau = RC = \rho\epsilon$, where R is the resistance, C is the capacitance, ρ is the resistivity, and ϵ is the dielectric permittivity, the difference in time constants for both regions can *a priori* be attributed to differences of either ρ or ϵ .

The equivalent capacitance of the whole transmission line was measured with the plasma off for various Douglas pine samples with different fractions of late and early wood fibres. After subtraction of the capacitances from parasites,

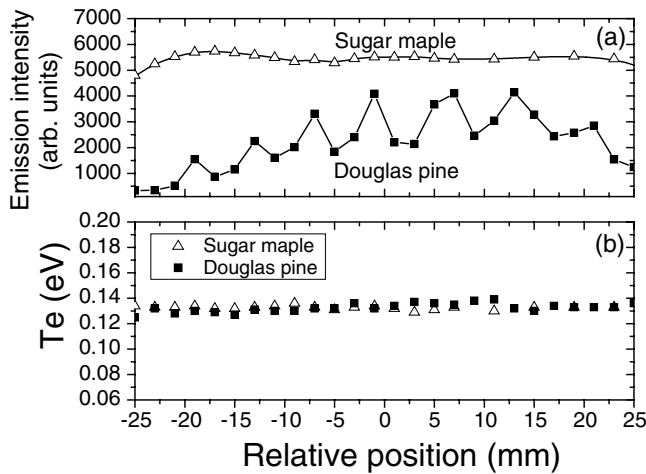


Figure 5. Spatial evolution of: (a) the He-707 nm line intensity and (b) the average electron temperature for the sugar maple and Douglas pine samples displayed in figures 2(b) and (c). Position 0 corresponds to the centre of the discharge zone.

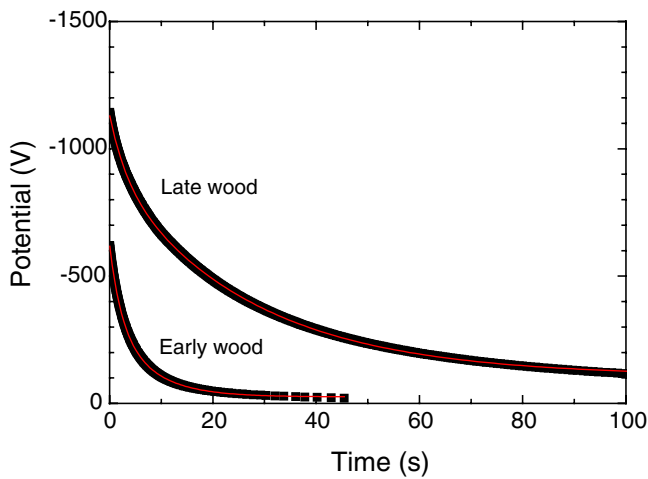


Figure 6. Surface potential decay on early and late wood zones of the Douglas pine sample.

gas, and alumina sheets, relative dielectric permittivity for the two regions of wood samples were extracted assuming that the global (or space-integrated) wood capacitance is directly proportional to the relative fractions of early versus late wood. The results obtained from such approach are summarized in table 1. It can be seen that the relative dielectric permittivity, ϵ_R , for late wood is 5.3 while the one for early wood is 2.4; a result consistent with the higher density of late versus early wood. By combining these data and the time constants determined from figure 6, resistivity values can be estimated. For late wood, $\rho = 8.5 \times 10^{11} \Omega \text{ m}$ while for early wood $\rho = 4.7 \times 10^{11} \Omega \text{ m}$.

To examine the respective roles of the spatial variation in ϵ_R and ρ of wood samples on the evolution of the plasma properties leading to the light emission patterns displayed in figure 2, a macroscopic electrical discharge model was developed. The cell discharge (including dielectrics, gas gap, and wood substrate) is modelled in two dimensions (2D) using COMSOL Multiphysics® software. Each domain along the two parallel surfaces is characterized by its

Table 1. Physiological properties and electrical characteristics of the Douglas pine samples presented in figures 2(b) and (c). Relative permittivity and resistivity for early and late wood sections are included.

| | Sample B | Sample C |
|-----------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| % Early wood | 35 | 69 |
| % Late wood | 65 | 31 |
| C_{wood} | 27.4 pF | 21.2 pF |
| C_{total} | 9.6 pF | 9.0 pF |
| ϵ_R | 4.3 | 3.3 |
| | Early wood | Late wood |
| Relative permittivity | 2.4 | 5.3 |
| Resistivity | $4.7 \times 10^{11} \Omega \text{ m}$ | $8.5 \times 10^{11} \Omega \text{ m}$ |

electrical conductivity and relative dielectric permittivity. The approximation of quasi-static, in-plane current into Maxwell's equations is used ('emqvw' COMSOL module) to calculate electric potential and current density in the different domains. In the gas gap, this module is coupled to a discharge macroscopic model based on the equivalent circuit approach presented in [32]. This model does not consider the discharge as a space- and time-resolved distribution of individual species but rather by a total current giving rise to the I - V characteristic. It takes into account (i) the Townsend discharge breakdown (exponential increase of the discharge current with the electric field) and (ii) the formation of a positive column (and thus of a cathode fall) during the current increase, which leads to a decrease of the electric field required to induce ionization. In this context, the discharge part of the model is based on two equations, one for the calculation of the discharge current density (equation (1)) and one for the formation of the positive column (equation (2)). More precisely, the discharge current density, $j_{\text{discharge}}$, is computed for different positions along the electrode surface (i.e. along the x -axis) and depends on the local electrical field between the gap (sign and absolute value of E_{gas}), the breakdown electric field, $E_{\text{breakdown}}$, and the ionization factor, α , related to the modification of the equivalent circuit due to the formation of the positive column (see [32] for more details). At the beginning of the breakdown, the term $-k_3\alpha(x, t)$ in equation (1) is almost zero, thus the local electric field required for breakdown is $E_{\text{breakdown}}$. As the ionization level increases, the term $-k_3\alpha(x, t)$ also increases, which leads to a decrease of the electric field required to induce ionization in the positive column. The parameters k_1 , k_2 , k_3 and k_4 in equations (1) and (2) are fitting parameters to obtain a good correlation between the calculated and measured discharge currents. Coupling between the predictions of the COMSOL module and the discharge macroscopic model is made from the boundary condition at the frontier between the gas and the dielectric where the current density is set equal to the current density calculated from equation (1).

$$j_{\text{discharge}}(x, t) = \pm k_1 \exp \left\{ k_2 \left[E_{\text{gas}}(x, t) - (E_{\text{breakdown}} - k_3\alpha(x, t)) \right] \right\} \quad (1)$$

$$|j_{\text{discharge}}(x, t)| = k_4 \frac{\partial \alpha(x, t)}{\partial t} + \alpha(x, t). \quad (2)$$

The crude 2D model described above was applied to wood substrates by simulating the observed spatial variation of the

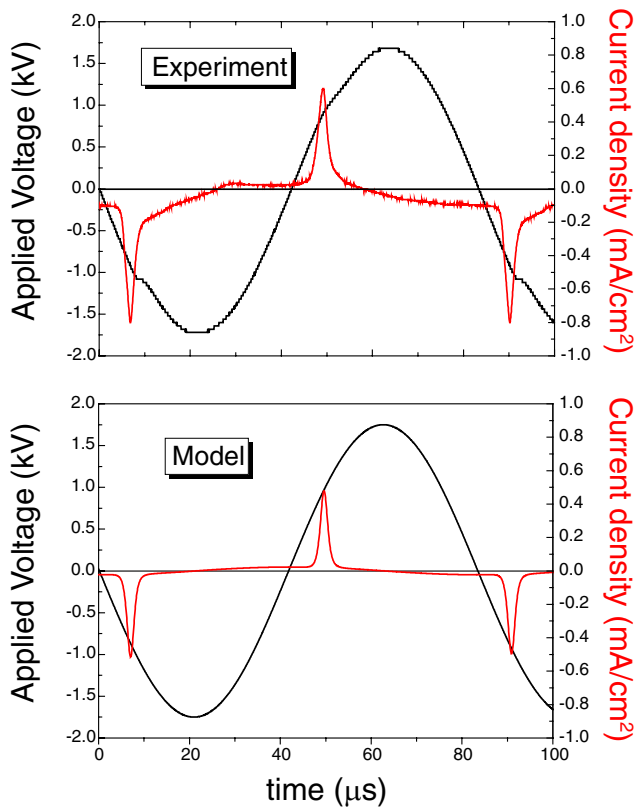


Figure 7. Measured and simulated I – V characteristics for a pure He plasma in presence of a Douglas pine sample. Applied voltage: $3.5 \text{ kV}_{\text{pk-pk}}$ at 12 kHz.

resistivity and relative dielectric permittivity of early and late wood sections using a simple sine function. As shown in figure 7, the I – V characteristics deduced from this simple simulation are in very good agreement with the measurements. It can successfully reproduce both the time dependence and the absolute values of the discharge current.

The spatial distribution of the discharge current along the x -axis deduced from such model is presented in figure 8(a) for a modulation of ϵ_R following a simple sine function with the maxima (5.3 for late wood) and minima (2.4 for early wood) values determined above, at fixed resistivity $\rho = 6 \times 10^{11} \Omega \text{ m}$. It can be seen that the local current density (related to the local electron density) exhibits a noticeable modulation (about 0.133 mA cm^{-2}) comparable to the emission patterns displayed in figures 2(b) and (c). On the other hand, no noticeable modulation (lower than 0.001 mA cm^{-2}) is observed for sinusoidal variation of the resistivity from $\rho = 8.5 \times 10^{11} \Omega \text{ m}$ for late wood to $\rho = 4.7 \times 10^{11} \Omega \text{ m}$ for early wood, at fixed relative dielectric permittivity $\epsilon_R = 3.9$ (see figure 8(b)). This indicates that local capacitance modulation plays a crucial role in the discharge organization by lowering the local voltage applied to the gas and thus the local discharge current (related to the electron density).

4. Conclusions

The spatial structure of atmospheric-pressure He discharges controlled by dielectric barriers was investigated in presence

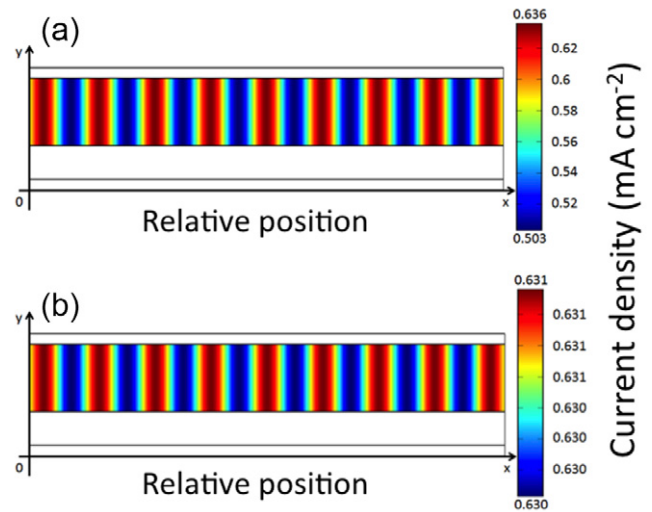


Figure 8. Simulated distribution of the discharge current over a fictional substrate with: (a) sine modulated relative permittivity (max 5.3 for late wood and min 2.4 for early wood) and (b) sine modulated resistivity (max $8.5 \times 10^{11} \Omega \text{ m}$ for late wood and min $4.7 \times 10^{11} \Omega \text{ m}$ for early wood).

of complex wood substrates. It was found that the chemical and structural inhomogeneities of selected wood samples can produce spatially non-uniform light emission patterns even with homogeneous-like I – V characteristics. Optical emission spectroscopy analysis coupled to a collisional–radiative model further revealed that the average electron energy remained fairly constant over the entire discharge width, ruling out possible variation in the discharge mode (glow or Townsend) in the less luminous zones. Based on measurements on the charge flow dynamics on early and late wood sections, combined with a simple electrical model of the discharge, organization phenomena were ascribed to a modulation of the relative dielectric permittivity of the sample which affects the localized voltage applied to the gas, and thus the local discharge current.

Acknowledgments

The authors would like to acknowledge financial supports from (i) the National Science and Engineering Research Council (NSERC) through the strategic project grant, (ii) the Agence Nationale de la Recherche (ANR) through the Programme Blanc international, (iii) the Commission Permanente de Coopération Franco-Québécoise (CPCFQ) through the Samuel de Champlain program and (iv) the Région Midi-Pyrénées. O Levasseur acknowledges NSERC, the Fonds de Recherche du Québec Nature et Technologies (FRQNT), and FPInnovations for the Industrial Innovation Scholarship.

References

- [1] Wagner H E *et al* 2003 The barrier discharge: basic properties and applications to surface treatment *Vacuum* **71** 417–36
- [2] Kogelschatz U *et al* 1997 Dielectric-barrier discharges. Principle and applications *J. Physique IV* **07** C4-47–66

- [3] Fridman A *et al* 2005 Non-thermal atmospheric pressure discharges *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** R1–24
- [4] Massines F *et al* 2012 Atmospheric pressure low temperature direct plasma technology: status and challenges for thin film deposition *Plasma Process. Polym.* **9** 1041–73
- [5] Massines F *et al* 2009 Recent advances in the understanding of homogeneous dielectric barrier discharges *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **47** 22805
- [6] Yang Y *et al* 2011 Self-organization and migration of dielectric barrier discharge filaments in argon gas flow *IEEE Trans. Plasma Sci.* **39** 2060–1
- [7] Müller I *et al* 1999 Self-organized filaments in dielectric barrier glow discharges *IEEE Trans. Plasma Sci.* **27** 20–1
- [8] Shirafuji T *et al* 2003 Observation of self-organized filaments in a dielectric barrier discharge of Ar gas *Appl. Phys. Lett.* **83** 2309
- [9] Stollenwerk L 2010 Interaction of current filaments in a dielectric barrier discharge system *Plasma Phys. Control. Fusion* **52** 124017
- [10] Kogelschatz U 2010 Collective phenomena in volume and surface barrier discharges *J. Phys.: Conf. Ser.* **257** 012015
- [11] Radu I *et al* 2003 Diagnostics of dielectric barrier discharges in noble gases: atmospheric pressure glow and pseudoglow discharges and spatio-temporal patterns *IEEE Trans. Plasma Sci.* **31** 411–21
- [12] Kogelschatz U 2002 Filamentary, patterned and diffuse barrier discharges *IEEE Trans. Plasma Sci.* **30** 1400–8
- [13] Bernecker B *et al* 2009 Hexagonal and honeycomb structures in dielectric barrier discharges *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **47** 22808
- [14] Dong L *et al* 2003 Square pattern formation in a gas discharge system *Thin Solid Films* **435** 120–3
- [15] Dong L *et al* 2007 Honeycomb hexagon pattern in dielectric barrier discharge *Phys. Rev. E* **76** 046210
- [16] Dong L *et al* 2005 Observation of spiral pattern and spiral defect chaos in dielectric barrier discharge in argon/air at atmospheric pressure *Phys. Rev. E* **72** 046215
- [17] Gurevich E *et al* 2003 Concentric-ring patterns in a dielectric barrier discharge system *Phys. Rev. Lett.* **91** 154501
- [18] Bernecker B *et al* 2011 Evidence of a new form of self-organization in DBD plasmas: the quincunx structure *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44** 262002
- [19] Chirokov A *et al* 2005 Self-organization of microdischarges in dielectric barrier discharge plasma *IEEE Trans. Plasma Sci.* **33** 300–1
- [20] Purwins H G 2011 Self-organized patterns in planar low-temperature ac gas discharge *IEEE Trans. Plasma Sci.* **39** 2112–13
- [21] Brauer I *et al* 1999 Simulations of self-organized filaments in a dielectric barrier glow discharge plasma *J. Appl. Phys.* **85** 7569
- [22] Stollenwerk L *et al* 2006 Measurement and 3D Simulation of self-organized filaments in a barrier discharge *Phys. Rev. Lett.* **96** 255001
- [23] Duan X *et al* 2012 Uniformity of a dielectric barrier glow discharge: experiments and two-dimensional modeling *Plasma Sources Sci. Technol.* **21** 015008
- [24] Levasseur O *et al* 2012 Deposition of hydrophobic functional groups on wood surfaces using atmospheric-pressure dielectric barrier discharge in helium-hexamethyldisiloxane gas mixtures *Plasma Process. Polym.* **9** 1168–75
- [25] Levasseur O *et al* 2013 Role of substrate outgassing on the formation dynamics of either hydrophilic or hydrophobic wood surfaces in atmospheric-pressure, organosilicon plasmas *Surf. Coat. Technol.* **234** 42–7
- [26] Denes A R *et al* 1999 Hexamethyldisiloxane-plasma coating of wood surfaces for creating water repellent characteristics *Holzforschung* **53** 318–26
- [27] Asandulesa M *et al* 2010 Effect of helium DBD plasma treatment on the surface of wood samples *Holzforschung* **64** 223–7
- [28] Levasseur O *et al* 2014 Organization of dielectric barrier discharges in the presence of structurally-inhomogeneous wood substrates *IEEE Trans. Plasma Sci.* doi:10.1109/TPS.2014.2321518
- [29] Massines F *et al* 2003 Physics and chemistry in a glow dielectric barrier discharge at atmospheric pressure: diagnostics and modelling *Surf. Coat. Technol.* **174–175** 8–14
- [30] Gangwar R K *et al* 2013 Spectroscopic diagnostic of atmospheric-pressure He dielectric barrier discharges applied to the functionalization of wood surfaces *31st ICPIG (Granada, Spain)* PS2-032
- [31] Llovera P *et al* 2004 New methodology for surface potential decay measurements: application to study charge injection dynamics on polypropylene films *IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul.* **11** 1049–56
- [32] Enache I *et al* 2006 Electrical model of the atmospheric pressure glow discharge (APGD) in helium *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **33** 15–21

Design of a current converter to maximize the power into homogeneous dielectric barrier discharge (DBD) devices

Xavier Bonnin^{1,2,a}, Hubert Piquet^{1,2}, Nicolas Naudé^{1,2}, Mohamed Chérif Bouzidi^{1,2}, Nicolas Gherardi^{1,2}, and Jean-Marc Blaquière^{1,2}

¹ Université de Toulouse; INPT, UPS; LAPLACE (Laboratoire Plasma et Conversion d'Énergie); ENSEEIHT, 2 rue Charles Camichel, BP 7122, 31071 Toulouse cedex 7, France

² CNRS; LAPLACE, 31071 Toulouse, France

Received: 8 February 2013 / Received in final form: 9 July 2013 / Accepted: 22 July 2013
Published online: 8 October 2013 – © EDP Sciences 2013

Abstract. This paper proposes a design approach of an electrical power supply intended to offer an especially well-suited supply mode, through the efficient control of the current injected into a DBD setup. The proposed topology is aimed at controlling the operating point of the electrical discharge, thereby allowing favoring the homogeneous regime, and maximizing the electrical power injected into the plasma. The power supply structure is designed on the basis of causality criteria and of an analytical analysis of the electrical waveforms, which are derived from an equivalent circuit model of the DBD. Design issues of this electrical generator are detailed and experimental analysis of its operation, together with actual performances are presented. A very good agreement is obtained by comparing simulation and experiments. Effective ability to control the power transfers by means of its two degrees of freedom (current magnitude and frequency) is highlighted.

1 Introduction

Dielectric barrier discharges (DBDs) are nowadays extensively used to achieve the generation of cold plasmas at atmospheric pressure [1, 2]; the dielectric barriers installed between the metallic electrodes of an AC discharge incorporate two main advantages: they maintain the plasma in the non-equilibrium regime and help distribute the microdischarges normally generated at high pressure over the entire electrode surface. Moreover it has been shown that in specific conditions, perfectly homogeneous discharges can be generated using DBDs [3]. These attributes are highly demanded in numerous processes, especially when relatively low temperatures are required, when the area to be affected by the effects of the plasma are large and when the costs associated with sophisticated vacuum units have to be avoided. Industrial applications of DBDs are spread out to various industrial domains, such as surface treatment [4–6], decontamination [7], semiconductor fabrication, lighting – especially UV rays generation [8] by means of DBD excimer lamps. Most of the time, efficiency criterion concerning the industrial process favors the injection of a maximized power. However, and in particular in the domain of surface treatments, the reliability of the process requires an accurate control of the elec-

trical power injected into the plasma, which in a second step defines the operating conditions of the discharge and thus the discharge regime (homogeneous or filamentary). Indeed, increasing the discharge power can result in microdischarges, which are strongly non-uniform and in some cases are not suitable for the deposition of smooth thin film without defects. As a contribution to the satisfaction of these needs, this paper proposes a design approach of an electrical power supply intended to offer an especially well-suited supply mode, through the efficient control of the current injected into the DBD setup. In homogeneous DBDs generated in nitrogen atmosphere, the discharge power is in fact limited due to the limitation of the slope of the voltage versus time and the maximal discharge current [9]. Thus, in the case of sinusoidal excitation, the amplitude and the frequency of the applied voltage that allows the homogeneous discharge regime are limited. A solution to increase the discharge power is to limit the current and to increase the discharge duration. This could be realized using a square-wave current inverter source [10].

Hence, in Section 2, the authors establish the merits of such current source generators [11]: on the basis of a classical electrical model of the DBD [12], analytical calculations are carried out and are used to compare a classical sinus voltage generator and a square shaped current source (the solution which is detailed in this paper); Section 3 is dedicated to the design of such a square shaped current

^a e-mail: xavier.bonnin@laplace.univ-tlse.fr

source: an innovative topology is proposed and the dimensioning of its components is achieved. A special attention is paid to the step up transformer and the effects of its parasitic elements (leakage inductance, windings capacitances) are analyzed in details. Experiments carried on a prototype designed according to the previously defined relationships are finally proposed: they validate the expected performances detailed in Section 2 and the analysis concerning the transformers parasitic elements.

2 Supplying a DBD device with a current controlled power supply

In this section, we show that controlling the injected current allows to increase the injected power in a DBD device.

2.1 The electrical behavior of a DBD device

The particularity of a *Townsend* regime is that the voltage is almost constant, equal to $\pm V_{th}$, where V_{th} is the threshold voltage, whatever the current when the discharge is established (Fig. 1) [13]. The gas volume is delimited by two parallels electrodes covered by dielectrics, thus capacitive effects should be considered. These statements lead to the electrical model of the discharge presented Figure 2 [12]. C_{gas} and C_{diel} are the equivalent capacitors of the gas and the solid dielectric, respectively [9, 10]. Their values are calculated assuming that the discharge section is equal to the entire electrode area. $i_{dbd} - i_{gas}$ is the displacement current which does not produce any power. The threshold voltage represents the static behavior of the gas in the *Townsend* zone, presented in Figure 1. The current passing through this device is called the discharge current $i_{gas}(t)$ which is responsible for power dissipation. C_{diel} represents the serial capacitance of the latter. Due to the presence of dielectric barrier, i_{dbd} has to be such as $\langle i_{dbd} \rangle_T = 0$, where $\langle \cdot \rangle_T$ designates the average value calculated over a time interval of length T , being T the operating period.

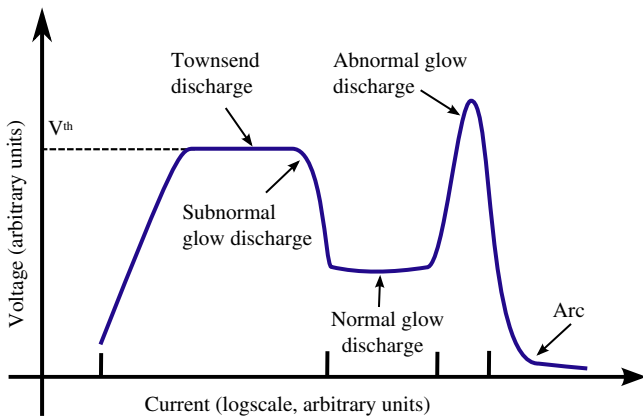


Fig. 1. Voltage-current characteristics of electrical discharge in gas at low pressure, with two planar electrodes.

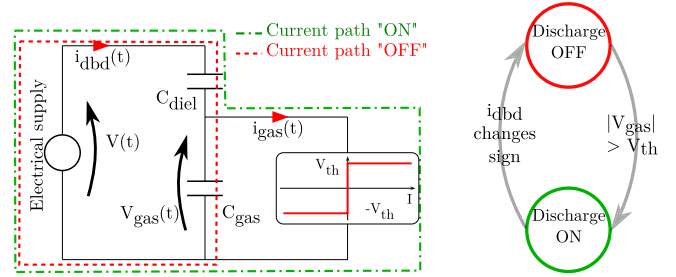


Fig. 2. Simple electrical behavioral model of a DBD device.

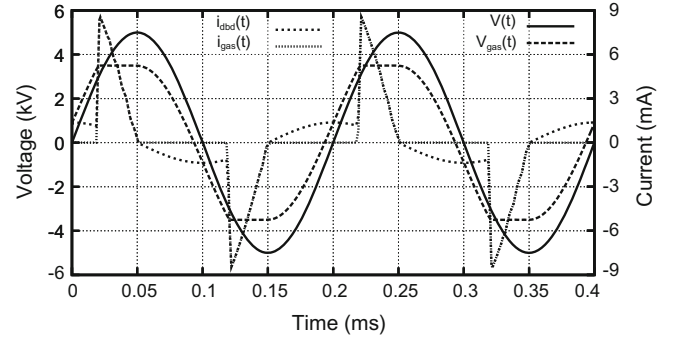


Fig. 3. Shape of $V(t)$, $V_{gas}(t)$, $i_{dbd}(t)$ and $i_{gas}(t)$ with a 5 kV/5 kHz sinusoidal voltage source. $C_{gas} = 10$ pF, $C_{diel} = 70$ pF and $V_{th} = 3500$ V.

2.2 Effective control of the operating point in the DBD device

2.2.1 With an AC voltage power supply

Considering the previously described circuit in Figure 2 we can see that the discharge current in the gas is given by

$$\begin{cases} i_{gas}(t) = C_{diel} \frac{dV}{dt} & \text{discharge ON} \\ i_{gas}(t) = 0 & \text{discharge OFF} \end{cases}, \quad (1)$$

and the gas voltage by

$$\begin{cases} V_{gas}(t) = V_{th} & \text{discharge ON} \\ V_{gas}(t) = \frac{C_{diel}}{C_{diel} + C_{gas}} V(t) & \text{discharge OFF} \end{cases}, \quad (2)$$

where $V(t)$ is the voltage across the DBD device. Numerical simulation leads to the waveforms plotted on Figure 3. Assuming that $V(t) = \hat{V} \cos(2\pi ft)$ and assuming that the gas changes from OFF state to ON state when the gas voltage reaches $\pm V_{th}$, and changes from ON state to OFF state when the discharge current vanishes (so, when the voltage source reaches an extremum) we find

$$P = 4fC_{diel}V_{th}\hat{V} \left(1 - \left(1 + \frac{C_{gas}}{C_{diel}} \right) \frac{V_{th}}{\hat{V}} \right), \quad (3)$$

where P is the mean injected power transferred to the DBD device. It is shown in (3) that the injected power

depends on both the frequency and the amplitude of the applied voltage which is consistent with experimental measurements. We note that a necessary condition to create power is that the amplitude of the applied voltage is greater than $(1 + C_{\text{gas}}/C_{\text{diel}})V_{\text{th}}$ to allow the discharge ignition. Moreover, we note that the DBD device has a “instantaneous voltage source” behavior since it is a capacitive load. It means that the current in such a load can not be precisely controlled if supplied by a voltage source because it depends on the derivatives of the voltage applied (and so on its fast variations). Causality rules lead us to control the current injected in the load, letting the voltage being imposed by the DBD device behavior.

2.2.2 With an AC rectangular current power supply

Waveforms and power transferred. Whatever the current shape, we find that

$$\begin{cases} i_{\text{gas}}(t) = i_{\text{dbd}}(t), \\ V_{\text{gas}}(t) = \pm V_{\text{th}}, \end{cases} \quad (4)$$

when the discharge is “ON” and

$$\begin{cases} i_{\text{gas}}(t) = 0, \\ V_{\text{gas}}(t) = V_{\text{gas}}(t_0) + \frac{1}{C_{\text{gas}}} \int_{t_0}^t i_{\text{dbd}}(\tau) d\tau, \end{cases} \quad (5)$$

when the discharge is “OFF”, $i_{\text{dbd}}(t)$ is the current flowing through the DBD device. For latter, we assume that the electrical supply presented in Figure 2 is a squarewave current source which frequency is f . Therefore we have $i_{\text{dbd}}(t) = \pm I_{\text{DC}}$. The theoretical waveforms of $V_{\text{gas}}(t)$ and $i_{\text{gas}}(t)$ are plotted Figure 4. When the current changes

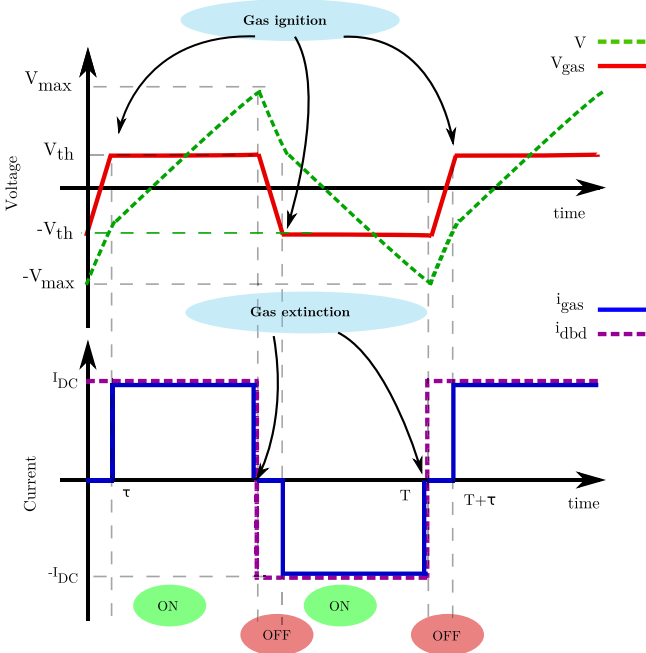


Fig. 4. Shape of $V(t)$, $V_{\text{gas}}(t)$, $i_{\text{dbd}}(t)$ and $i_{\text{gas}}(t)$.

from $-I_{\text{DC}}$ to $+I_{\text{DC}}$ the operation can be decomposed in two sequences [10]:

- When the discharge is in the “OFF” state, the gas voltage is growing up from $-V_{\text{th}}$ to $+V_{\text{th}}$ with a slope $I_{\text{DC}}/C_{\text{gas}}$ according to (5). During this time interval, no usable power is transferred into the plasma process, so the conduction current i_{gas} is zero. The duration τ of this sequence is given by

$$\tau = \frac{2V_{\text{th}}C_{\text{gas}}}{I_{\text{DC}}}. \quad (6)$$

During this time interval, the transferred energy W is stored into C_{gas} . The latter takes the same value:

$$W = 1/2C_{\text{gas}}V_{\text{th}}^2, \quad (7)$$

at the beginning and at the end of τ time interval, and is null when V_{gas} has a zero value.

- When the gas voltage reaches V_{th} , the discharges turns in the “ON” state and the current through the DBD device transfers power into the process; the displacement current is close to 0 (under the assumption that the gas voltage remains constant during the time interval during which the discharge is “ON”, then the displacement current is null). So, we have

$$V_{\text{gas}} = V_{\text{th}} \quad \text{and} \quad i_{C_{\text{gas}}} = 0.$$

The operating sequences are the same when the current i_{dbd} changes from $+I_{\text{DC}}$ to $-I_{\text{DC}}$... Therefore, the mean power transferred into the plasma process is given by

$$\begin{aligned} P &= 2f \int_{\frac{2V_{\text{th}}C_{\text{gas}}}{I_{\text{DC}}}}^{\frac{1}{2f}} I_{\text{DC}}V_{\text{th}} d\tau, \\ &= V_{\text{th}}I_{\text{DC}} \left(1 - \frac{4V_{\text{th}}C_{\text{gas}}f}{I_{\text{DC}}} \right), \\ &= V_{\text{th}}I_{\text{DC}} (1 - 2\tau f), \\ &= V_{\text{th}}I_{\text{DC}} (1 - x), \end{aligned} \quad (8)$$

where f is the operating frequency, and τ is given by (6). In order to simplify the notations the normalized variables $r = C_{\text{gas}}/C_{\text{diel}}$ and $x = 4V_{\text{th}}C_{\text{gas}}f/I_{\text{DC}} = 2\tau f$ has been introduced.

$2\tau f$ shows the normalized time to invert the polarity of the V_{gas} voltage and to change its value from $-V_{\text{th}}$ to V_{th} under the current I_{DC} by one half-period. Considering the following usual orders of magnitude x is negligible compared to one if

- the operating frequency is in the range of several kilohertz,
- the discharge current density is higher than 1 mA/cm^2 , which is a typical operating condition in nitrogen dielectric barriers controlled discharge,
- the gas gap is about few millimeters.

It proves that the injected power can be accurately adjusted with a current controlled power supply since, according to (8) and the previous assumptions, $P \approx V_{\text{th}}I_{\text{DC}}$.

Maximum voltage. One important quantity for designing such a current source with actual power electronics components is the operating voltage. This value can be calculated by integrating the current flowing through C_{diel} and the gas, considering that the mean value of C_{diel} voltage is zero. We find

$$V_{\text{max}} = \left(1 + \frac{r}{x}\right) V_{\text{th}}. \quad (9)$$

Typical value can be calculated considering that r is varying from 0.1 to 1 and x is about 0.01. We can see that the voltage can easily exceed several tens of kilovolts. Thereby, in order to accommodate with current power electronics components features, a high voltage transformer should be included in the design of this power converter. Insertion of a transformer leads to add its parasitic elements in the designing process. The quantities previously calculated (power, maximum voltage) should be a bit different from these given in (8) and (9). The way parasitic elements affect the waveforms is studied in Section 3.4.

3 Design of a rectangular current source

In this section we study the implementation of an AC rectangular current controlled power supply. We first develop considerations concerning the architecture and the design of such a generator. In a second step, we focus on the parasitic elements of the high voltage transformer and their effects on the waveforms and the performances. Demonstrations of the following equations can be found in [14]. Important elements from the specification for the design are remembered here:

- The designed generator is intended to be used for the research of the best suited supplying conditions, in order to maximize the electrical power injected into the plasma, while favoring the most homogeneous behavior of the plasma. In this scope a 5–15 kHz range has been selected for the frequency since it has proved to provide homogeneous discharges in nitrogen at atmospheric pressure with an AC voltage source supply.
- The maximal current density in the DBD device is about few mA/cm². For experimental validations, a maximal current of 10 mA/cm² is chosen and a 9 cm² sample could be used: so we have to generate a current about 90 mA [3].
- The voltage we have to deal with is about tens of kilovolts since the gas threshold voltage is about 3500 volts (9) [13].

3.1 Some design considerations

The main matter is to design a low-current square waveform power supply sustaining high voltage. A cascaded topology has been chosen; it includes two power converters (Fig. 5).

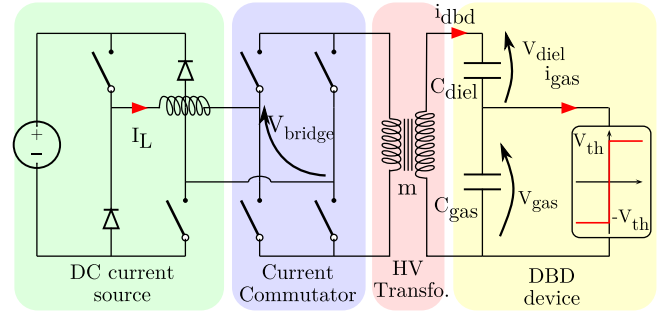


Fig. 5. A two-stages cascaded power converter to generate square waveform current.

- The first one is a tunable regulated DC current source.
- The second one allows to transform the DC current into an alternative square waveform current.

Although the high voltage transformer design is a very important aspect because of its parasitic elements, as developed in Section 3.4, its design is not treated in this paper.

Care must be taken when sizing the first stage component since the current ripple have to be quite low in order to generate a well suited current waveform. A four switches bridge is needed to produce the square shape current. The input voltage of the latter (V_{bridge} on Fig. 5) exhibits a sawtooth bidirectional waveform (Fig. 6b). So the DC current is controlled by means of a two quadrants chopper.

The switching frequency of the commutator depends on the plasma process specifications and should be tunable. It has been chosen to carry experimental investigations in the 5–15 kHz range. It does not need feedback-control since the commutator must only ensure that its duty cycle is 50% (that can be performed in an open-loop control with a well-designed modulator). Nevertheless, a DC component would bias the transformer's core and make it going on saturation if the duty cycle is not well controlled, drastically reducing the coupling between the primary and the secondary winding.

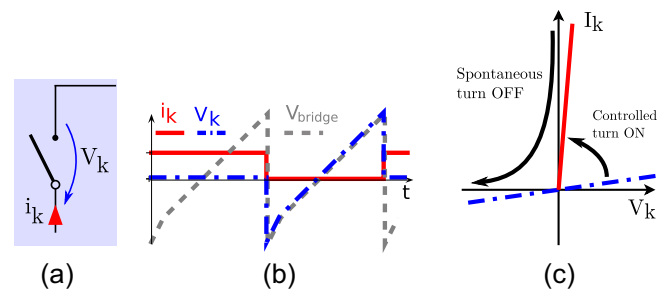


Fig. 6. Theoretical waveforms and commutator's switches characteristics. V_{bridge} (gray), I_K (red), V_K (blue). Figure (a) stands for the upper left commutator switch.

3.2 The commutator: synthesis of semiconductor switches

Theoretical waveforms concerning a commutator's switch Figure 6a are presented in Figure 6b. According to these waveforms, the upper-left switch static and dynamic characteristics are defined on Figure 6c. The same study carried out on the other commutator switches shows that they behave the same way.

Static characteristics are such that the switch should sustain positive and negative voltage, and conduct only positive current that confirms the use of 3-segments power switches (Fig. 6c). Analysis of the switchings show that it is

- turned on under a positive voltage conducting a positive current meaning a controlled turn on,
- turned off because of a zero crossing of its current (soft switching).

We recognize the behavior of a thyristor-like switch. Power synthesized thyristors such as presented in [15] should be used, because of the high switching frequency since current thyristor technology is not suitable for more than a few kHz.

3.3 The current source

The first stage of the power converter is made of a full-bridge topology. We can notice that basic designing rules would have led to work with a half-bridge topology (say a classical Buck step down chopper). Indeed, the current flowing through the switches is positive and the voltage that switches have to deal with is positive too. The matter is that even if the mean voltage drop seen after the inductance is positive ($\langle V_{\text{bridge}} \rangle > 0$), it varies between negative and positive bounds (Fig. 6b). When it is negative, there is no switch configuration that would allow to decrease I_L value. Therefore, this leads to a temporary loss of the current value control during the time V_{bridge} is negative. Moreover, considering that the mean value of this voltage should be quite low compared to input voltage one, the duty cycle should be often close to zero which leads to technical problems because the ON time could be of the same order of magnitude as typical MOSFET switching time. Furthermore, another advantage of choosing a full-bridge topology is that it leads to work with a duty-cycle varying around a value slightly higher than 0.5. The features of this stage is to ensure the constancy of the inductance current value (called I_L on Fig. 5) although the output voltage V_{bridge} varies quickly. This specification can be honored by a fast control law as current-mode one. Current mode control leads underlying problem such as loss of stability when the ordered duty-cycle is above 50%. Ramp-compensation technique [16] has been used to overcome this problem.

The first stage's power inductor sizing. The value of L is chosen according to the well-known formula in the case

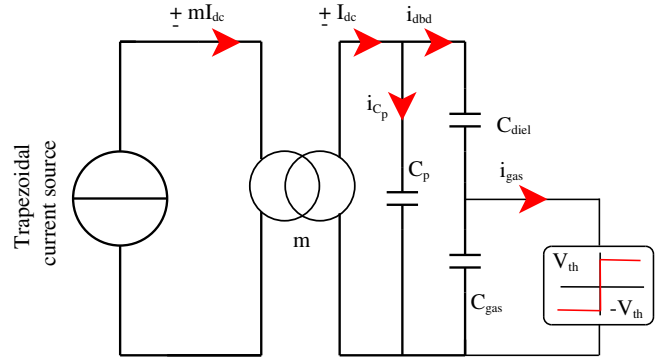


Fig. 7. Theoretical scheme taking into account the parasitic effects within the high voltage transformer.

of a two quadrants chopper:

$$\Delta I_L^{\max} = \frac{V_{\text{in}}}{2Lf}. \quad (10)$$

Thus, if $V_{\text{in}} \approx 300$ V, $f = 40$ kHz, $mI_{\text{DC}} = 15$ A and if we want ΔI_L to be lower than 5% of $\langle I_L \rangle$, we can choose $L \approx 10$ mH. The core could be Fe-Si laminated based because the high frequency core losses are quite low because of the selected low value of ΔI_L .

3.4 Influence of transformer's parasitic elements

Actual waveforms are quite different from that presented in Figure 4. Many parasitic effects due to the presence of the high voltage transformer affect the waveforms. A general scheme taking into account all these effects is presented Figure 7. L_μ is the magnetizing inductance of the transformer, L_ℓ is the leakage inductance and C_p serve at modeling the capacitive effects in the transformer. We study the three main effects: the capacitive effects in Section 3.4.1, the leakage inductance effect in Section 3.4.2 and the magnetizing inductance effect in Section 3.4.3.

3.4.1 Parasitic capacitance

The current measured after the secondary winding is not rectangular because of the transformer capacitive parasitic effects. The consequence of capacitive effect is that a fraction of the injected primary current is derived through the dielectrics constituting the high-voltage transformer. Locating actual capacitive coupling is complex. However simplified analytical method convenient for modeling DBD device high-voltage transformers and design rules in order to minimize stray capacitance effects are proposed in [17]. However, we can consider that the leading effect can be represented as a capacitor connected between the transformer secondary winding terminals.

Considering the scheme Figure 7 and neglecting the other parasitic effects leads to write

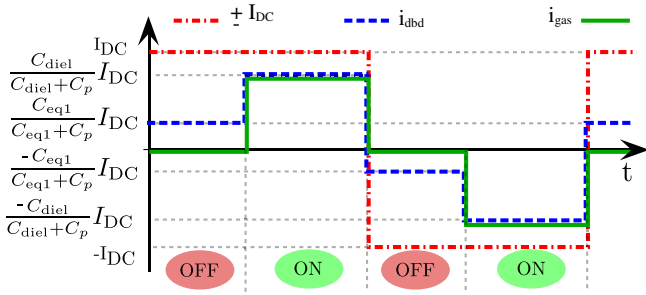


Fig. 8. Theoretical waveforms taking into account only the capacitive effects within the high voltage transformer.

$$\begin{cases} i_{\text{dbd}} = \pm \frac{C_{\text{diel}}}{C_{\text{diel}} + C_p} I_{\text{DC}} & \text{discharge ON} \\ i_{\text{dbd}} = \pm \frac{C_{\text{eq1}}}{C_{\text{eq1}} + C_p} I_{\text{DC}} & \text{discharge OFF} \end{cases}, \quad (11)$$

where $C_{\text{eq1}} = C_{\text{diel}}C_{\text{gas}}/(C_{\text{diel}} + C_{\text{gas}})$ and I_{DC} is the theoretical rectangular waveform current amplitude we want to inject in the DBD. The general appearance of the waveforms are sketched Figure 8 from (11) taking into account only the capacitive effects. The main effect is that the time the discharge is ON is diminished compared to Figure 4.

Therefore the power transferred is diminished too. The ON time during a period is given by

$$t_{\text{ON}} = \left(1 - (1+r) \left(1 + r' + \frac{r'}{r}\right) x\right) \frac{1}{f}, \quad (12)$$

and the mean power transferred to the DBD device is given by

$$P = \frac{1}{1+r'} \left(1 - \left(1 + r' + \frac{r'}{r}\right) x\right) V_{\text{th}} I_{\text{DC}}, \quad (13)$$

where $r = C_{\text{gas}}/C_{\text{diel}}$, $r' = C_p/C_{\text{diel}}$, $x = 4V_{\text{th}}C_{\text{gas}}f/I_{\text{DC}}$ and f is the switching frequency of the commutator. The experimental waveforms of Section 4.2 are obtained with a transformer which exhibits $C_p \approx 100$ pF stray capacitance. The important influence C_p has on the performances of the system is highlighted in $P(x)/(V_{\text{th}}I_{\text{DC}})$ plot Figure 9: C_p has to be minimized (r' minimized) by well designing the high-voltage transformer since the injected power P decreases as C_p increases for the same operating points at the primary side. Moreover, V_{max} is decreased by factor $(1+r')$ giving

$$V_{\text{max}} = \frac{1+r/x}{1+r'} V_{\text{th}}. \quad (14)$$

It should be noticed that the way the transformer is grounded is an important aspect for the capacitive effects: the equivalent capacitance value strongly depends on that. In order to minimize its value, the ground connected to the magnetic core, should be also connected to the middle point of the secondary winding. This approach could not be always performed because it involves to work with two floating point, thus no electrode is actually connected to the ground.

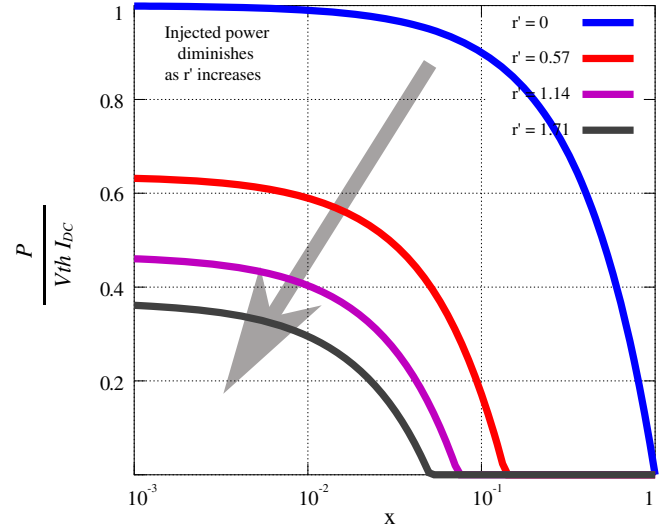


Fig. 9. Theoretical power plot versus x with $r = 0.1$ showing the influence of C_p ($r' = C_p/C_{\text{diel}}$).

3.4.2 Leakage inductance

In addition to the capacitive effects, the leakage inductance (considered at the primary winding) influences the waveforms and the commutator behavior. Since power switches are synthesized thyristors their spontaneous blocking state could not occur until the leakage inductance current has not reached $\pm mI_{\text{DC}}$, where m is the transformer ratio. Thus, reversing the current sign in the primary winding may take some time and steep transition can not be obtained and so the current waveform that can be generated at the primary winding has a trapezoidal shape instead of a square shape. When it is ordered that the primary current changes from $+mI_{\text{DC}}$ to $-mI_{\text{DC}}$ by switching ON the two blocked switches of the commutator, the voltage drop across the primary winding is about V_{max}/m ; see (9) for the V_{max} expression. Thus, the leakage inductance current has to change from $+mI_{\text{DC}}$ to $-mI_{\text{DC}}$ under a voltage V_{max}/m (we suppose that the voltage does not change significantly during the transition). Thus, the time this transition takes is then given by

$$t_t = 2m^2 \frac{1+r'}{1+r/x} \frac{L_\ell I_{\text{DC}}}{V_{\text{th}}}, \quad (15)$$

with the same notations as previously, where L_ℓ is the leakage inductance value. To illustrate, a comparison is made in Figure 10. Theoretically, the transition time should be $t_t = 4.12 \mu\text{s}$ using (15). Numerical simulations gives $t_t \approx 4.55 \mu\text{s}$. The difference between these values is due to the fact that the primary voltage is not really constant during the transition. We retain that (15) gives a good approximation of t_t anyway. When sizing the high voltage transformer, it must be ensured that the transition time can be neglected compared to the switching period. Therefore L_ℓ should be such as

$$L_\ell \ll \frac{1+r/x}{1+r'} \frac{V_{\text{th}}}{2m^2 f I_{\text{DC}}}. \quad (16)$$

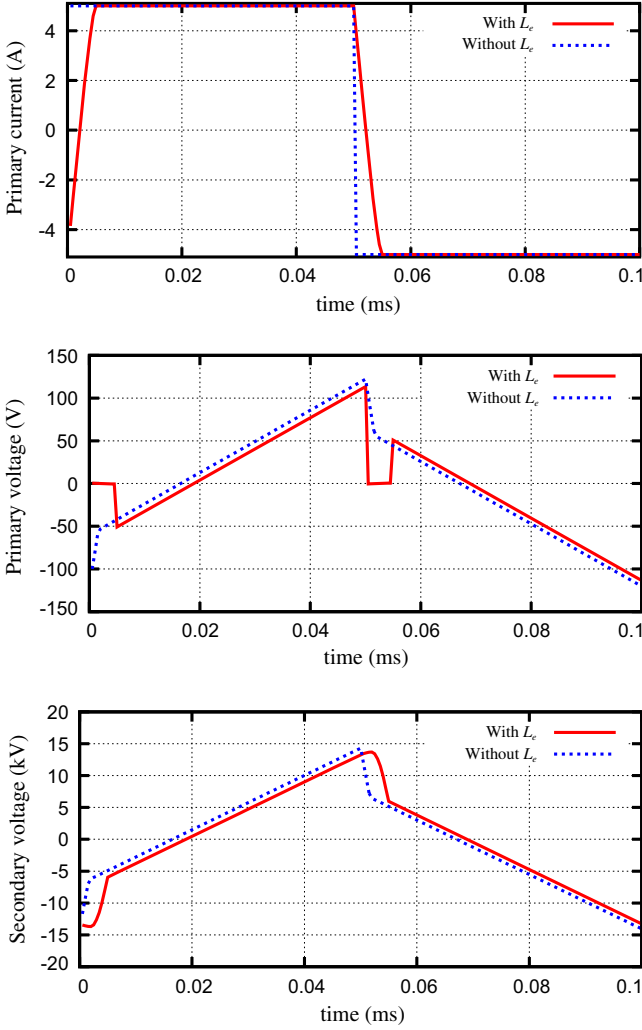


Fig. 10. Influence of L_ℓ . PSIM simulation with $f = 10$ kHz, $I_L = 5$ A, $C_p = 0$ pF, $C_{\text{gas}} = 10$ pF, $C_{\text{diel}} = 100$ pF, $V_{\text{th}} = 3500$ V, $m = 117$ and $L_\ell = 50$ μ H.

Actually, a well suited high voltage transformer can satisfy the criterion (16) as long as the switching frequency is in a reasonable range (less than a few tens of kHz).

3.4.3 Magnetizing inductance

The role of the magnetizing inductance can be often neglected since its value can be well controlled when designing the high voltage transformer. Magnetizing inductance sinks a 180 degree dephased current compared to i_{dbd} , which slightly affects the current waveform (see experimental results in Sect. 4.2). Neglecting the effect of L_ℓ , but taking into account the capacitive effects, the maximum value of the current absorbed by the magnetizing inductance is given by

$$I_\mu^{\text{max}} = \frac{V_{\text{th}}}{mL_\mu f} \left(\frac{A}{x} + Bx \right), \quad (17)$$

where L_μ is the magnetizing inductance (considered at the primary winding side), I_μ^{max} is the maximum current that

flows through L_μ and the coefficients A , B are given by

$$\begin{aligned} A &= \frac{r}{8(1+r')}, \\ B &= \frac{2rr' + 1 + 2r + 2r'}{8r(1+r')}. \end{aligned} \quad (18)$$

To ensure that the effect of L_μ can be neglected, care must be taken to check that $I_\mu^{\text{max}} \ll mI_{\text{DC}}$ when designing/choosing the high voltage transformer.

4 Implementation of the power converter and experimental results

The DBD device is made of two 9 cm² silver electrodes pasted on 0.635 mm thickness Al₂O₃ dielectrics. The gas gap is about 1 mm. Parameters values are $C_{\text{gas}} \approx 10$ pF, $C_{\text{diel}} \approx 70$ pF and $V_{\text{th}} \approx 3.9$ kV [9].

4.1 Implementation of the power converter

The power converter presented Figure 5 has been realized to conduct experimental campaigns in order to identify parameters which influence on the discharge behavior. The main characteristics are:

- It can provide a current I_L (Fig. 5) up to 15 A (in steady state) and work with an input voltage up to 400 V.
- The first stage switching frequency is fixed at 40 kHz, its inductance value is about 8 mH. The current I_L is tunable from 1 A to 15 A.
- The second stage switching frequency is tunable from 4 kHz to 17 kHz. The thyristor behavior is emulated by a MOSFET transistor in series with a diode, and an appropriate control law.
- The high voltage transformer we use exhibits a ratio of 155, a leakage inductance L_ℓ of 18 μ H, a magnetizing inductance L_μ of 16 mH, and an equivalent parasitic capacitance C_p of 100 pF.

4.2 Experimental results

Results at 5 kHz and 10 kHz are provided on Figures 11 and 12.

- The magnetizing inductance's effect is the change of the current shape at the secondary winding since a fraction of the injected current serves at magnetizing the transformer core.
- The leakage inductance make the current shape trapezoidal. During this transition time, the measured voltage drop across the primary winding of the power transformer vanishes since synthesized thyristors all are in the ON state (see Fig. 12).
- The parasitic capacitance effect is more important at high frequencies. It delays the gas breakdown absorbing a fraction of the injected current (this fraction of current is not the same depending on whether the discharge is alight or not). Therefore the measured current is lower than that it was expected.

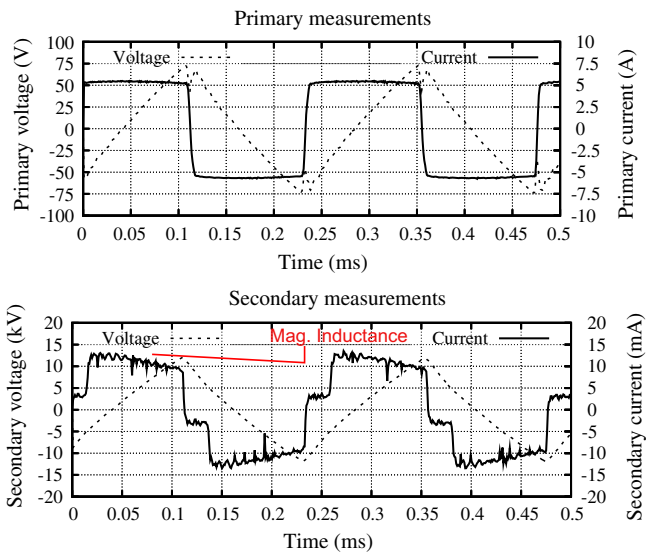


Fig. 11. Experimental results at 5 kHz (smoothed curves).

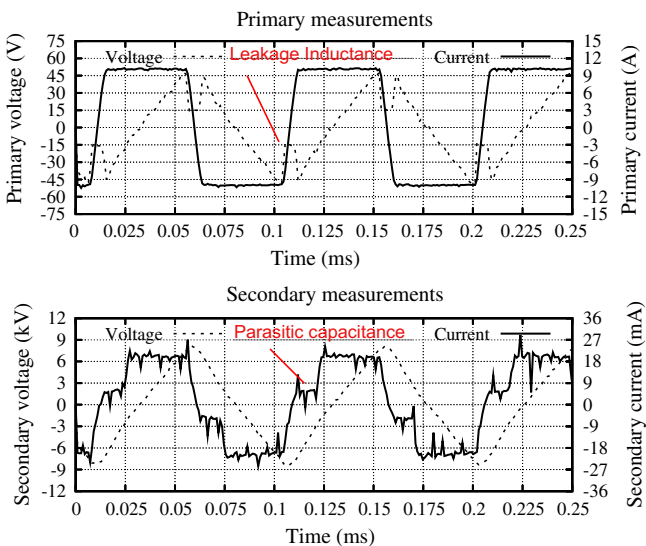


Fig. 12. Experimental results at 10 kHz (smoothed curves).

5 Conclusion

In this paper, the arguments for selecting a current controlled generator with a rectangular shape, in order to increase the amount of power injected into a DBD, and to maintain in the same time the electrical discharge in the homogeneous regime, have been evoked. The classical equivalent circuit of the DBD has shown to be of great interest in order to build the analytical relationships characterizing the electrical quantities of such a power supply. On this basis, an experimental setup has been designed and implemented. The effects of the parasitic elements of the step-up transformer inserted into the power transfer chain have been analyzed in details. The conclusions are clearly showing that the transformer is one of the key

components with respect to the effective control of the electrical power transferred into the gas, and that a great care has to be taken to control especially the parasitic capacitance as seen from the secondary winding, during the design of the latter. The proposed topology offers two degrees of freedom to control the operating conditions: the magnitude and the frequency of the rectangular current injected into the transformer. The output characteristics of the designed generator have been measured and are showing on the one hand a very good agreement with the expected theoretical ones, and on the other hand very promising performances, when compared with similar characteristics concerning a classical voltage source generator.

The authors are grateful to the French Midi-Pyrénées region for its support (PHPA project).

References

1. U. Kogelschatz, *Plasma Chem. Plasma Proc.* **23**, 1 (2003)
2. F. Massines, A. Rabehi, P. Decomps, R.B. Gadri, P. Ségur, C. Mayoux, *J. Appl. Phys.* **83**, 2950 (1998)
3. F. Massines, N. Gherardi, N. Naudé, P. Ségur, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **47**, 22805 (2009)
4. F. Massines, G. Gouda, N. Gherardi, M. Duran, E. Croquesel, *Plasma. Polym.* **6**, 35 (2001)
5. R. Seeböck, H. Esrom, M. Charbonnier, M. Romand, U. Kogelschatz, *Proceedings of the 7th International Conference on Plasma Surface Engineering, Surf. Coat. Technol.* **142–144**, 455 (2001)
6. C. Zhang, T. Shao, K. Long, Y. Yu, J. Wang, D. Zhang, P. Yan, Y. Zhou, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **38**, 1517 (2010)
7. G. Vezzu, J.L. Lopez, A. Freilich, K.H. Becker, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **37**, 890 (2009)
8. M. Lomaev, E. Sosnin, V. Tarasenko, D. Shits, V. Skakun, M. Erofeev, A. Lisenko, *Instrum. Exp. Tech.* **49**, 595 (2006)
9. N. Naudé, J.-P. Cambronne, N. Gherardi, F. Massines, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38**, 530 (2005)
10. S. Vongphouthone, H. Piquet, H. Foch, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **15**, 123 (2001)
11. R. Díez, H. Piquet, M. Cousineau, S. Bhosle, *IEEE Trans. Ind. Electron.* **59**, 1912 (2012)
12. R. Díez, J.P. Salanne, H. Piquet, S. Bhosle, G. Zissis, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **37**, 307 (2007)
13. Y.P. Raizer, *Gas Discharge Physics* (Springer Verlag, Berlin, 1991)
14. X. Bonnin, Master's thesis, INP Toulouse, ENSEEIHT, 2011
15. M. Cousineau, R. Díez, H. Piquet, O. Durrieu, *IEEE Trans. Ind. Electron.* **59**, 1920 (2012)
16. C. Basso and ON-Semiconductor, Application note AND8029/D Ramp Compensation for NCP1200, Technical report, ON Semiconductor, 2001
17. X. Bonnin, H. Piquet, D. Florez, R. Diez, Designing the high voltage transformer of power supplies for dbd: windings arrangement to reduce the parasitic capacitive effects, in *European conference on Power Electronics (EPE), 2013*

Recent advances in the understanding of homogeneous dielectric barrier discharges

F. Massines^{1,a}, N. Gherardi^{2,3}, N. Naudé^{2,3}, and P. Ségur^{2,3}

¹ CNRS-PROMES, Tecnosud, Rambla de la thermodynamique, 66100 Perpignan, France

² Université de Toulouse, UPS, INPT, LAPLACE – Laboratoire Plasma et Conversion d'Énergie, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 9, France

³ CNRS, LAPLACE, 31062 Toulouse, France

Received: 22 December 2008 / Accepted: 26 January 2009

Published online: 28 April 2009 – © EDP Sciences

Abstract. This paper is a state of the art of the understanding on the physics of homogeneous dielectric barrier discharges at atmospheric pressure. It is based on the analysis of present and previous work about the behavior of these discharges and the conditions to get them. Mechanisms controlling the homogeneity during gas breakdown and discharge development are successively discussed. The breakdown has to be a Townsend one, the ionization has to be slow enough to avoid a large avalanche development. During the breakdown, the discharge homogeneity is related to the ratio of the secondary emission at the cathode (γ coefficient) on the ionization in the gas bulk (α coefficient). Higher is this ratio, higher is the pressure \times gas gap product (Pd) value for which a Townsend breakdown is obtained. Among the phenomena enhancing the secondary emission there is the negative charge of the dielectric on the cathode surface, the trapping of ions in the gas and the existence of excited state having a long lifetime compared to the time between two consecutive discharges. The first phenomenon is always present when the electrodes are covered by a solid dielectric, the second one is related to the formation of a positive column and the third one is specific of the gas. During the discharge development, the homogeneity is mainly controlled by the voltage or the current imposed by the electrical circuit/electrode configuration and by the gas ability to be slowly ionized. Larger is the contribution of a multiple step ionization process like Penning ionization, higher will be the working domain of the discharge. A decrease of the gas voltage during the discharge development is a solution to enhance the contribution of this process. After 20 years of research a lot of mechanisms have been understood however there is still open questions like the nature of the Inhibited homogeneous DBD, surface energy transfers, role of attachment and detachment. . .

PACS. 52.50.Dg Plasma sources – 51.50.+v Electrical properties (ionization, breakdown, electron and ion mobility, etc.) – 52.80.Dy Low-field and Townsend discharges – 52.80.Hc Glow; corona

1 Introduction

Dielectric barrier discharge (DBD) is an easy and robust solution to generate low temperature discharge at atmospheric pressure [1]. This discharge has a lot of applications since more than one century [2]. Its configuration uses dielectric barriers to maintain current densities below the threshold for glow-to-arc transition. The dielectrics trap charges on the surfaces during a pulse which in turn generate a self-induced field in the gas gap that inhibits the discharge before the current density exceed the threshold.

It was long thought that for gas gap in the millimetric range or larger, DBD only occurs in a “filamentary” mode,

comprising many short (<100 ns), narrow (<200 μm) current filaments, in general randomly distributed in time and space over the dielectric surface. Even if several authors [3,4] reported that a.c. discharges in helium can also manifest a pulseless “glow”, in which the atmospheric-pressure discharge assumes a diffuse, non-filamentary appearance, it is the work of Okazaki and their collaborators since 1987 [5] which has been at the origin of a real investigation of homogeneous DBD. Okazaki, Kogoma et al. studied a lot of different reactor configurations [5–8] to extend the gases panel leading to homogeneous DBD which at first was limited to helium. They also have shown the interest of these discharges for gas and surface chemistry. In parallel, since 1992 in France, Massines, Ségur and their collaborators [9] have focused on the understanding of these discharges physics mainly in He [10–12]

^a e-mail: francoise.massines@univ-perp.fr

and N_2 [13–15] and their application to polymer surface treatments [16,17] and thin film coatings [18–20]. At the same time in United States, Roth and collaborators have worked on all the possible applications [21–24] including sterilisation [25,26] and gas flow control [27,28].

These three teams generated a confusing list of names for homogeneous DBD: Okazaki and Kogoma always used atmospheric pressure glow discharge (APGD) because in He, the gas they studied at first, the glow of the homogeneous DBD is significantly larger than that of a filamentary DBD. Roth chose one atmosphere uniform glow discharge plasma (OAUGDP) to be more descriptive and Massines suggested that the name of these pulsed discharges should give an indication about the highest ionisation level they can reach (as detailed later) defining Glow DBD (GDBD or APGD) and Townsend DBD (TDBD or APTD).

When the scientific community has been convinced of the homogeneous DBD robustness, more and more teams, often driven by applications, have begun to work on these discharges. Consequently, over the last decade, these discharges have been intensively studied, finding new configurations which help the discharge stabilisation [29–31], increasing our knowledge on the discharge physics and chemistry [32–46], and showing the advantage of high (atmospheric) pressure operation with (i) high degree of discharge uniformity over cm length scales and (ii) thermal and chemical non-equilibrium. Numerous new applications including thin film deposition [18–21,47–59], bio-decontamination [26,60–65], and aerodynamic flow control [28,66–68] have been demonstrated.

The creativity in the field of homogeneous DBD is large and as the aim of this paper is the understanding of these complex discharges and not their applications, we will mainly focus on the simplest configuration: 2 plane parallel electrodes, a low frequency excitation allowing only one breakdown each half cycle and a gas gap large enough to get filamentary discharges. The gas gap, d , is important because it is not only the pressure, P , but the product (Pd) which determines the ionisation mechanisms: the ratio of electron emission at the cathode over the ionisation in the gas bulk is determined by the ratio of the electron mean free path over the gas gap. More precisely, for low pd product value, typically lower than 30 Torr cm, the breakdown is a Townsend breakdown defined by the γ emission of electron at the cathode and the gas bulk ionisation defined by the effective ionisation coefficient (α). The time scale of this breakdown is in the range of μs and the discharge area is equal to that of the electrodes. For higher Pd values ($Pd > 200$ Torr) breakdown is a streamer one due to the formation of one electronic avalanche large enough to create a sufficient amount of ions ($\sim 10^8$) to get a space charge field of the order of magnitude of the applied field. If this condition is fulfilled, breakdown can occur without a significant contribution of the cathode surface and the transition from Townsend to streamer breakdown occurs: the positive space charge induces a localization of the electric field which accelerates the electrons created between the cathode and the positive space charge

by photo-ionisation or photo-emission. The time scale of this breakdown mechanism is in the range of nanoseconds and in a DBD, when the streamer has connected the two electrodes, a micro-discharge having a radius of typically one or two hundred of μm develops.

DBD can be separated in two groups: those due to a streamer breakdown and those due to a Townsend breakdown. The first one usually leads to a filamentary discharge while the second one leads to a homogeneous discharge. However, the connection between the breakdown mechanism and the discharge homogeneity is not fully satisfied: when the density of seed electrons increases, the density of large size avalanches also increases, inducing avalanches interactions, streamer coupling and more or less homogeneous discharges. This needs a preionisation process like photo-ionisation, and these discharges are only stable under nanosecond excitation which ensures the simultaneous development of the first avalanches. Thus we will not discuss these specific discharges.

Before going into the physics of the discharge, we have to define the homogeneous DBD. Most of the times, the different studies are driven by teams previously working either on atmospheric pressure thermal plasmas or on low-pressure non-equilibrium plasmas, and that have converged in the field of non-equilibrium atmospheric pressure discharges. Under the influence of Okazaki's work, they usually consider that a glow discharge is an homogeneous discharge but they defined the glow discharge according to their own experience: for those who come from the thermal plasmas, an atmospheric pressure glow discharge is a discharge not so conductive as an arc i.e. characterised by a relatively low current under high voltage; for those having a low-pressure plasma background, a glow discharge means a high current under low voltage discharge having a specific structure from the cathode to the anode including cathode fall, Faraday dark space and positive column. Thus, the approach to try to get a homogeneous discharge will be different in the two cases: the first ones will try to limit the current, the second ones to get a Townsend breakdown similar to low-pressure plasma. However, for all of us a homogeneous DBD is free of streamer and micro-discharge.

At the end, the two approaches are necessary to get a stable homogeneous DBD. The mechanisms leading to a reliable homogenous DBD can be separated in those controlling the breakdown and those controlling the discharge development. The first condition is to get a Townsend breakdown, the second one to limit the discharge development in order to avoid an ionisation level that would be too high. To fulfill the first condition, the “ γ emission” has to be enhanced compared to the “ α ionization”. As for the second condition, the rise and the amplitude of the current have to be limited i.e. the power supply and the electrode configuration has to be designed to slow down the ionisation. Before detailing our understanding of these issues, we will discuss the different homogeneous DBD regimes and highlight the memory effect from one discharge to the next and the consequence it has on the breakdown conditions.

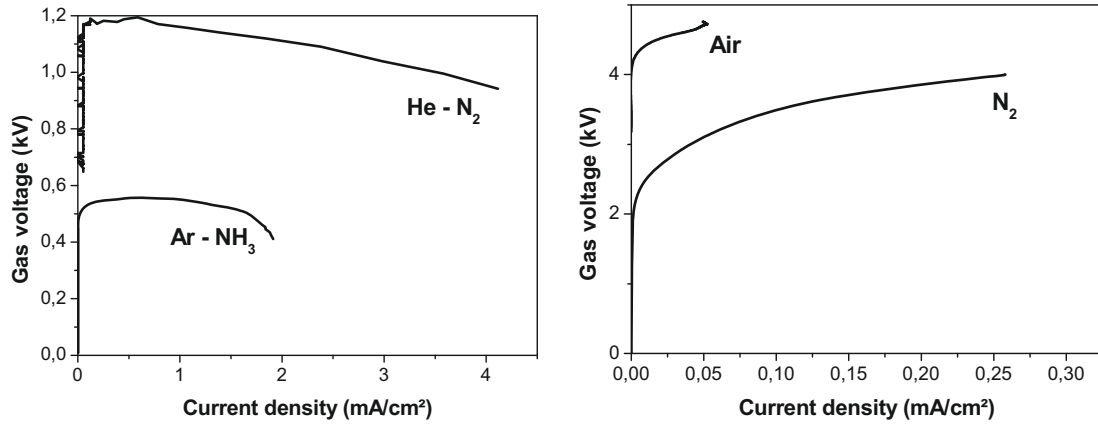


Fig. 1. Gas voltage as a function of the current density during the current increase for He APGD; Ar-NH₃ APGD; N₂ APTD; air APTD.

Table 1. Order of magnitude of the different species in the two well characterized homogeneous DBD regimes.

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

2 The different homogeneous DBD

To be out of equilibrium, the DBD is an inherently pulsed discharge and each discharge can be considered as a direct current discharge only related to the others by the memory effect from one discharge to the following one. The discharge regime is then determined by the maximum ionisation rate reached by each discharge. Figure 1 compares different voltage-current characteristics obtained during the current increase of one discharge pulse in different gases. Conditions leading to these discharges are described in [5] for He, [69,70] for Ar-NH₃, [13] for N₂ and [8,71] for air.

Before breakdown, the current is related to the memory effect which can be considered as an external source of electrons. During the current increase induced by the gas breakdown, first the voltage continues to increase, and then it stabilizes to the Townsend plateau value. If a positive column is formed, the voltage decreases while the current continues to increase [72]. This is the case for He and Ar+NH₃ but not in N₂ and air. Thus the homogeneous discharge in He and Ar+NH₃ are usually APGD but the homogeneous DBD in N₂ and air are not usually APGD. The discharge stops before reaching the ionisation level necessary to localize the cathode fall. As the voltage reaches the Townsend plateau value, the homogeneous dis-

charge in N₂ or in air has been considered as a Townsend DBD or APTD. Differences between APTD and APGD are summarized in Table 1. One of them is that the APTD is a discharge which does not generate an electrically neutral ionized gas like a positive column. In the APTD the maximum electron density is 3 orders of magnitude lower and the mean power dissipated is typically one order of magnitude larger than in the APGD. Indeed, in a pulsed discharge, the power is determined by the maximum energy but also by the pulse duration: when the current is lower the pulse duration is usually longer and the power does not significantly change.

Another family of homogeneous discharge has been obtained adding specific component to the set-up like a resistive layer on the electrode [29] or a choke coil in series with the discharge working in the saturation regime [31]. The choke coil prevents the fast current increases and the resistive material induces a local decrease of the gas voltage proportional to the local current. Up to our knowledge, there is no information available about the physics of these discharge and the densities of their main species. To reach a better understanding, a fluid model of a He-N₂ APGD has been developed and the influence of a resistor in series with the electrodes has been studied. As shown in Figure 2, as the resistance value increases, the ion density decreases, the positive column disappears. However,

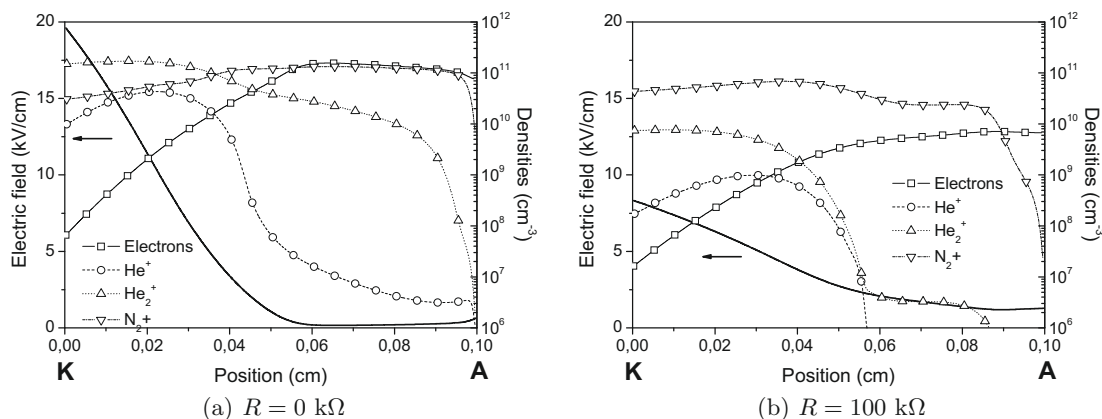


Fig. 2. Influence of a resistor in series with a He-N₂ APGD: electric field, electrons and ions distribution from the anode to the cathode when the current is maximum, for (a) $R = 0 \text{ k}\Omega$ and (b) $R = 100 \text{ k}\Omega$ (fluid model results).

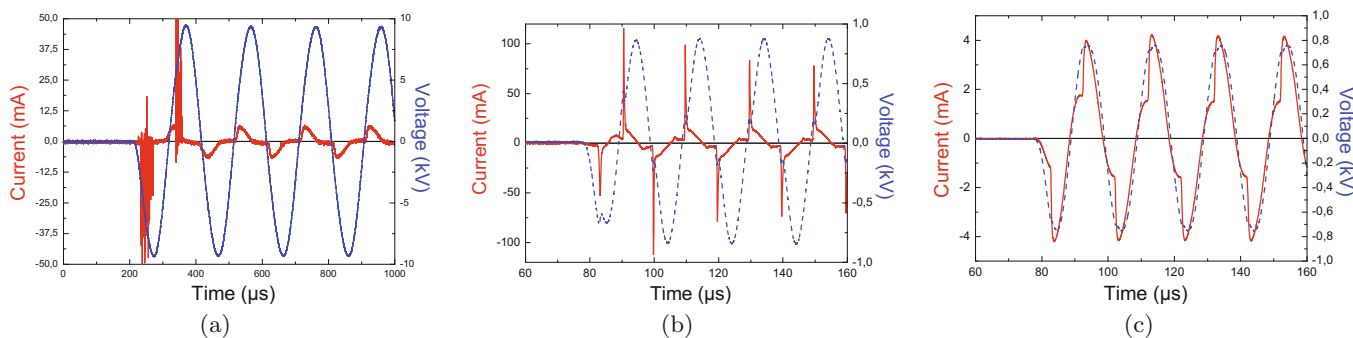


Fig. 3. (Color online) First discharges in (a) N₂ APTD, (b) He-N₂ APGD, (c) He-N₂ APGD with a current limitation. 10 cm² electrode area.

due to the resistor the electrical field decreases when the current increases, then even if there is no positive column, the discharge is not a Townsend discharge (which should be obtained under a higher voltage than the glow one). It is a discharge mainly controlled by different ionization processes as proved by the larger contribution of N₂⁺ compared to He⁺ or He₂⁺. The decrease of the voltage enhances the contribution of ionization process occurring under low field compared to those needing a larger field. This discharge is neither an APTD nor a real APGD, at this stage we propose Inhibited APGD.

Another approach to get a homogeneous DBD consists in inserting a metallic mesh between the dielectric and the electrode [8,32,71,73–75]. Lindmayer et al. suspected an influence of partial discharges occurring around the mesh [73,74]. Trunec et al. thought about a resistive behavior of the metallic mesh [32]. Our experience shows that an important point is the epoxy resin which is used to fix the mesh. Indeed, similar results have been obtained without the mesh, by sticking the electrode directly on the dielectric with the resin, which is an insulating material [71]. In that case, the discharge obtained in air has the same behavior as in N₂.

In conclusion, the physics of APGD and APTD is now well understood that of inhibited homogeneous DBD are still misunderstood.

3 Memory effect evidences

As illustrated in Figure 3, whatever the conditions, the role of the memory effect is pointed out by the evolution of the first discharges after ignition: the first two discharges are different from the following ones showing that one DBD pulse depends on the previous ones and that some discharges are necessary to reach the equilibrium.

In the case of the Townsend DBD in N₂, there is no doubt about the interpretation of the current measurements: the first discharge is filamentary, the second one is a mix of a Townsend discharge and micro-discharges and the third one is fully a Townsend one. Note that the current of the APTD is low (even for a 10 cm² electrode) compared to that of a streamer. Therefore, in the APTD case, without any current limitation, the current measurements are sufficient to determine if there are micro-discharges or not (Tab. 1).

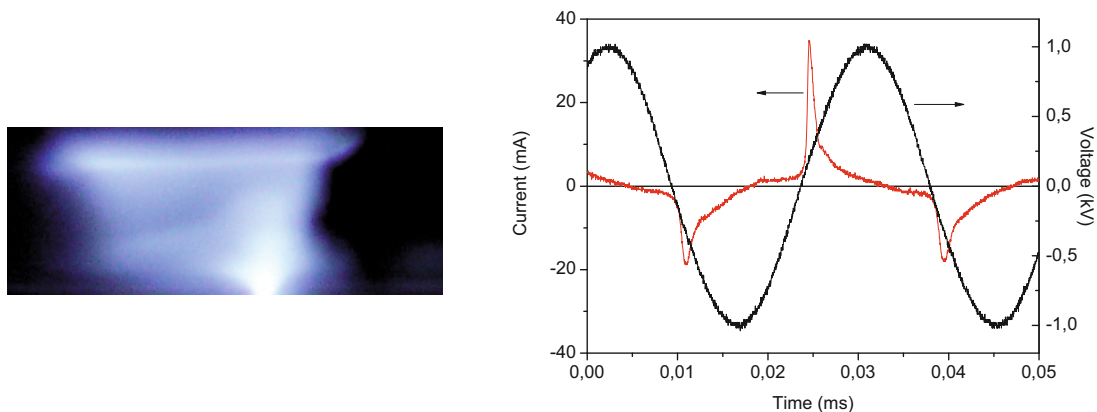


Fig. 4. (Color online) Current and voltage oscillograms as well as gas gap picture of an unstable discharge in Ar-NH₃ mixtures. Instabilities are clearly observed on the picture but not on the current oscillogram.

In the case of noble gases (Fig. 3b), homogeneous DBD reaches higher ionisation level and then higher current amplitude which are of the same order of magnitude or even larger than micro-discharge ones. Consequently, the analysis of the current measurement is delicate. Nevertheless, to exhibit a reproducible glow current, the discharge needs several half cycles. If a current limitation is added (Fig. 3c) no micro-discharge can be observed but there is a clear evolution from the first to the third current peak. Very similar behaviour has been observed [31] in Ar by adding a choke coil in series with the discharge and using specific dielectrics. However, as shown in Figure 4, in argon, a large current pulse is not a proof of the absence of discharge localisation and/or the presence of micro-discharges mixed with the APGD [69,70,76].

At this stage, the important point is that whatever the discharge regime and the power supply characteristics, there is a clear evolution of the current discharge over the 3 first half cycles and, at least when the current is not limited by the power supply, the memory effect is necessary to get a stable and homogeneous DBD. Note that this evolution is very large compared to that observed at the 10s or minute time scale [77–79] which have been attributed to the variation of the energy stocked in the gas and at the surface [77], to the variation of the secondary emission coefficient of the cathode related to the surface transformations due to discharge interaction [79] or to the temperature increased [78].

Memory effect has to be based on species created during one discharge and still present when the next breakdown occurs. Obviously, these species largely influence the breakdown and then the transition between streamer and Townsend breakdown defined by the relative contribution of the surface γ emission of electron and the gas bulk α ionisation. After the breakdown, the flux of ions becomes dominant whatever the discharge regime but before the breakdown, energetic species created during the previous discharge and trapped in the gas can play a dominant role allowing a slow ionisation under a too low field to form a large electronic avalanche. In the following part, we will discuss the memory effect mechanisms which are now understood showing how they influence the breakdown and

mainly the secondary emission of electrons previous and during the breakdown.

4 Memory effect and cathode secondary electron emission enhancement

Cathode secondary emission depends on the γ secondary emission coefficient of the surface and on the flux of energetic species reaching the cathode surface. These species can be ions, excited states and photons. Emission spectroscopy has shown that photon emission is very low at the first step of the breakdown. Thus, we will focus on “memory” ions and long lived states created during one discharge and still present when the next breakdown occurs. The influence of the memory effect on the secondary emission coefficient of the surface and on the ions and long lived state species will be successively discussed. Then after a synthesis, other mechanisms still under investigations will be presented.

4.1 Surface charge and secondary emission coefficient

Knowing the γ secondary emission coefficient of a dielectric is not trivial because it depends on the surface charge. In a DBD under alternative excitation, the surface which is on the cathode side during the current increase was on the anode side during the previous discharge: hence it has been charged by an electron flux. These electrons, which are trapped on the dielectric shallow traps, are easier to remove than the intrinsic ones. The deepness of shallow traps is typically 1–2 eV from the void level [80] while the valence band is at 6–8 eV. Therefore, this trapping increases the γ value at the beginning of the discharge and could explain why the nature of the dielectric does not play a dominant role (except for the first discharges when the memory effect is not yet established [31]) and why a dielectric on each electrode helps to stabilize the discharge [70].

This contribution is proportional to the charge of the solid dielectric. During the current increase, γ gradually

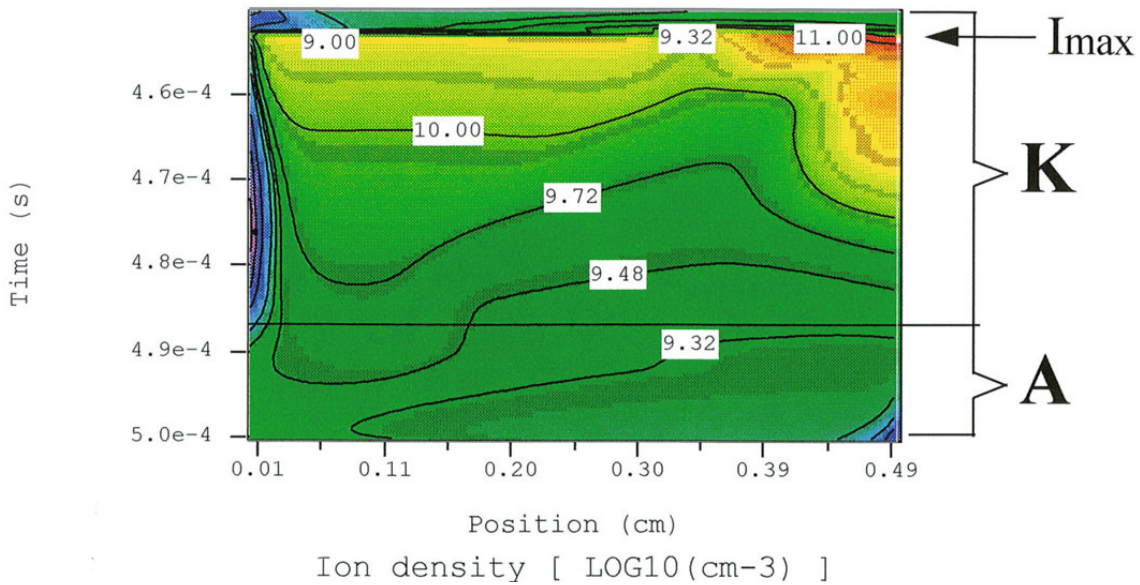


Fig. 5. (Color online) Space (anode to cathode) and time (one half cycle) distribution of the ions in a APGD in He calculated with a fluid numerical modelling [81].

decreases because of the progressive surface charge neutralization of the cathode. Synchronization between the neutralization of this memory charge of the cathode surface and the current maximum is often observed. A possible explanation is that when γ decreases, if α does not increase then the current decreases in good agreement with the reduction of the ionisation. This phenomenon also explains why the voltage necessary to get the same current level is higher during the APTD extinction than during its development (current increase) [70]. If the principle is clear experiments are necessary to be able to quantify these effects of surface charge on the γ coefficient and a deeper study of emission mechanism and discharge-surface energy transfers is also necessary.

4.2 Positive column and “memory” ions

Previous studies have shown that it is possible to trap ions from a discharge to the following one [28]. To do so, one needs a neutral plasma zone like the positive column in an APGD and a high enough excitation frequency [11]. The electric field and the ions velocity are low in a positive column. Moreover, due to the ambipolar diffusion, the positive column disappearance between two discharges is slow and ions can still be present when the next breakdown occurs. This is illustrated in Figure 5. According to numerical modelling [11], when the breakdown occurs, the ions density close to the cathode is $10^9/\text{cm}^3$ and their flux at the cathode is around $8 \times 10^{13}/\text{cm}^2\text{s}$ allowing a significant emission of electrons from the cathode and then the development of a lot of small electronic avalanches under low field and a Townsend breakdown.

Of course ions density decreases with time and such a mechanism is not efficient if the excitation frequency decreases too much (typically <1 kHz). In an APTD, there

is no positive column and ions drift to the cathode at a time scale of μs : they cannot be involved in the memory effect. This is confirmed by the stability of the discharge under low excitation frequency. In conclusion, if a positive column (or neutral plasma) is formed during the discharge development and if the time between two consecutive discharges is not too long, ions created during one discharge induce secondary emission of electrons from the cathode, previous and during the next breakdown.

4.3 Gas properties and “memory” long live state species

The energy required to remove an electron from a shallow trap is about 2 eV which is low in comparison with that of most of the long live state species. Then, these species can actively participate to the cathode secondary emission as far as their flux to the surface is large enough.

The lifetime of noble gases metastables is rather short (μs range) because of the dimmer formation [33]. Consequently in noble gases, the contribution of “memory” long live state species is negligible. However in other gases some metastable states does not react with the gas in its fundamental level and even at atmospheric pressure their life time can be long compared to the time between two discharges. As example, in N_2 , measurements of the absolute density of $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+)$ metastable have been done by optical-optical double resonance-LIF (OODR-LIF) [82]. Densities as high as $10^{13}/\text{cm}^3$ are detected and the experimental quenching rate in N_2 is $2.4 \times 10^4/\text{s}$. This long-lived state then represents a reservoir of energy (potential energy of 6.3 eV) that can be released in numerous reactions producing electrons.

Initially [83] a volume Penning ionisation involving the two metastables $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+)$ and $\text{N}_2(a'^1\Sigma_u^-)$, and

producing $N_4^+ + e$, was guessed, but later excluded in the post-discharge on the basis of the too efficient quenching of $N_2(a'^1\Sigma_u^-)$ in nitrogen [36]. This was verified by adding Xe to N_2 : indeed Xe efficiently quenches $N_2(a'^1\Sigma_u^-)$ but not $N_2(A^3\Sigma_u^+)$. Thus, if Penning ionisation plays a dominant role, the addition of Xe in N_2 should destabilize the discharge. However, it was observed to have no significant effect on the APTD behaviour. Even if Penning ionisation contributes to the gas ionisation at the first stages of the discharge initiation, this mechanism becomes negligible very quickly after the breakdown because of the rapid variation of the first Townsend coefficient of N_2 with the electric field. So the strong structural similarity with a Townsend discharge suggests to bring into play surface effects at the cathode acting as a source of secondary electrons. Spontaneous electron desorption was proposed in [84] leading to a continuous emission of electrons from the cathode. Later, this explanation was excluded because the discharge should work when a $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ quencher like NH_3 or O_2 is added [85]. Then, secondary electron emission by $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ impact on the dielectric surface was considered. The discharge being a Townsend discharge, metastables are mainly created near the anode and continuously diffuse to the surface. After the end of the discharge, when the gas voltage polarity reverses, i.e. when the dielectric which was on the anode side becomes on the cathode side, the metastable flux onto the cathode is rather large: $\sim 5 \times 10^{14}/\text{cm}^2 \text{ s}$ [85]. As metastables induce secondary emission [86,87], this mechanism can continuously produce electrons between two discharges.

4.4 Synthesis and possible role of electron attachment and detachment

According to all these results, memory effects allowing to increase the contribution of the secondary emission previous and during the first step of the breakdown can be separated in (i) those always present as soon as the electrode is covered by a dielectric layer which is the surface charge leading to an increase of the γ coefficient of the surface; (ii) those related to the formation of a positive column or neutral plasma in which ions can be trapped from one discharge to the following one as far as the excitation frequency is high enough; (iii) those depending on the gas properties, namely the existence of an excited state having, at atmospheric pressure, a long lifetime compared to the time between two discharges. These mechanisms explain the electron current observed between two discharges due to the continuous creation of electrons by secondary emission. They ensure a slow breakdown under a low electrical field and hence a Townsend breakdown.

However, the role of memory effect is still not fully understood, as example we are not able to explain why a Townsend breakdown and a Townsend DBD are obtained in pure N_2O . One point that should be emphasised is that, according to numerical modelling, in a case where APTD has been largely studied (N_2), the three scenarios: Penning ionisation occurring between two discharges [83], spontaneous electron emission [84], and electrons emission in-

duced by $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ [85] taken individually reproduce the experimental results observed in N_2 . Whatever the mechanism, this tends to show that the key point in obtaining a homogeneous discharge is the generation of electrons between two discharges. The role of $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ is confirmed by showing that a small adding of quenchers like O_2 or NH_3 considerably limits the minimum frequency under which the APTD occurs. Surprisingly, even if N_2O is a more efficient quencher of $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ than O_2 , it can be added to N_2 with no destabilisation of the discharge [88]. A possible explanation is the role of electrons attachment and detachment which have not been really considered up to now because of the low density of electrons in an APTD [44]. However, there is a possibility of attachment enhancement because the electrons which are continuously created (through one of the previously considered mechanisms) accumulate when the electric field is very low. Thus, according to the numerical modelling [89], the maximum density of electrons is about $7 \times 10^7/\text{cm}^3$ during the discharge and about $3 \times 10^8/\text{cm}^3$ when the electric field polarity is reversed. At this instant, the attachment probability is high (low electric field) and the detachment can occur later (when the electric field increases again). If the detachment occurs for an electric field lower than the one needed for the direct ionisation, this mechanism could create electrons under low field, allowing a slow ionisation. Work is still under progress to check this hypothesis and the possible contribution of electron attachment and detachment to the Townsend breakdown.

5 Gas ionisation slowdown

The previous part explains why (i) a dielectric layer on each electrode is better to get a diffuse DBD; (ii) the excitation frequency influences the stability of an APGD (iii) the gas purity has to be high enough to get an APTD but not why a Penning mixture is necessary to get an APTD and how the electrical circuit can influence the discharge stability. The experimental parameters discussed up to now are related to the enhancement of γ emission, those we will discuss now are related to the gas ionisation slowdown, condition to avoid a large electronic avalanche and thus a streamer and a microdischarge.

5.1 Penning ionisation

A Townsend breakdown is associated to a slower and lower ionisation of the gas than for a streamer breakdown. There is two solutions to slowdown the ionisation at the discharge ignition: (i) the enhancement of the two steps process ionisation (ii) the reduction of the voltage breakdown value.

Among two steps ionisation processes, Penning ionisation is the more common. In a Penning mixture of M with a small concentration of A , the direct ionisation: $e + M \rightarrow M^+ + 2e$ is in competition with the Penning ionisation: $e + M \rightarrow M^* + e$ followed by $M^* + A \rightarrow A^+ + e + M$.

Penning ionisation pushes back the probability of making a large electronic avalanche and a streamer, because ionisation due to a two steps process is slower than a direct ionisation. Moreover, the energy needed to create the metastable state M^* is lower than that needed to directly create the ion. As example, in He the ionisation threshold is 24.6 eV while that for He^* is 19.8 eV. Then, this process allows ionisation for a field lower than the breakdown voltage. This slow ionisation process promotes Townsend breakdown because the created ions have time to reach the cathode and then to induce secondary emission through bombardment before the ionisation level is high enough to localise the field. This is particularly true for He and Ne, their metastables being able to ionise numerous gases, and in particular atmospheric gases, which are always present as residual gases in discharge vessels. It was also shown that in Ar, the adding of ketone [8] or NH_3 helps to get APGD in conditions for which only localised discharges are obtained in pure Ar [69], and this under a voltage value down to 50%.

The relative contribution of this mechanism depends on the variation of the ionisation rate with the electric field and on the variation of the electric field with time. The faster the variations are, the lower the contribution of Penning ionisation will be. Therefore, this contribution is more important during breakdown when the field is low [89]. Nevertheless, experimental conditions can enhance Penning ionisation during the current increase. Indeed, as it can be seen in Figure 2, the addition of a resistance in series with a He APGD decrease the electric field when the current increases resulting in an enhancement of the Penning ionisation (represented by N_2^+ ions in Fig. 2) compared to the direct ionisation (represented by He^+ and He_2^+ ions) reducing the ionisation speed and then the probability of making a large electronic avalanche.

Hence, Penning ionisation, because it is a two steps process, contributes to slowdown the gas bulk ionisation. Its contribution is significant under low field, when metastable excited states are preferentially created compared to ions. This is the case before and during breakdown, and during the discharge development when the electrical field is limited by the electrical circuit.

The contribution of Penning ionisation is clear. However other several steps ionisation which have to be pointed out could be involved.

5.2 Power supply and electrodes configuration

The power supply and the electrodes configuration (defined by the shape of the electrodes and the materials covering them) fix the current or the voltage applied to the gas after breakdown. For example, in a DBD, the solid dielectric imposes a voltage decrease proportional to the dielectric surface charge [2]. In an APTD, the gas voltage is more or less constant during the discharge and the current is thus fixed and equal to $C_{ds}dV_a/dt$ where C_{ds} is the equivalent capacitance of the solid dielectric and V_a is the voltage applied to the electrodes [90]. In particular, the current maximum is independent of the gas

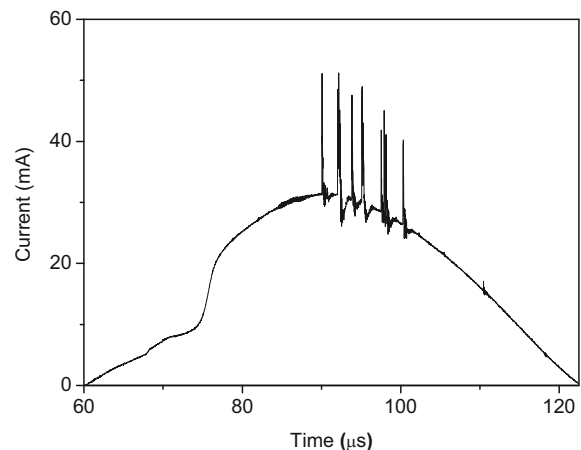


Fig. 6. Microdischarges can develop after a Townsend breakdown. Current oscillogram of a N_2 DBD starting like an APTD but with microdischarges which develop after the current maximum, when the γ coefficient is minimum and the current fixed by the power supply, the electrodes and the solid dielectrics.

characteristics. As shown in Figure 6, if this current is too high, microdischarges can develop even after a Townsend breakdown. This has been also observed in Ar [76]. This is explained by the fact that the current fixed by the power supply being too high, the ionisation in the gas has to increase too much and leads to large size electronic avalanches. In the case where the ion density created by the first step of the discharge development is too low (typically $\leq 10^{10}/\text{cm}^3$) to localise the field (like APTD), the space charge is negligible. The field is uniform and a large avalanche can always occur and induce the development of microdischarges.

As described in part 2, the adding of a choke coil [31] or resistive material [29] increases the working domain of homogeneous DBD. It is interesting to push deeper the analyses of the role of these components. In a DBD, the dielectric is laid-out to avoid the transition from microdischarge to arc. The coil or the resistive materials have to avoid the transition from the streamer to the microdischarge or even from large avalanches to streamer by decreasing the gas voltage as soon as or before the ionisation level becomes high enough to localize the field. The time scale for arc transition is in the ms range, the time scale for streamer formation is in the ns range. Then, taking into account that a micro-discharge development is very fast and induces rather high current level, one can imagine that a component decreasing the gas voltage like the integral of the current will react too slowly (case of a capacitor), a resistance reacting proportionally to the current is better and one sensitive to the derivative is the best (case of an inductor). Then, the voltage decrease induced by these components will stop the discharge or enhanced low field ionization mechanism if there is. As shown Figure 2 where the resistor in series with the discharge decreases the gas voltage and then increases the contribution of N_2^+ due to Penning ionization ($\text{He}^* + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2^+ + e + \text{He}$).

6 Conclusion

Homogeneous DBD are atmospheric pressure discharges free of microdischarge. For a given Pd product, they are obtained under low frequency alternative excitation when the experimental conditions allow a Townsend breakdown and when the discharge development is sufficiently slow. Townsend breakdown is a condition to get a stable and reproducible homogeneous discharge. It is obtained if there is enough seed electrons. According to all the results, these seed electrons result from a continuous emission of electrons from the cathode, due to a high γ coefficient ensured by the presence of a dielectric on the cathode and due to a flux of energetic species impinging the surface previous to the breakdown. If a positive column is formed these species can be ions, if the life time of metastable is large enough it can be metastable. Negative ions may also play a role in the seed electrons enhancement in the case of electronegative gases. At each step, the amplification in the gas has to be limited to avoid the formation of a large electronic avalanche. This is obtained by the control of the current or voltage increase and by the enhancement of a slow ionisation process like Penning ionisation.

References

- U. Kogelschatz, B. Eliasson, W. Egli, *Pure Appl. Chem.* **71**, 1819 (1999)
- U. Kogelschatz, *Plasma Chem. Plasma Process.* **23**, 1 (2003)
- A. Von Engel, R. Seeliger, M. Steenbeck, *Z. Phys.* **85**, 144 (1933)
- R. Bartnikas, *J. Appl. Phys.* **40**, 1974 (1969)
- S. Kanazawa, M. Kogoma, T. Moriwaki, S. Okazaki, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **21**, 838 (1988)
- S. Okazaki, M. Kogoma, H. Uchimaya, in *Proc. 3rd Int. Symp. High Pressure Low Temp. Plasma Chem., Hakone III, Strasbourg, France* (1991), p. 101
- N. Kanda, M. Kogoma, H. Jinno, H. Uchiyama, S. Okazaki, in *Proc. 10th Int. Symp. Plasma Chemistry*, Vol. 3 (1991), p. 2
- S. Okazaki, M. Kogoma, M. Uehara, Y. Kimura, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **26**, 889 (1993)
- R. Messaoudi, F. Massines, A. Younsi, B. Despax, C. Mayoux, in *Proc. 10th Int. Conf. Gas Discharges and their Appl. (GD'92), Swansea, UK, 1992*, pp. 318–321
- F. Massines, C. Mayoux, R. Messaoudi, A. Rabehi, P. Ségur, in *Proc. 10th Int. Conf. Gas Discharges and their Appl. (GD'92), Swansea, UK, 1992*, pp. 730–733
- F. Massines, A. Rabehi, Ph. Decomps, R. Ben Gadri, P. Ségur, *Ch. Mayoux, J. Appl. Phys.* **38**, 2950 (1998)
- I. Enache, N. Naudé, J.P. Cambronne, N. Gherardi, F. Massines, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **33**, 15 (2006)
- N. Gherardi, F. Massines, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **29**, 536 (2001)
- F. Massines, P. Ségur, N. Gherardi, C. Khamphan, A. Ricard, *Surf. Coat. Technol.* **174-175**, 8 (2003)
- N. Naudé, J.P. Cambronne, N. Gherardi, F. Massines, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38**, 530 (2005)
- F. Massines, G. Gouda, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **31**, 3411 (1998)
- F. Massines, G. Gouda, N. Gherardi, M. Duran, E. Croquesel, *Plasma Polym.* **6**, 35 (2001)
- N. Gherardi, S. Martin, F. Massines, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **33**, L104-8 (2000)
- S. Martin, F. Massines, N. Gherardi, C. Jimenez, *Surf. Coat. Technol.* **177-178**, 693 (2004)
- F. Massines, N. Gherardi, A. Fornelli, S. Martin, *Surf. Coat. Technol.* **200**, 1855 (2005)
- P. Tsai, L. Wadsworth, J.R. Roth, *Textile Res. J.* **67**, 359 (1997)
- J.R. Roth, Z. Chen, P.P.-Y. Tsai, *Acta Metallurgica Sinica* **14**, 391 (2001)
- J.R. Roth, *Phys. Plasmas* **12**, 5-2 (2005)
- J.R. Roth, J. Rahel, X. Dai, D.M. Sherman, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38**, 555 (2005)
- K. Kelly-Wintenberg, T.C. Montie, T.C. Brickman, J.R. Roth, A.K. Carr, K. Sorge, L.C. Wadsworth, P.P.-Y. Tsai, *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* **2**, 69 (1998)
- T.C. Montie, K. Kelly-Wintenberg, J.R. Roth, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **28**, 41 (2000)
- J.R. Roth, D.M. Sherman, S.P. Wilkinson, *AIAA J.* **38**, 1166 (2000)
- J.R. Roth, *Phys. Plasmas* **10**, 5 (2003)
- M. Laroussi, I. Alexeff, J.P. Richardson, F. Dyer, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **30**, 1 (2002)
- T. Terajima, H. Koinuma, *Appl. Surf. Sci.* **223**, 259 (2004)
- E. Aldea, M.C.M. Van de Sanden, P. Peeters, H. de Vries, *Surf. Coat. Technol.* **200**, 46 (2005)
- D. Trunec, A. Brablec, F. Stastny, *Contrib. Plasma Phys.* **38**, 435 (1998)
- F. Tochikubo, T. Chiba, T. Watanabe, *Jpn J. Appl. Phys.* **38**, 5244 (1999)
- S.F. Miralai, E. Monette, R. Bartnikas, G. Czeremuskin, M. Latreche, M.R. Wertheimer, *Plasma Polym.* **5**, 63 (2000)
- T. Nozaki, Y. Miyazaki, Y. Unno, K. Okazaki, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34**, 3383 (2001)
- Yu.B. Golubovskii, V.A. Maiorov, J. Behnke, J.F. Behnke, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **35**, 751 (2002)
- M. Madani, A. Bogaerts, R. Gijbels, D. Vangeneugden, in *Proc. 8th Int. Symp. High Pressure Low Temp. Plasma Chem., Hakone VIII, Puhajarve, Estonia* (2002), pp. 130–133
- I. Radu, R. Bartnikas, M.R. Wertheimer, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36**, 1284 (2003)
- Yu.B. Golubovskii, V.A. Maiorov, J. Behnke, J.F. Behnke, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36** (2003)
- T. Callebaut, I. Kochetov, Yu. Akishev, A. Napartovich, C. Leys, *Plasma Sour. Sci. Technol.* **13**, 245 (2004)
- L. Mangolini, C. Anderson, J. Heberlein, U. Kortshagen, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37**, 1021 (2004)
- Peng-Zhang, U. Kortshagen, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **33**, 318 (2005)
- J.J. Shi, D.W. Liu, M.J. Kong, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 081502 (2006)
- R. Brandenburg, V.A. Maiorov, Yu.B. Golubovskii, H.-E. Wagner, J. Behnke, J.F. Behnke, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38**, 2187 (2005)
- A. Bogaerts, K. de Bleecker, V. Georgieva, I. Kolev, M. Madani, E. Neyts, *Plasma Process. Polym.* **3**, 110 (2006)

46. R. Bartnikas, I. Radu, M.R. Wertheimer, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **35**, 1437 (2007)
47. T. Yokoyama, M. Kogoma, S. Kanazawa, T. Moriwaki, S. Okazaki, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **23**, 374 (1990)
48. Y. Sawada, S. Ogawa, M. Kogoma, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **28**, 1661 (1995)
49. K. Schmidt-Szalowski, W. Fabianowski, Z. Rzanek-Boroch, J. Sentek, *J. Chem. Vap. Deposition* **6**, 183 (1998)
50. R. Prat, Y.J. Koh, Y. Babukutty, M. Kogoma, S. Okazaki, M. Kodama, *Polymer* **41**, 7355 (2000)
51. O. Goossens, E. Dekempeneer, D. Vangeneugden, R. Van de Leest, C. Leys, *Surf. Coat. Technol.* **142–144**, 474 (2001)
52. A. Sonnenfeld, T.M. Tun, L. Zajčková, K.V. Kozlov, H.-E. Wagner, J.F. Behnke, R. Hippler, *Plasmas Polym.* **6**, 4 (2001)
53. H.-E. Wagner, R. Brandenburg, K.V. Kozlov, A. Sonnenfeld, P. Michel, J.F. Behnke, *Vacuum* **71**, 417 (2003)
54. R. Foest, F. Adler, F. Sigeneger, M. Schmidt, *Surf. Coat. Technol.* **163–164**, 323 (2003)
55. L.J. Ward, W.C.E. Schofield, J.P.S. Badyal, A.J. Goodwin, P.J. Merlin, *Chem. Mater.* **15**, 1466 (2003)
56. D. Trunec, Z. Navratil, P. Stahel, L. Zajčková, V. Bursikova, J. Cech, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37**, 2112 (2004)
57. S.E. Alexandrov, M.L. Hitchman, *Chem. Vap. Deposition* **11**, 457 (2005)
58. F. Fanelli, F. Fracassi, R. d'Agostino, *Plasma Process. Polym.* **2**, 688 (2005)
59. E. Njatawidjaja, M. Kodoma, K. Matsuzaki, K. Yasuda, T. Matsuda, *Plasma Process. Polym.* **3**, 338 (2006)
60. M. Laroussi, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **24**, 1188 (1996)
61. T. Akitsu, H. Ohkawa, M. Tsuji, H. Kimura, M. Kogoma, *Surf. Coat. Technol.* **193**, 29 (2005)
62. M.K. Boudam, M. Moisan, B. Saoudi, C. Popovici, N. Gherardi, F. Massines, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39**, 3494 (2006)
63. M.K. Boudam, M. Moisan, B. Saoudi, C. Popovici, N. Gherardi, F. Massines, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39**, 3494 (2006)
64. H. Ohkawa, T. Akitsu, M. Tsuji, H. Kimura, M. Kogoma, K. Fukushima, *Surf. Coat. Technol.* **200**, 5829 (2006)
65. G. Fridman, G. Friedman, A. Gutsol, A.B. Shekhter, V.N. Vasilets, A. Fridman, *Plasma Process. Polym.* **5**, 503 (2008), doi: 10.1002/ppap.200700154
66. J. Pons, E. Moreau, G. Touchard, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38**, 3635 (2005)
67. A. Seraudie, E. Aubert, N. Naudé, J.-P. Cambonne, in *Proc. 3rd AIAA Flow Control Conf., San Francisco, USA, 2006*, Paper 2006-3350
68. J.P. Boeuf, Y. Lagmich, T. Unfer, T. Callegari, L.C. Pitchford, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**, 652 (2007)
69. N. Gherardi, E. Croquesel, F. Massines, in *Proc. 16th Int. Symp. Plasma Chem. (ISPC 16), Taormina, Italy, 2003*, p. 797
70. F. Massines, N. Gherardi, N. Naudé, P. Ségur, *Plasma Phys. Control. Fusion* **47**, B577 (2005)
71. N. Naudé, S. Okazaki, N. Gherardi, F. Massines, in *Proc. 18th Int. Symp. Plasma Chem. (ISPC 18), Kyoto, Japan, 2007*
72. Yu. P. Raizer, in *Gas Discharge Physics* (Springer-Verlag, Berlin, 1991)
73. J. Tepper, M. Lindmayer, J. Salge, in *Proc. Hakone VI, Cork, Ireland, 1998*, pp. 123–127
74. J. Tepper, P. Li, M. Lindmayer, in *Proc. XIV Int. Conf. on Gas Discharges and their Appl., Liverpool, 2002*, pp. 1–4
75. X. Wang, H. Luo, Z. Liang, T. Mao, R. Ma, *Plasma Sources Sci. Technol.* **15**, 845 (2006)
76. N. Naudé, F. Massines, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, doi: 10.1109/TPS.2008.923899 (2008)
77. P. Decomps, F. Massines, Ch. Mayoux, in *Proc. 23rd Int. Conf. on Phenomena in Ionized Gases (XXIII ICPIG), Toulouse, France, 1997*, pp.106–107
78. N. Naudé, N. Gherardi, Et. Es-Sebbar, J.P. Cambonne, F. Massines, in *Proc. 9th Int. Symp. on High Pressure Low Temp. Plasma Chem. (Hakone IX), Padova, Italy, 2004*
79. J. Shin, L.L. Raja, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**, 3145 (2007)
80. Kai Wu, L.A. Dissado, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **12**, 655 (2005)
81. R. Ben Gadri, Ph.D. thesis, University of Toulouse, 1997
82. G. Dilecce, P.F. Ambrico, S. De Benedictis, *Plasma Sources Sci. Technol.* **16**, 511 (2007)
83. N. Gherardi, G. Gouda, E. Gat, A. Ricard, F. Massines, *Plasma Sources Sci. Technol.* **9**, 340 (2000)
84. Y.B. Golubovskii, V.A. Maiorov, J. Behnke, J.F. Behnke, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **35**, 751 (2002)
85. C. Khamphan, P. Ségur, F. Massines, M.C. Bordage, N. Gherardi, Y. Cesses, in *Proc. 16th Int. Symp. on Plasma Chem., Taormina, Italy, 2003*
86. P.F. Little, *Encyclopedia of physics, Electron Emission gas discharges I*, Vol. XXI, edited by S. Flugge (1956)
87. D.A. Bosan, T.V. Jovanovic, D.M. Krmpotic, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **30**, 3096 (1997)
88. N. Gherardi, N. Naudé, Et. Es-Sebbar, I. Enache, H. Caquineau, F. Massines, in *Proc. 10th Int. Symp. on High Pressure Low Temp. Plasma Chem. (Hakone X), Saga, Japan, 2006*, pp. 21–24
89. P. Ségur, F. Massines, in *Proc. 12th Int. Conf. on Gas Discharges and their Appl. (GD 2000), Glasgow, Scotland, 2000*, p. 15
90. E. Croquesel, N. Gherardi, S. Martin, F. Massines, in *Proc. 8th Int. Symp. on High Pressure Low Temp. Plasma Chem. (Hakone VII), Greifswald, Germany, 2000*, pp. 88–92

VI. Bibliographie

- [1] Siemens W, Ueber die elektrostatische Induction und die Verzögerung des Stroms in Flaschendrähnen, (1857) *Annalen der Physik* **178** 66-122
- [2] LennTech. *Introduction à l'ozone*. Available: <http://www.lenntech.fr/bibliotheque/>
- [3] Becker K H, Kogelschatz U, Schoenbach K H, and Barker R J, *Non-equilibrium air plasmas at atmospheric pressure*: Institute of Physics Publishing, 2005.
- [4] Linsley Hood J L, The corona treatment of plastic films: *Proc. Gas Discharges and Their Applications (GD 80) (Edinburgh - Scotland, 8-11 September 1980)* 86-90
- [5] Kogelschatz U, Eliasson B, and Egli W, Dielectric-barrier discharges. Principle and applications, (1997) *J Phys Iv* **7** 47-66
- [6] Buss K, (1932) *Arch. Elektrotech.* **26** 261-265
- [7] Kogelschatz U, Filamentary, patterned, and diffuse barrier discharges, (2002) *IEEE T Plasma Sci* **30** 1400-1408
- [8] Bartnikas R, Note on ac Discharges between Metallic-Dielectric Electrodes in Helium, (1969) *J. Appl. Phys.* **40** 1974-1976
- [9] Kanazawa S, Kogoma M, Moriwaki T, and Okazaki S, Stable Glow Plasma at Atmospheric-Pressure, (1988) *J Phys D Appl Phys* **21** 838-840
- [10] Roth J R, Laroussi M, and Chaoyu L, Experimental Generation Of A Steady-state Glow Discharge At Atmospheric Pressure: *Proc. IEEE International Conference on Plasma (1-3 June 1993)* 170-171
- [11] Liu C and Roth J R, Plasma-related characteristics of a steady-state glow discharge at atmospheric pressure: *Proc. International Conference on Plasma Sciences (ICOPS) (7-9 June 1993)* 129
- [12] Messaoudi R, Massines F, Younsi A, and Despax B, Humidity Effect on Corona Discharges: Role of the Electric Field: *Proc. Gas Discharges and Their Applications (GD 92) (Swansea - Wales, 1992)* 318-321
- [13] Massines F, Mayoux C, Messaoudi R, Rabehi A, and Ségur P, Experimental study of an Atmospheric Pressure Glow Discharge. Application to polymers surface treatment: *Proc. Gas Discharges and Their Applications (GD 92) (Swansea - Wales, 1992)* 730-733
- [14] Massines F and Gouda G, A comparison of polypropylene-surface treatment by filamentary, homogeneous and glow discharges in helium at atmospheric pressure, (1998) *J Phys D Appl Phys* **31** 3411-3420
- [15] Wagner H E, Brandenburg R, Kozlov K V, Sonnenfeld A, Michel P, and Behnke J F, The barrier discharge: basic properties and applications to surface treatment, (2003) *Vacuum* **71** 417-436
- [16] Massines F, Sarra-Bournet C, Fanelli F, Naudé N, and Gherardi N, Atmospheric Pressure Low Temperature Direct Plasma Technology: Status and Challenges for Thin Film Deposition, (2012) *Plasma Process. Polym.* **9** 1041-1073
- [17] Gherardi N, Martin S, and Massines F, A new approach to SiO₂ deposit using a N-2-SiH₄-N₂O glow dielectric barrier-controlled discharge at atmospheric pressure, (2000) *J Phys D Appl Phys* **33** L104-L108

- [18] Martin S, Massines F, Gherardi N, and Jimenez C, Atmospheric pressure PE-CVD of silicon based coatings using a glow dielectric barrier discharge, (2004) *Surf Coat Tech* **177** 693-698
- [19] Foest R, Adler F, Sigeneger F, and Schmidt M, Study of an atmospheric pressure glow discharge (APG) for thin film deposition, (2003) *Surf Coat Tech* **163** 323-330
- [20] Trunec D, Navratil Z, Stahel P, Zajickova L, Bursikova V, and Cech J, Deposition of thin organosilicon polymer films in atmospheric pressure glow discharge, (2004) *J Phys D Appl Phys* **37** 2112-2120
- [21] Sawada Y, Ogawa S, and Kogoma M, Synthesis of Plasma-Polymerized Tetraethoxysilane and Hexamethyldisiloxane Films Prepared by Atmospheric-Pressure Glow-Discharge, (1995) *J Phys D Appl Phys* **28** 1661-1669
- [22] Raizer Y P, *Gas Discharge Physics*, 1 ed.: Springer Berlin Heidelberg, 1991.
- [23] Kulikovskiy A A, The structure of streamers in N₂. II. Two-dimensional simulation, (1994) **27** 2564
- [24] Kogelschatz U, Silent Discharges and their applications: *Proc. Gas Discharges and Their Applications (GD 92) (Swansea - Wales, 1992)* 972-980
- [25] Gherardi N, "Physico-chimie et regimes des decharges controlees par barriere dielectrique en melanges azote - gaz oxydant - silane. Application a l'activation de surfaces polymeres et aux depots," Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, 2000.
- [26] Massines F, Gherardi N, Naudé N, and Ségur P, Recent advances in the understanding of homogeneous dielectric barrier discharges, (2009) *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **47**
- [27] Palmer A J, A physical model on the initiation of atmospheric-pressure glow discharges, (1974) *Appl. Phys. Lett.* **25** 138-140
- [28] Gherardi N and Massines F, Mechanisms controlling the transition from glow silent discharge to streamer discharge in nitrogen, (2001) *IEEE T Plasma Sci* **29** 536-544
- [29] Naudé N, Belinger A, Dap S, and Gherardi N, Memory effects in Atmospheric Pressure Townsend Discharges in N₂ and air: *Proc. The International Conference on Phenomena in Ionized Gases (ICPIG) (Iasi - Romania, July 26-31, 2015 2015)*
- [30] Starostin S A, Premkumar P A, Creatore M, Veldhuizen E M v, Vries H d, Paffen R M J, and Sanden M C M v d, On the formation mechanisms of the diffuse atmospheric pressure dielectric barrier discharge in CVD processes of thin silica-like films, (2009) *Plasma Sources Sci T* **18** 045021
- [31] Naude N and Massines F, Influence of the surface conductivity on the stability of a glow dielectric-barrier discharge, (2008) *IEEE T Plasma Sci* **36** 1322-1323
- [32] Massines F, Rabehi A, Decomps P, Gadri R B, Segur P, and Mayoux C, Experimental and theoretical study of a glow discharge at atmospheric pressure controlled by dielectric barrier, (1998) *J Appl Phys* **83** 2950-2957
- [33] Massines F, Segur P, Gherardi N, Khamphan C, and Ricard A, Physics and chemistry in a glow dielectric barrier discharge at atmospheric pressure: diagnostics and modelling, (2003) *Surf Coat Tech* **174** 8-14
- [34] Massines F, Gherardi N, Naude N, and Segur P, Glow and Townsend dielectric barrier discharge in various atmosphere, (2005) *Plasma Phys Contr F* **47** B577-B588
- [35] Khamphan C, "Modélisation numérique de décharges contrôlées par barrières diélectriques à la pression atmosphérique : Application à l'étude des précurseurs de poudres en mélange N₂-N₂O-SiH₄," Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, 2004.

- [36] Naude N, Cambronnie J P, Gherardi N, and Massines F, Electrical model of an atmospheric pressure Townsend-like discharge (APTD), (2005) *Eur Phys J-Appl Phys* **29** 173-180
- [37] Dilecce G, Ambrico P F, and Benedictis S D, N₂(A) density measurement in a dielectric barrier discharge in N₂ and N₂ with small O₂ admixtures, (2007) *Plasma Sources Sci.* **16** 511-522
- [38] Bouzidi M C, "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 Paul Sabatier, 2013.
- [39] Bosan D A, Jovanovic T V, and Krmpotic D M, The role of neutral metastable N₂(A) molecules in the breakdown probability and glow discharge in nitrogen, (1997) *J Phys D Appl Phys* **30** 3096
- [40] Motoyama Y, Matsuzaki H, and Murakami H, A study of the secondary electron yield gamma of insulator cathodes for plasma display panels, (2001) *IEEE T Electron Dev* **48** 1568-1574
- [41] Auday G, "Caractérisation expérimentale et modélisation de phénomènes physiques dans les panneaux à plasma couleurs," Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, 2000.
- [42] Lesaint O *et al.*, "Plasma et son environnement - Plasmas Froids en France et au Québec," G. Lelièvre, Ed., ed: Publications Mission Ressources et Compétences Technologiques, 2012.
- [43] Brandenburg R, Maiorov V A, Golubovskii Y B, Wagner H E, Behnke J, and Behnke J F, Diffuse barrier discharges in nitrogen with small admixtures of oxygen: discharge mechanism and transition to the filamentary regime, (2005) *J Phys D Appl Phys* **38** 2187-2197
- [44] Kozlov K V, Brandenburg R, Wagner H E, Morozov A M, and Michel P, Investigation of the filamentary and diffuse mode of barrier discharges in N₂/O₂ mixtures at atmospheric pressure by cross-correlation spectroscopy, (2005) *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** 518-529
- [45] Gherardi N, Naudé N, Es-sebbar E, Enache I, Caquineau H, and Massines F, Transition from Atmospheric Pressure Townsend Discharge (APTD) to filamentary discharge in N₂/O₂-containing mixtures: *Proc. 9th Int. Symp. on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry Hakone IX (Padova - Italy, 2006)*
- [46] Kossyi I A, Kostinsky A Y, Matveyev A A, and Silakov V P, Kinetic scheme of the non-equilibrium discharge in nitrogen-oxygen mixtures, (1992) *Plasma Sources Sci T* **1** 207-220
- [47] Popov N A, Associative ionization reactions involving excited atoms in nitrogen plasma, (2009) *Plasma Phys Rep* **35** 436-449
- [48] Popov N A, Dissociation of nitrogen in a pulse-periodic dielectric barrier discharge at atmospheric pressure, (2013) *Plasma Phys Rep* **39** 420-424
- [49] Es-Sebbar E-t, "Étude électrique et analyse par fluorescence induite par laser des décharges de Townsend à la pression atmosphérique dans N₂, N₂/N₂O et N₂/O₂," Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, 2007.
- [50] Golubovskii Y B, Maiorov V A, Behnke J, and Behnke J F, Influence of interaction between charged particles and dielectric surface over a homogeneous barrier discharge in nitrogen, (2002) *J Phys D Appl Phys* **35** 751-761
- [51] Osawa N and Yoshioka Y, Generation of Low-Frequency Homogeneous Dielectric Barrier Discharge at Atmospheric Pressure, (2012) *IEEE Trans. Plasma Sci.* **40** 2-8

- [52] Gherardi N, "Décharges à Barrières Diélectriques homogènes : Principe et Applications au dépôt de couches minces," Habilitation à Diriger les Recherches, Université Paul Sabatier, 2012.
- [53] Naudé N, Cambronne J P, Gherardi N, and Massines F, Electrical model and analysis of the transition from an atmospheric pressure Townsend discharge to a filamentary discharge, (2005) *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** 530-538
- [54] Bonnin X, "Alimentation électrique des dispositifs de décharge à barrière diélectrique," Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2014.
- [55] Naudé N, "Etude électrique de la physique d'une décharge de Townsend à la pression atmosphérique et de son interaction avec un générateur : modèle et expérience," Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, 2005.
- [56] Enache I, Naude N, Cambronne J P, Gherardi N, and Massines F, Electrical model of the atmospheric pressure glow discharge (APGD) in helium, (2006) *Eur Phys J-Appl Phys* **33** 15-21
- [57] Taichiro T, Akihiko I, Jun-ichi N, and Masaaki T, Electrical Circuit Analysis of Coplanar Plasma Display Panels Using a Simple Discharge Model, (2001) *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** 4205
- [58] Levasseur O, Stafford L, Gherardi N, Naudé N, Beche E, Esvan J, Blanchet P, Riedl B, and Sarkissian A, Role of substrate outgassing on the formation dynamics of either hydrophilic or hydrophobic wood surfaces in atmospheric-pressure, organosilicon plasmas, (2013) *Surf. Coat. Technol.* **234** 42-47
- [59] Levasseur O, Kumar Gangwar R, Profili J, Naudé N, Gherardi N, and Stafford L, Influence of substrate outgassing on the plasma properties during wood treatment in He dielectric barrier discharges at atmospheric pressure, (2016) *Plasma Process. Polym.* 201600172
- [60] Levasseur O, Profili J, Gangwar R K, Naudé N, Clergereaux R, Gherardi N, and Stafford L, Experimental and modelling study of organization phenomena in dielectric barrier discharges with structurally inhomogeneous wood substrates, (2014) *Plasma Sources Sci T* **23** 054006
- [61] Bonnin X, Piquet H, Naude N, Bouzidi M C, Gherardi N, and Blaquiere J M, Design of a current converter to maximize the power into homogeneous dielectric barrier discharge (DBD) devices, (2013) *Eur Phys J-Appl Phys* **64**
- [62] Claassen W A P, Valkenburg W G J N, Willemsen M F C, and Vanderwijgert W M, Influence of Deposition Temperature, Gas-Pressure, Gas-Phase Composition, and Rf Frequency on Composition and Mechanical-Stress of Plasma Silicon-Nitride Layers, (1985) *J Electrochem Soc* **132** 893-898
- [63] Fourmond E, "Développement de techniques de dépôt plasma et photo assistées pour la réalisation de couches antireflets passivantes en SiNx:H sur silicium multicristallin pour applications photovoltaïques," Thèse INSA de Lyon, 2002.
- [64] Gherardi N, Croquesel E, and Massines F, Glow Dielectric Barrier Discharge for nitrogenous functions grafting on polymer surfaces: *Proc. 16th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC) (Taormina - Italy, 2003)*
- [65] Massines F, Naudé N, Jahan D, and Madec A, "Procédé et dispositif de production d'une décharge homogène sur substrats non isolants," France Patent FR-07 59201, WO2008FR51997 20081105, WO09068784, 2007.
- [66] Lecouvreur P, "Etude des propriétés antireflectives et passivantes de couches de SiNx :Hy élaborées par plasma à pression atmosphérique pour application photovoltaïque," Thèse de doctorat, Université Perpignan Via Domitia, 2011.

- [67] Pouliquen S, "Etude d'une nouvelle décharge à barrière diélectrique homogène en mélange Ar/NH₃/SiH₄ à la pression atmosphérique pour le dépôt en continu de SiN_x:H sur cellule photovoltaïque silicium," Thèse de doctorat, Université Perpignan Via Domitia, 2010.
- [68] Profili J, "Dépôt de couches minces nanocomposites par nébulisation d'une suspension colloïdale dans une décharge de Townsend à la pression atmosphérique," Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier - Université de Montréal, 2016.
- [69] Liu S H and Neiger M, Electrical modelling of homogeneous dielectric barrier discharges under an arbitrary excitation voltage, (2003) *J Phys D Appl Phys* **36** 3144-3150
- [70] Naudé N, Gherardi N, Es-sebbar E, Cambronne J-P, and Massines F, Electrical model of an Atmospheric Pressure Townsend-like Discharge (APTD) : application to the determination of the gas temperature *Proc. 9th High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry Symposium (Padova, Italy, August 23 - 27 2004)*
- [71] Callegari T, Bernecker B, and Boeuf J P, Pattern formation and dynamics of plasma filaments in dielectric barrier discharges, (2014) *Plasma Sources Sci T* **23** 054003
- [72] Belinger A, Naude N, and Gherardi N, Adding of Nitrogen in Helium DBD: Consequences on the Self-Organization of the Discharge, (2014) *IEEE T Plasma Sci* **42** 2816-2817
- [73] Watanabe Y, Formation and behaviour of nano/micro-particles in low pressure plasmas, (2006) *J Phys D Appl Phys* **39** R329-R361
- [74] Boufendi L, Gaudin J, Huet S, Viera G, and Dudemaine M, Detection of particles of less than 5 nm in diameter formed in an argon-silane capacitively coupled radio-frequency discharge, (2001) *Appl Phys Lett* **79** 4301-4303
- [75] Naudé N, Okazaki S, Gherardi N, and Massines F, About the role of wire mesh electrodes to get an homogeneous dielectric barrier discharge in air at atmospheric pressure: *Proc. 18th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC-18) (Kyoto, Japan, 26-31 August 2007)*
- [76] Bogaczyk M, Wild R, Stollenwerk L, and Wagner H E, Surface charge accumulation and discharge development in diffuse and filamentary barrier discharges operating in He, N₂ and mixtures, (2012) *J Phys D Appl Phys* **45** 465202
- [77] Stollenwerk L, Laven J G, and Purwins H G, Spatially resolved surface-charge measurement in a planar dielectric-barrier discharge system, (2007) **98** 255001
- [78] Bernecker B, "Formation de structures et phénomènes d'auto-organisation dans les décharges à barrière diélectrique," Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, 2010.