

Titre: Etude des décharges luminescentes à la pression atmosphérique
Title: par le contrôle de la résistivité des électrodes

Auteur: Etienne Monette
Author:

Date: 1998

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Monette, E. (1998). Etude des décharges luminescentes à la pression atmosphérique par le contrôle de la résistivité des électrodes [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie.
Citation: <https://publications.polymtl.ca/6854/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/6854/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Michael R. Wertheimer
Advisors:

Programme: Non spécifié
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉTUDE DES DÉCHARGES LUMINESCENTES
À LA PRESSION ATMOSPHÉRIQUE PAR LE CONTRÔLE
DE LA RÉSISTIVITÉ DES ÉLECTRODES

ÉTIENNE MONETTE
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE ET DES MATÉRIAUX
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE PHYSIQUE)

JUIN 1998



National Library
of Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions et
services bibliographiques

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-37451-3

Canadä

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

ÉTUDE DES DÉCHARGES LUMINESCENTES
À LA PRESSION ATMOSPHÉRIQUE PAR LE CONTRÔLE
DE LA RÉSISTIVITÉ DES ÉLECTRODES

présenté par : MONETTE Étienne

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées
a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. MARTINU Ludvik, Ph.D., président

M. WERTHEIMER Michael, D.Sc.A., membre et directeur de recherche

M. BARTNIKAS Raymond, Ph.D., membre et codirecteur de recherche

M. CZEREMUSZKIN Gregory, Ph.D., membre

À Jany
et à nos enfants
Mylia
Jade
Émerik

Remerciements

Un grand merci à Michael Wertheimer, qui m'a guidé et soutenu tout au long de ma maîtrise. Merci aussi pour la confiance que tu m'as accordée.

Merci à Raymond Bartnikas pour tous les bons conseils prodigués ainsi que pour toutes les discussions scientifiques très fructueuses. Cela a été un honneur de travailler avec un chercheur d'une aussi grande renommée.

Merci à Gregory pour avoir toujours été disponible pour discuter.

Merci à Jolanta pour les spectres XPS.

Merci à Ludvik, le meilleur président de réunion du Grand Montréal!

Merci à toute l'équipe de la chaire industrielle en procédés plasma à basse pression. Puisse ma recherche ajouter un «et à la pression atmosphérique» au nom de la chaire, à laquelle je souhaite une longue et prospère vie.

Résumé

Le domaine des plasmas est en constante évolution. Les plasmas sont utilisés dans plusieurs domaines industriels, que ce soit en micro-électronique ou pour l'emballage alimentaire. Les plasmas couvrent trois applications: la gravure, le dépôt de couches minces et le traitement de surface. Les plasmas de type luminescent sont ceux qui permettent la meilleure uniformité et la meilleure homogénéité, mais ce type de plasma est obtenu à basse pression, ce qui engendre des coûts élevés pour des équipements à vide. En ce moment, il y a un intérêt croissant pour les plasmas luminescents à la pression atmosphérique, mieux connus sous l'acronyme anglais APGD (*Atmospheric Pressure Glow Discharge*). L'obtention d'un APGD permettrait de réduire les coûts reliés à l'utilisation de plasmas en milieu industriel.

L'APGD dans l'hélium est étudié depuis une dizaine d'années. La gravure, le dépôt de couches minces de HMDSO et la réduction du cuivre ont déjà été réalisés par cette technique. L'hélium est utilisé comme un gaz de transport d'espèces actives, ces espèces étant diluées à environ 1% dans l'hélium. Toutefois, le coût très élevé de l'hélium est un obstacle de taille à l'application industrielle de cette technique, d'autant plus qu'il faut utiliser un débit élevé d'hélium pour transporter les espèces actives. Le coût élevé de l'équipement à vide est remplacé par le coût tout aussi élevé de l'hélium. Nous cherchons donc le moyen d'obtenir un APGD qui diminue sensiblement les coûts reliés à l'utilisation de plasmas en milieu industriel.

Il y a certaines études dans ce laboratoire qui font le lien entre la résistivité des électrodes et l'obtention d'un APGD dans certains gaz, notamment l'air et l'azote. Nous cherchons donc à obtenir des électrodes durables, qui résistent bien au plasma. Nous devons également pouvoir contrôler la résistivité de surface de ces électrodes. Nous avons choisi d'utiliser des électrodes d'acier revêtues d'une couche de céramique déposée par projection par un plasma thermique. Nous avons utilisé différents mélanges de céramiques: $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\%_{\text{w}} \text{TiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\%_{\text{w}} \text{TiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 + 50\%_{\text{w}} \text{TiO}_2$, TiO_2 pur et

Cr_2O_3 pur. Ces différents revêtements donnent des électrodes dont la résistivité de surface varie entre 10^{-5} et $10^9 \Omega$, selon le revêtement utilisé, le plus isolant étant celui d' $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\%_{\text{w}} \text{TiO}_2$ et le plus conducteur celui de TiO_2 pur. La forte conductivité du TiO_2 pur est due à une déficience en oxygène puisque la projection par plasma thermique se fait sous vide. Le revêtement n'est donc pas stœchiométrique. Nous avons étudié l'effet de la résistivité de surface des électrodes en utilisant ces différents revêtements, dans un premier temps sur un plasma d'hélium, puis sur un plasma d'azote.

Le montage expérimental utilisé se distingue principalement par son système de détection double. Il est constitué d'un système de détection électrique de la forme d'onde en tension appliquée aux électrodes couplé avec un système de détection optique de la lumière émise par le plasma. Cette double détection permet d'aller chercher une information complémentaire sur la décharge, ce qui en permet une meilleure caractérisation. L'étalonnage du système est réalisé à l'aide d'un plasma d'hélium, la littérature étant abondante sur ce plasma.

L'étude de l'APGD dans l'hélium donne des résultats qui questionnent l'appellation de ce type de décharge. En effet, la décharge dans l'hélium contrôlée par une barrière diélectrique, appelée APGD dans l'hélium dans la littérature, s'apparente plus à une décharge de type étincelle (*spark type discharge*) qu'à une décharge luminescente. L'APGD dans l'hélium tel que décrit dans la littérature ne présente pas une décharge soutenue sur tout un demi-cycle de la tension appliquée, tel que c'est le cas pour une décharge luminescente. Toutefois, la décharge n'est pas localisée, comme dans le cas d'une décharge étincelle typique. Ces données expérimentales remettent en question l'appellation APGD dans l'hélium.

Le contrôle de la résistivité des électrodes, pour une décharge dans l'hélium à la pression atmosphérique, donne des résultats très intéressants. En effet, la décharge est amorcée par une étincelle, puis, contrairement à ce qui ce passe pour une décharge

contrôlée par une barrière diélectrique, la décharge est soutenue sur le reste du demi-cycle de la tension appliquée. L'appellation APGD a alors plus de sens. Comme la durée du plasma est étendue à un demi-cycle complet, l'efficacité du plasma est accrue. Ceci permettrait une réduction de l'hélium nécessaire pour réaliser l'application plasma, ce qui pourrait réduire les coûts d'utilisation d'un APGD dans l'hélium.

L'étude de l'effet de la résistivité de surface des électrodes sur un plasma d'azote a permis la découverte d'un régime de décharge luminescente à la pression atmosphérique, pour une décharge dans l'azote contrôlée par une barrière diélectrique. Cette décharge luminescente est réalisée lorsqu'un seuil de pureté de l'azote est atteint. Sous ce seuil, nous obtenons une décharge couronne. Nous avons étudié la tolérance de la décharge aux impuretés pour deux gaz, soit l'oxygène et l'hydrogène. Ces deux gaz sont choisis puisqu'ils sont les principales impuretés présentes lors du traitement de surface de polymères, ce qui est l'application la plus prometteuse pour un APGD dans l'azote. La tolérance à l'oxygène est de 500 ppm alors que celle pour l'hydrogène est de 2 500 ppm.

L'obtention d'un APGD dans l'azote est une découverte de premier plan lorsqu'il est question d'applications industrielles. En ce moment, le traitement couronne dans l'air est utilisé pour le traitement de surface de polymères. Ce traitement présente l'avantage d'être peu coûteux, mais il présente des lacunes du côté de l'homogénéité du traitement. Notre technique, l'APGD dans l'azote, a un potentiel de traitement très homogène, tout en utilisant un gaz abondant et peu coûteux. De plus, elle présente la possibilité d'être facilement adaptable aux appareils utilisés actuellement pour le traitement couronne dans l'air.

La décharge luminescente à la pression atmosphérique est une voie très prometteuse dans la direction de la réduction du coût d'utilisation des techniques plasmas en milieu industriel. Idéalement, il faudrait réaliser une décharge luminescente

dans l'air à la pression atmosphérique. Nous croyons que l'obtention d'une telle décharge dans l'azote est un pas dans la bonne direction.

Abstract

Constant evolution is a reality in the field of plasmas. Plasmas are used in many industries like microelectronics and food packaging, for example. Mainly, there are three applications for plasmas: etching, thin coating deposition and surface treatment. Glow discharge plasmas are those with best uniformity and homogeneity, but glow discharges are obtained at low pressure, which requires costly equipment. This is why APGD (Atmospheric Pressure Glow Discharge) is so attractive, for it could greatly help to reduce costs related to the use of plasmas in industry.

APGD in helium has been studied for about ten years. Etching, HMDSO deposition and copper reduction have been achieved by this technique, helium being used as the transport gas for active species. Those species are diluted in a proportion of about 1% in helium, but the high cost of He is a problem in integrating this technique in industrial processing, particularly since a high flow rate is required. The high cost of apparatus related to low pressure is then simply replaced by high running costs related to the use of helium. We are therefore searching for APGD at the low cost required for industrial applications.

Certain studies in this laboratory have pinpointed a relationship between APGD in gases like air or nitrogen and the electrical surface resistivity of electrodes. We have therefore studied plasma-resistant, stable electrodes with controlled resistivity, and have chosen steel electrodes with a plasma-spray coated ceramic layer, comprising several ceramic mixtures: $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\%\text{w}$ TiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\%\text{w}$ TiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3 + 50\%\text{w}$ TiO_2 , pure TiO_2 and pure Cr_2O_3 . We have measured surface resistivity values varying from 10^{-5} to $10^9 \Omega$. The most insulating coating is $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\%\text{w}$ and the most conductive is pure TiO_2 , where the high conductivity of the latter is attributed to oxygen deficiency, caused by plasma-spray coating under vacuum: the coatings are not stoichiometric. We studied the effect of surface resistivity on the plasma using these coatings, first on an helium plasma and then on a nitrogen plasma.

chose these gases because they are the most important ones in the plasma treatment of polymeric surfaces, which would be the principal industrial application for APGD in nitrogen. The impurity thresholds we found are 500 ppm for oxygen and 2 500 ppm for hydrogen.

APGD in nitrogen is an important topic for industrial applications: presently, corona discharges in air are used for polymeric surfaces treatment. Corona treatment is inexpensive, but it has the drawback of being inhomogeneous. Our technique, APGD in nitrogen, has good homogeneity potential, and it uses a cheap and abundant gas. Moreover, it appears feasible to adapt this technique to already existing corona treatment apparatus, with at most only minor modifications.

Atmospheric pressure glow discharge may well be a way to reduce the costs related to scaling up plasma techniques to industrial levels. APGD in air would be the ultimate goal, but we believe that APGD in nitrogen is a step in the right direction.

TABLE DES MATIÈRES

Remerciements	v
Résumé	vi
Abstract.....	x
Table des matières	xiii
Liste des tableaux.....	xvii
Liste des figures.....	xviii
Liste des sigles et abréviations.....	xxi
Liste des annexes.....	xxii
Chapitre I: Introduction.....	1
1.1 Intérêt pour les décharges à pression atmosphérique	1
1.2 Généralités sur les plasmas	1
1.2.1 Dépôt de couches minces	2
1.2.2 Gravure par plasma	2
1.2.3 Modification de surfaces	3
1.3 Différents types de décharges dans les plasmas	3
1.3.1 Décharge luminescente	3
1.3.2 Décharge couronne	4
1.3.3 Arc électrique ou étincelle.....	4
1.3.4 Décharge luminescente à la pression atmosphérique.....	5
1.4 Portée cette recherche	6
Chapitre II: Montage expérimental et étalonnage	8
2.1 Description du montage expérimental	8
2.1.1 Chambre à vide	8
2.1.2 Configuration des électrodes	9
2.1.3 Système de détection.....	10

2.1.4 Système d'acquisition de données.....	11
2.2 Fonctionnement du photomultiplicateur.....	11
2.2.1 Conséquences de la lecture en tension	12
2.2.2 Exemples de signaux donnés par le photomultiplicateur	14
2.3 Comparaison avec les résultats disponibles dans la littérature	15
2.3.1 Décharge étincelle.....	15
2.3.2 Décharge pseudoluminescente	17
2.3.3 Décharge mixte	18
2.3.4 Décharge couronne	20
2.3.5 Avantages reliés à la double détection	21
Chapitre III: Revêtements d'électrodes à résistivité contrôlée.....	23
3.1 Méthode des quatre pointes.....	23
3.2 Tungstène dans l'alumine	24
3.3 Diverses céramiques et plages de résistivité électrique	25
Chapitre IV: Résultats dans l'hélium	27
4.1 Rappel sur les données de la littérature	27
4.2 Décharge dans l'hélium à la pression atmosphérique, contrôlée par une barrière diélectrique.....	28
4.2.1 Électrode en acier inoxydable avec diélectrique Pyrex.....	29
4.2.2 Mise en évidence de la composante luminescente.....	31
4.2.3 Électrode revêtue d' $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\%_{\text{w}} \text{TiO}_2$ avec diélectrique Pyrex	34
4.2.4 Électrode revêtue d' $\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\%_{\text{w}} \text{TiO}_2$ avec diélectrique Pyrex	35
4.2.5 Électrode revêtue d' $\text{Al}_2\text{O}_3 + 50\%_{\text{w}} \text{TiO}_2$ avec diélectrique Pyrex	36
4.2.6 Comparaison avec un signal de type étincelle.....	37
4.2.7 Discussion: décharge dans l'hélium contrôlée par une barrière diélectrique...38	38
4.3 Électrodes à résistivité de surface contrôlée	40
4.3.1 Électrodes revêtues d' $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\%_{\text{w}} \text{TiO}_2$	40
4.3.2 Électrodes revêtues d' $\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\%_{\text{w}} \text{TiO}_2$	41
4.3.3 Électrodes revêtues d' $\text{Al}_2\text{O}_3 + 50\%_{\text{w}} \text{TiO}_2$	43

4.3.4 Discussion: électrodes à résistivité de surface contrôlée	44
Chapitre V: Résultats dans l'azote.....	46
5.1 Effet de la résistivité de surface des électrodes.....	46
5.1.1 Électrodes en acier inoxydable	46
5.1.2 Électrodes revêtues d' $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\%_{\text{w}} \text{TiO}_2$	47
5.1.3 Électrodes revêtues d' $\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\%_{\text{w}} \text{TiO}_2$	48
5.1.4 Électrodes en acier inoxydable avec diélectrique	50
5.1.5 Discussion: effet de la résistivité de surface des électrodes.....	52
5.2 Paramètre expérimental de stabilité de la décharge.....	52
5.3 Évolution de la décharge en fonction du temps	53
5.3.1 Débit de 1 slm.....	54
5.3.2 Débit de 10 slm.....	56
5.4 Tolérance de la décharge aux impuretés	59
5.4.1 Tolérance à l'oxygène.....	59
5.4.2 Tolérance à l'hydrogène	63
5.4.3 Discussion: tolérance aux impuretés et déphasage des signaux	64
5.5 Résultats préliminaires sur le traitement de surfaces polymériques.....	68
5.5.1 Méthodologie du traitement de surface.....	68
5.5.2 Résultats du traitement de surface	69
Chapitre VI: Potentiel d'applications industrielles et considérations futures.....	70
6.1 Applications industrielles; utilisation de l'hélium	70
6.1.1 Inconvénients reliés au contrôle par une barrière diélectrique.....	70
6.1.2 Avantages reliés au contrôle de la résistivité de surface.....	71
6.2 Applications industrielles; utilisation de l'azote.....	72
6.3 Considérations futures	73
6.3.1 Décharge contrôlée par la résistivité des électrodes	74
6.3.2 Décharge dans l'azote.....	75
6.3.3 Modèle théorique	75

Chapitre VII: Conclusion	77
7.1 Double détection.....	77
7.2 Revêtements diélectriques à résistivité contrôlée.....	77
7.3 Décharges dans l'hélium à la pression atmosphérique.....	78
7.4 Décharges dans l'azote à la pression atmosphérique	79
7.5 Considérations futures	82
Références	84
Annexe I: contenu de la disquette de données expérimentales.....	87

Liste des tableaux

Tableau 2.1 Caractéristiques des diélectriques utilisés.....	9
Tableau 2.2 Liste des composantes des systèmes de détection et d'acquisition	11
Tableau 3.1 Caractéristiques des revêtements sur les électrodes en acier	26
Tableau 5.1 Résultats pour le traitement de surface	69

Liste des figures

Figure 2.1 Schéma du montage expérimental	8
Figure 2.2 Signal de tension obtenu pour 5 impulsions de courant	12
Figure 2.3 Mise en évidence des impulsions de tension et de leurs décroissances.....	14
Figure 2.4 Référence, décharge étincelle dans l'hélium.....	15
Figure 2.5 Signaux expérimentaux, décharge étincelle dans l'He, 760 Torr, écart de 0,56 mm, électrodes en acier inoxydable. Tension appliquée: 3 kV à 3,6 kHz	16
Figure 2.6 Référence, décharge pseudoluminescente	17
Figure 2.7 Signaux expérimentaux, décharge pseudoluminescente dans l'He, 760 Torr, écart de 0,56 mm, électrodes en acier inoxydable. Tension appliquée: 5 kV à 3,6 kHz.	18
Figure 2.8 Référence, décharge mixte	19
Figure 2.9 Signaux expérimentaux, décharge mixte. Tension: 9 kV à 3,6 kHz.	19
Figure 2.10 Signaux expérimentaux, décharge couronne dans l'air.....	20
Figure 2.11 Onde carrée lumineuse	21
Figure 4.1 Critère d'une impulsion par demi-cycle (équipe japonaise) [11].....	28
Figure 4.2 Critère d'une impulsion par demi-cycle (équipe française) tiré de l'article préliminaire à [10]. Le courant électrique est représenté par les pics, la tension par la sinusoïde.	28
Figure 4.3 Forme d'onde électrique et signal lumineux, He, fréquence 10 kHz, écart 2 mm, électrodes en acier inoxydable, diélectrique Pyrex	29
Figure 4.4 Mise en évidence de la luminescence, signal brut.....	32
Figure 4.5 Mise en évidence de la luminescence, moyenne arithmétique sur 1000 passages	33
Figure 4.6 Forme d'onde électrique et signal lumineux, He, fréquence 14 kHz, écart 1 mm, électrode revêtue d' $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\%_{\text{w}} \text{TiO}_2$, diélectrique Pyrex.....	34

Figure 4.7 Forme d'onde électrique et signal lumineux, He, fréquence 14 kHz, écart 1 mm, électrode revêtue d' $\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\%_{\text{w}} \text{TiO}_2$, diélectrique Pyrex.....	35
Figure 4.8 Forme d'onde électrique et signal lumineux, He, fréquence 14 kHz, écart 1 mm, électrode revêtue d' $\text{Al}_2\text{O}_3 + 50\%_{\text{w}} \text{TiO}_2$, diélectrique Pyrex.....	36
Figure 4.9 Forme d'onde électrique et signal lumineux, He, fréquence 14 kHz, écart 1 mm, deux électrodes revêtues de Cr_2O_3	37
Figure 4.10 Forme d'onde électrique et signal lumineux, He, fréquence 14 kHz, écart 1 mm, deux électrodes revêtues d' $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\%_{\text{w}} \text{TiO}_2$, champ électrique appliqué $6 \cdot 10^3 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$	41
Figure 4.11 Forme d'onde électrique et signal lumineux, He, fréquence 14 kHz, écart 1 mm, deux électrodes revêtues d' $\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\%_{\text{w}} \text{TiO}_2$, champ électrique appliqué $6 \cdot 10^3 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$	42
Figure 4.12 Forme d'onde électrique et signal lumineux, He, fréquence 14 kHz, écart 1 mm, deux électrodes revêtues d' $\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\%_{\text{w}} \text{TiO}_2$, champ électrique appliqué $15 \cdot 10^3 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$	43
Figure 4.13 Forme d'onde électrique et signal lumineux, He, fréquence 14 kHz, écart 1 mm, deux électrodes revêtues d' $\text{Al}_2\text{O}_3 + 50\%_{\text{w}} \text{TiO}_2$	44
Figure 5.1 Forme d'onde électrique et signal lumineux, N_2 , fréquence 3,5 kHz, écart 0,4 mm, électrodes en acier inoxydable.....	47
Figure 5.2 Forme d'onde électrique et signal lumineux, N_2 , fréquence 3,5 kHz, écart 0,4 mm, électrodes revêtues d' $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\%_{\text{w}} \text{TiO}_2$	48
Figure 5.3 Forme d'onde électrique et signal lumineux, N_2 , fréquence 3,5 kHz, écart 0,4 mm, électrodes revêtues d' $\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\%_{\text{w}} \text{TiO}_2$	49
Figure 5.4 Forme d'onde électrique et signal lumineux, N_2 , fréquence 3,5 kHz, écart 0,4 mm, électrodes en acier inoxydable avec un diélectrique (plaque de verre 1,5 mm d'épaisseur) sur l'électrode inférieure.....	50

Liste des sigles et abréviations

%vol	Pourcentage volumique
%w	Pourcentage en poids
APGD	Atmospheric Pressure Glow Discharge
HMDSO	Hexaméthyldisiloxane
PE	Polyéthylène
PET	Polyéthylène Térephthalate
PM	Signal provenant du photomultiplicateur
sccm	Centimètre cubique standard par minute (unité de débit)
SE	Signal représentant la forme d'onde électrique
slm	Litre standard par minute (unité de débit)

Chapitre I: Introduction

1.1 Intérêt pour les décharges à pression atmosphérique

De nos jours, bien des domaines hautement technologiques connaissent un essor fulgurant. Nous pouvons penser à la micro-électronique ou aux réseaux téléphoniques sans fil. Le domaine des plasmas ne fait pas exception à la règle. Les procédés plasma s'imposent de plus en plus dans plusieurs domaines variés, dont les industries micro-électronique, pharmaceutique et de l'emballage alimentaire, par exemple. Dans la plupart des cas, il s'agit de procédés à basse pression, qui sont accompagnés par des coûts élevés d'équipements à vide. Ce coût élevé de l'équipement est un obstacle de taille à l'implantation de procédés plasmas à basse pression en milieu industriel. Nous sommes donc à la recherche de solutions de rechange, à coût moindre; les plasmas à la pression atmosphérique font partie de ces solutions potentielles.

1.2 Généralités sur les plasmas

Il convient ici de donner quelques précisions sur la nature des plasmas. Nous entendons par plasma tout gaz ionisé, globalement neutre électriquement. Il existe deux grandes catégories de plasmas: les plasmas «chauds» et les plasmas «froids».

Dans le cas des plasmas chauds, le gaz est presque complètement ionisé, le soleil étant un bon exemple. Les températures électronique et ionique sont semblables. Ce type de plasma ne nous intéresse pas, surtout parce que les conditions expérimentales pour l'atteindre sont difficiles à réaliser et parce qu'il entraînerait une rapide dégradation des matériaux que nous voulons traiter.

Dans le cas des plasmas froids, le gaz est partiellement ionisé, le gaz contenu à l'intérieur d'un tube fluorescent en étant un exemple. La température électronique est alors beaucoup plus élevée que celle des ions, cette dernière restant près de la température ambiante. Le gaz contient des espèces neutres, des ions, des électrons et des

radicaux libres. Il s'agit donc d'un réservoir possédant un énorme potentiel de réactions chimiques. Les plasmas froids sont utilisés dans trois catégories d'applications: le dépôt de couches minces, la gravure et la modification de surfaces.

1.2.1 Dépôt de couches minces

Une couche mince est d'une épaisseur allant typiquement de quelques nm à quelques μm . Le domaine d'application des couches minces est vaste, allant des revêtements optiques aux barrières de diffusion pour l'emballage alimentaire. Une des méthodes privilégiées pour le dépôt de couches minces est l'utilisation de plasma à basse pression, bien qu'il en existe d'autres comme l'évaporation et la pulvérisation. Lors du dépôt, le substrat est exposé à un plasma d'un gaz contenant les précurseurs du matériau à déposer. Le plasma agissant comme réservoir de réactions chimiques, il est possible, en combinant différents gaz, de déposer une multitude de matériaux. Il est également possible d'induire une réaction de polymérisation dans la phase gazeuse avant de déposer le polymère sur le substrat. Les plasmas à basse pression présentent plusieurs avantages comme la reproductibilité, l'adaptabilité à plusieurs matériaux et un excellent contrôle de l'épaisseur et de la qualité du film déposé.

1.2.2 Gravure par plasma

La gravure est à l'opposé du dépôt. Cette fois-ci, les plasmas sont utilisés pour enlever des couches d'un matériau. Le matériau exposé au plasma réagit avec celui-ci pour donner un produit volatil qui est ensuite évacué en dehors de la chambre à vide. Ce procédé est surtout utilisé dans l'industrie micro-électronique, comme dans le cas de la gravure de la photorésine. La gravure par plasma va graduellement remplacer la gravure en milieu liquide, surtout par des acides, parce qu'elle présente des avantages énormes sur celle-ci. Elle est très sélective, elle permet de creuser des tranchées profondes et quasi verticales dans le matériau et elle est beaucoup moins polluante et hasardeuse.

1.2.3 Modification de surfaces

Actuellement, la physique et la chimie des surfaces sont des domaines de grand intérêt scientifique et technologique. De plus en plus, il devient intéressant de modifier uniquement la surface d'un matériau, sans affecter les propriétés volumiques. Rendre la surface d'un polymère plus adhérente pour permettre de la peindre est un sujet très important pour l'industrie automobile, par exemple. Les plasmas sont très utilisés pour le traitement de surface. Il s'agit ici de greffer des groupements réactifs sur la surface, qui formeront le lien entre le substrat et le matériau déposé.

1.3 Différents types de décharges dans les plasmas

Les plasmas froids sont normalement générés par l'ionisation d'un gaz dans une décharge capacitive ou inductive. Dans le cas de la décharge capacitive, le gaz est ionisé entre deux électrodes. Pour la décharge inductive, un solénoïde autour de la chambre à vide est l'élément exciteur. Nous sommes intéressés ici par les décharges «capacitives», dont il existe plusieurs types, selon la pression et la distance entre les électrodes. À basse pression, nous obtenons une décharge luminescente. À la pression atmosphérique, il est possible d'obtenir soit une décharge de type couronne ou une décharge de type étincelle (ou arc électrique). Récemment, un nouveau type de décharge a été découvert: la décharge luminescente à la pression atmosphérique [1,2]. Nous allons maintenant nous pencher sur ces quatre types de décharges.

1.3.1 Décharge luminescente

À basse pression, le gaz est ionisé uniformément entre les deux électrodes. Ceci permet un traitement homogène, reproductible et facilement contrôlable d'une surface placée sur une des électrodes. Les décharges luminescentes à basse pression sont utilisées pour les trois applications des plasmas déjà mentionnées, soit le dépôt, la gravure et le traitement de surfaces. Néanmoins, ces avantages ont un coût. En effet, les systèmes à vide nécessaires pour maintenir une basse pression sont très dispendieux. Il faut un système possédant des pompes (mécaniques, turbomoléculaires) et une chambre étanche au vide. Ces coûts sont souvent des obstacles trop grands pour développer un

procédé plasma à basse pression sur une échelle industrielle. Par contre, il existe plusieurs domaines où les procédés plasmas à basse pression sont bien implantés et où leurs avantages sont plus grands que les coûts associés à l'équipement.

1.3.2 Décharge couronne

À la pression atmosphérique, l'ajout d'un diélectrique, comme le verre, sur au moins une des électrodes permet d'obtenir une décharge de type couronne [3]. Ce type de décharge est utilisé uniquement dans le cas de traitement de surfaces. Il s'agit d'une décharge constituée d'un très grand nombre de micro-filaments, qui se répartissent au hasard entre les électrodes. L'homogénéité du traitement est alors évidemment moins bonne que dans le cas d'une décharge luminescente. Chaque point d'impact d'un micro-filament (diamètre typique de 100 µm) sur la surface est un lieu où le traitement chimique a lieu. Avec le temps, une fraction croissante de la surface aura été traitée, mais de manière plus ou moins uniforme. Néanmoins, le traitement par décharge couronne dans l'air est largement utilisé dans l'industrie pour améliorer l'adhérence d'un film polymérique. Le coût relativement peu élevé de l'équipement de traitement couronne est son principal avantage, qui permet son acceptation en milieu industriel malgré la pauvre uniformité de la méthode et la durée limitée de l'efficacité après arrêt de la décharge (typiquement jours à semaines).

1.3.3 Arc électrique ou étincelle

Entre deux surfaces conductrices sous haute tension, toujours à la pression atmosphérique, nous obtenons une décharge de type arc électrique ou encore étincelle. Lors de la durée de l'étincelle, nous avons plutôt un plasma chaud que froid. Ce type de décharge est notamment utilisé pour le dépôt par projection thermique par plasma. Il est de moindre intérêt dans le cadre de cette recherche, où nous nous intéressons à des substrats polymériques très sensibles aux températures élevées.

1.3.4 Décharge luminescente à la pression atmosphérique

Récemment, un autre type de décharge a été répertorié. Il s'agit de la décharge luminescente à la pression atmosphérique dans l'hélium. L'équipe japonaise de Kanazawa [4] réclame cette découverte, bien qu'il soit ici nécessaire de remettre le mérite de cette découverte au Dr Raymond Bartnikas, vers la fin des années soixante [1]. La littérature est abondante à ce sujet [5-9], qui est déjà traité depuis plus d'une dizaine d'année, entre autres par une équipe française [10]. Certains auteurs, dont des Japonais [11,12], prétendent l'apparition d'une décharge luminescente à la pression atmosphérique dans d'autres gaz que l'hélium, comme dans l'argon, l'azote, l'air ou l'oxygène [13-15]. Néanmoins, ces recherches n'ont pas encore débouché sur quelque application industrielle que ce soit. Nous donnerons ici seulement les points importants à retenir sur le sujet.

Ce type de décharge possède certaines caractéristiques de la décharge luminescente à basse pression, comme la présence d'une seule impulsion de courant électrique entre les électrodes par demi-cycle de tension appliquée. Il est à noter que cela constitue le **seul critère utilisé** (critère de l'impulsion électrique) par l'équipe de Kanazawa [2,4,11] pour affirmer qu'il s'agit d'une décharge luminescente. Dans la littérature japonaise [2,4-8], trois conditions sont données pour obtenir une décharge luminescente à la pression atmosphérique:

- utiliser l'hélium comme gaz porteur,
- travailler à une fréquence plus élevée que 1 kHz,
- utiliser une barrière diélectrique sur au moins une des électrodes.

De plus, l'écart entre les électrodes est limité à quelques cm. L'hélium est utilisé comme un gaz porteur, dans lequel il faut diluer les espèces actives désirées à une concentration d'environ 1%_{vol}. Le traitement de surfaces polymériques [10], le dépôt de couches minces [5-7] et la gravure [8] sont possibles par cette technique. Néanmoins, cette décharge doit être réalisée dans l'hélium, ce qui représente un désavantage très net sur le coût d'opération. En effet, l'hélium est un gaz très coûteux et la technique utilisée par les

Japonais nécessite l'utilisation de grands débits de gaz, de l'ordre de 10 slm (10 000 sccm). De plus, la chambre dans laquelle se fait la décharge doit être d'autant meilleure qualité qu'une chambre à vide primaire, pour assurer une bonne qualité de l'hélium ainsi que des gaz dilués transportés à la décharge. Tous ces inconvénients rendent la décharge luminescente à la pression atmosphérique dans l'hélium peu attrayante du point de vue de l'application industrielle. Néanmoins, la compagnie japonaise «E.C. Chemical Co. Ltd» de Hirakata City offre un appareil pour le traitement en continu de feuilles de plastique [17]. Il est souvent plus avantageux de travailler à basse pression, le coût de l'équipement à basse pression compensant le coût d'utilisation de la décharge dans l'hélium.

1.4 Portée cette recherche

Cette recherche ne se veut aucunement d'une approche théorique sur le problème. Il s'agit essentiellement d'une approche empirique, basée sur les résultats expérimentaux obtenus. De plus, notre but premier est de démontrer le potentiel supérieur de notre procédé plasma à la pression atmosphérique sur ceux existant actuellement, d'un point de vue d'applications industrielles. Cependant, la modélisation théorique de décharges à barrière diélectrique est une réalité [3] et les résultats de ce mémoire pourraient ultérieurement faire l'objet d'une comparaison avec ces travaux d'Eliasson et Kogelschatz.

La décharge luminescente à la pression atmosphérique dans l'hélium étant insatisfaisante pour l'application industrielle, nous voulons étudier la possibilité d'obtenir, par le contrôle de la résistivité des électrodes, une décharge possédant les mêmes caractéristiques, mais sans être contraints à utiliser de l'hélium.

Pour atteindre ce but, il nous faut un montage expérimental par lequel il sera possible de faire la distinction entre une décharge luminescente, une décharge couronne et une décharge étincelle. Nous allons utiliser une double détection: électrique et optique. La détection électrique nous permettra d'obtenir le critère d'une seule impulsion

électrique par demi-cyle pour distinguer une décharge luminescente d'une décharge couronne ou étincelle. Nous étudierons aussi le signal lumineux émis par la décharge, à l'aide d'un photomultiplicateur. Ceci nous donnera une information complémentaire qui nous permettra de mieux caractériser le régime de décharge obtenu en fonction de la résistivité des électrodes, dans différents gaz.

L'idée derrière cette étude vient d'une recherche effectuée par C. Hudon [17,18], portant sur la dégradation de résines époxy sous l'effet de décharges partielles. Une transition entre le régime couronne et le régime luminescent, à la pression atmosphérique dans l'air et l'azote, a été observée après quelques centaines d'heures de vieillissement des échantillons. Il a été montré que la résistivité de surface des échantillons diminuait dans le temps par un facteur d'environ 10^6 , cet effet étant attribué à l'apparition d'acides organiques, produits par la dégradation de la résine époxy. Nous croyons donc que la résistivité de surface peut être un paramètre déterminant le régime de décharge observé à la pression atmosphérique.

ensuite travailler dans une atmosphère contrôlée. L'entrée de gaz peut se faire directement de la bouteille de gaz comprimé ou à travers un débitmètre MKS allant jusqu'à 10 slm. La source à haute tension peut aller jusqu'à 15 kV et sa plage dynamique se situe entre 3 et 20 kHz. Le signal obtenu est un peu distordu, cette distorsion étant attribuable à l'étage d'amplification entre le générateur haute fréquence et le transformateur.

2.1.2 Configuration des électrodes

Les électrodes sont circulaires, en acier ou en acier inoxydable. L'écart entre les électrodes s'ajuste à l'aide d'un mouvement micrométrique. L'épaisseur des électrodes est de 5 mm. Les électrodes en acier ont des revêtements de céramiques de résistivité contrôlée. Ces revêtements seront discutés plus en détails au chapitre III. Le diamètre des électrodes revêtues est de 25 mm. Une électrode en acier inoxydable de 25 mm de diamètre ainsi qu'une électrode en acier inoxydable de 50 mm de diamètre sont également disponibles. Toutes les électrodes peuvent être fixées indifféremment sur le support sous tension (en haut) ou sur le support à la masse (en bas). Néanmoins, l'électrode de 50 mm est utilisée uniquement à la masse (en bas) puisqu'elle offre une surface de contact plus grande pour y déposer une barrière diélectrique. Les caractéristiques des différentes barrières diélectriques utilisées sont présentées ci-dessous.

Tableau 2.1 Caractéristiques des diélectriques utilisés

Diélectrique	Matériau	Forme	Dimensions (mm)	Epaisseur (mm)
Verre de pétrie	Pyrex	cercle	55 dia	1,5
Plaque	verre borosilicate	carré	75x75	1,5

Le pétrie de Pyrex est utilisé retourné sur l'électrode du bas. Ses rebords couvrent les rebords de l'électrode.

2.1.3 Système de détection

Comme déjà mentionné, notre montage est innovateur (unique parmi toutes les études publiées à ce jour sur le sujet APGD) par son système de détection double; en plus de détecter le signal électrique vu par les électrodes, nous détectons en même temps le signal lumineux émis par le plasma généré entre les électrodes.

La forme d'onde du signal électrique est envoyée à un oscilloscope numérique (Lecroy 9424) à partir du diviseur de tension capacitif formé par les condensateurs B et C. Les condensateurs Jennings utilisés sont sous vide et ont la caractéristique d'être à l'épreuve des décharges couronnes. Nous utilisons un diviseur capacitif au lieu d'un diviseur résistif conventionnel parce qu'il est plus facile à réaliser à haute tension. Ce diviseur possède un facteur de division de 300. Le condensateur A ne sert pas pour la détection électrique, mais il est utilisé pour protéger la source de tension. Lorsqu'il y a une décharge entre les électrodes, le condensateur A maintient la tension vue par la source à une valeur presque constante. Il faut se rappeler que la forme d'onde électrique est mesurée entre l'électrode sous tension et la masse. Lorsque des électrodes métalliques sont utilisées, nous aurons une forme d'onde qui sera fidèle à la tension appliquée à l'écart gazeux entre les électrodes. Par contre, lorsqu'un diélectrique est inséré dans l'écart, la forme d'onde donnera la tension appliquée au gaz ET au diélectrique. Il s'agira donc d'un système formé de deux condensateurs en série: l'écart gazeux entre les électrodes et le diélectrique [1]. La forme d'onde donnera alors le signal sinusoïdal de la source, tel que vu par le condensateur formé par le diélectrique, sur quoi se superposera ce qui se passe dans l'écart gazeux entre les électrodes.

Le signal lumineux émis par le plasma est mesuré à l'aide d'un photomultiplicateur (Philips 3460) placé à proximité et à l'extérieur de la chambre à vide. Comme le signal lumineux émis est intense et que la paroi de la chambre à vide est transparente, il n'est pas nécessaire d'utiliser un tube photomultiplicateur haut de

gamme. La liste des composantes utilisées pour le système de détection ainsi que pour le système d'acquisition de données est présentée ci-dessous.

Tableau 2.2 Liste des composantes des systèmes de détection et d'acquisition

Composante	Description
Diviseur de tension	Condensateur B: Jennings UC-SV-110-15S 8-110 pF, 15 kV, utilisé à 20 pF
	Condensateur C: Jennings JCSL-2000-5S 2000 pF, 5 kV, 3 en parallèle pour 6000 pF
Photomultiplicateur	Tube Phillips #3460
Oscilloscope numérique	Oscilloscope Lecroy 9480, 4 canaux, 350 MHz
Logiciel	ScopeExplorer, disponible sur www.lecroy.com , utilisé pour le transfert de données de l'oscilloscope vers un PC.

2.1.4 Système d'acquisition de données

L'élément principal du système d'acquisition de données est l'oscilloscope numérique. Les signaux électrique et lumineux sont acquis en même temps, synchronisés sur la source de tension. L'oscilloscope peut être utilisé en mode balayage simple, la trace mémorisée pouvant ensuite être transférée et traitée à partir d'un ordinateur. L'oscilloscope est pourvu de certaines fonctions de traitements de signaux, comme des transformées de Fourier ou des sommes et des moyennes arithmétiques ou encore des fonctions d'intégration ou de différenciation.

2.2 Fonctionnement du photomultiplicateur

Certaines précisions sur le fonctionnement du photomultiplicateur sont nécessaires pour pouvoir bien interpréter les résultats donnés par celui-ci. Il faut avoir en mémoire qu'un photomultiplicateur traduit un courant lumineux en courant électrique, non pas en une tension électrique. Un photon reçu donnera plusieurs électrons, selon le gain du photomultiplicateur. Un photon donnera donc une impulsion de courant d'amplitude bien déterminée. 100 photons reçus donneront 100 impulsions de courant, toujours de même amplitude et très rapprochées dans le temps.

2.2.1 Conséquences de la lecture en tension

Comme il est difficile de mesurer un courant électrique, nous mesurons la chute de tension engendrée par ce courant passant à travers une résistance. L'impulsion de courant sera transformée en une impulsion de tension, suivie d'une décroissance exponentielle, dont le temps caractéristique dépend de la résistance utilisée, de la capacité du câble ainsi que de celle de l'entrée de l'oscilloscope. Ce temps est donné par:

$$t_c = RC \quad (1)$$

et il conduit à une bande passante de

$$f_{bp} = \frac{1}{2\pi RC} \quad (2)$$

Si nous utilisons $R = 1 \text{ k}\Omega$, $C = 100 \text{ pF}$ (capacité du câble coaxial et de l'entrée de l'oscilloscope) dans l'équation (2), nous obtenons une bande passante d'environ 1 MHz.

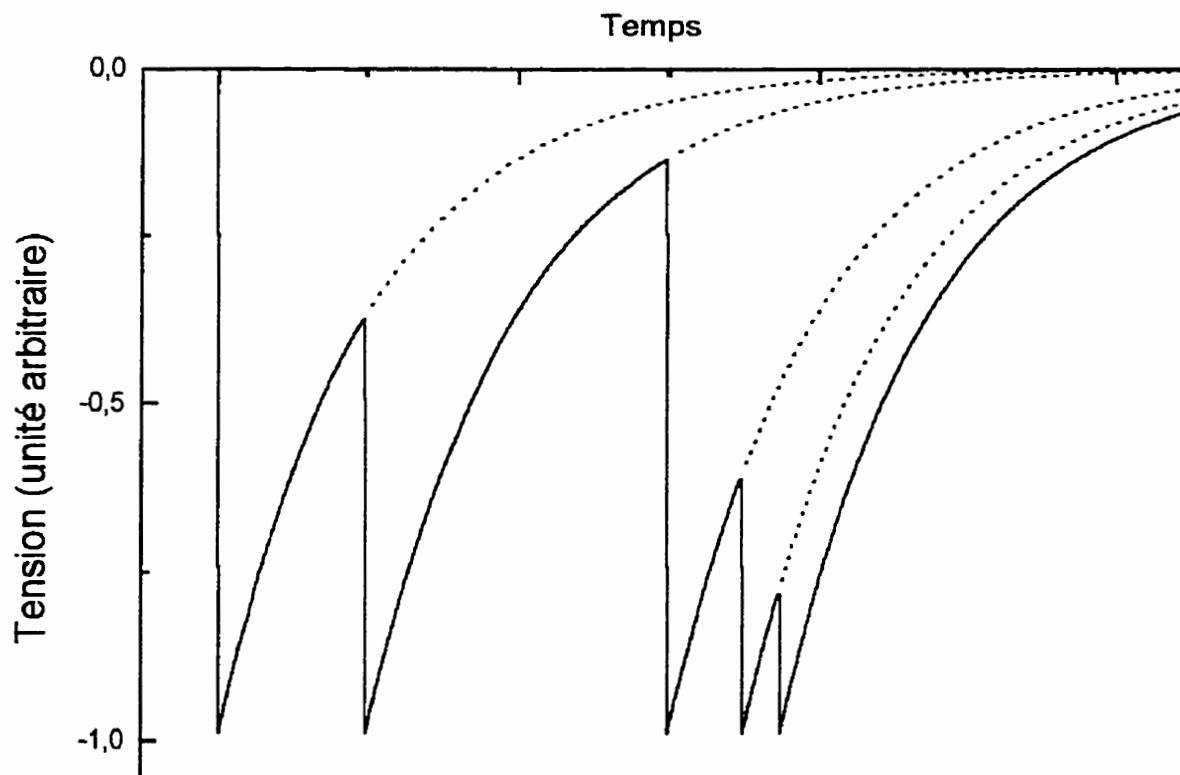


Figure 2.2 Signal de tension obtenu pour 5 impulsions de courant

La figure 2.2 donne un aperçu du signal qui serait obtenu du photomultiplicateur pour cinq impulsions lumineuses, à un taux de répétition plus grand que le temps caractéristique de détection du photomultiplicateur. La première impulsion donne le premier pic et sa décroissance exponentielle. Puisque la deuxième impulsion arrive avant que la décroissance ait atteint zéro; il y a intégration du signal. À la limite, pour des impulsions très rapprochées, à une fréquence de répétition plus élevée que la bande passante du photomultiplicateur, nous aurons une droite; seule la pointe des impulsions et décroissances est visible. C'est le même phénomène qui se produit lorsque le photomultiplicateur est illuminé par un courant lumineux continu. Il est donc impossible de faire la distinction entre un signal lumineux provenant d'une source intermittente à haute fréquence (plus haute que la bande passante) et celui d'une source continue. La figure 2.3 montre le signal lumineux d'une lampe de poche tel que vu par le photomultiplicateur. L'abréviation PM est pour photomultiplicateur. Les sommets des pics sont visibles, même s'il s'agit d'un courant lumineux continu. La fréquence de répétition des pics est d'environ 1 MHz, tel que donné par l'équation (2).

2.2.2 Exemples de signaux donnés par le photomultiplicateur

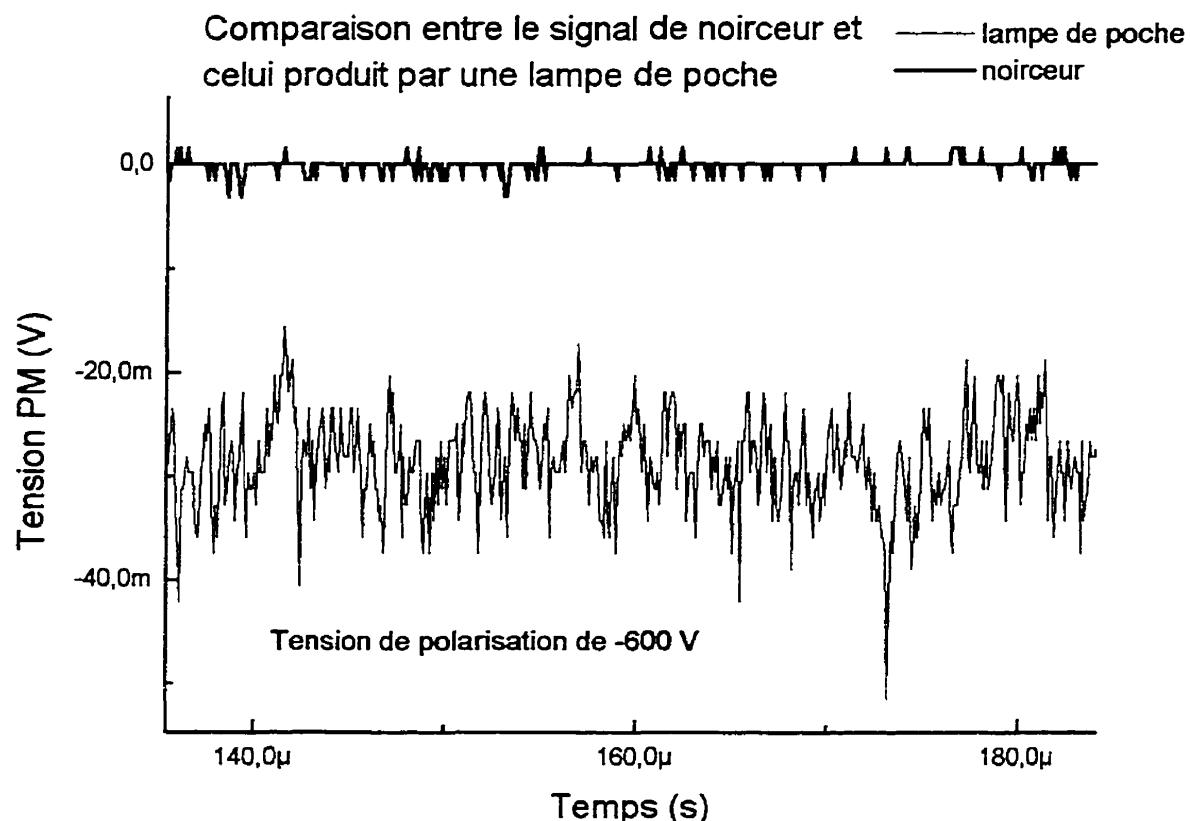


Figure 2.3 Mise en évidence des impulsions de tension et de leurs décroissances

Il est possible d'augmenter la bande passante du photomultiplicateur en diminuant la valeur de la résistance servant à la mesure de tension. Si nous utilisons $R = 50\Omega$ au lieu de $R = 1\ 000\Omega$, la bande passante est augmentée par un facteur 20. Malheureusement, cette augmentation de bande passante se fait au détriment du rapport signal/bruit, la tension lue à travers une résistance de 50Ω étant 20 fois plus petite que celle lue à travers une résistance de $1\ 000\Omega$. Donc, il s'agit ici de faire un compromis entre bande passante et rapport signal/bruit.

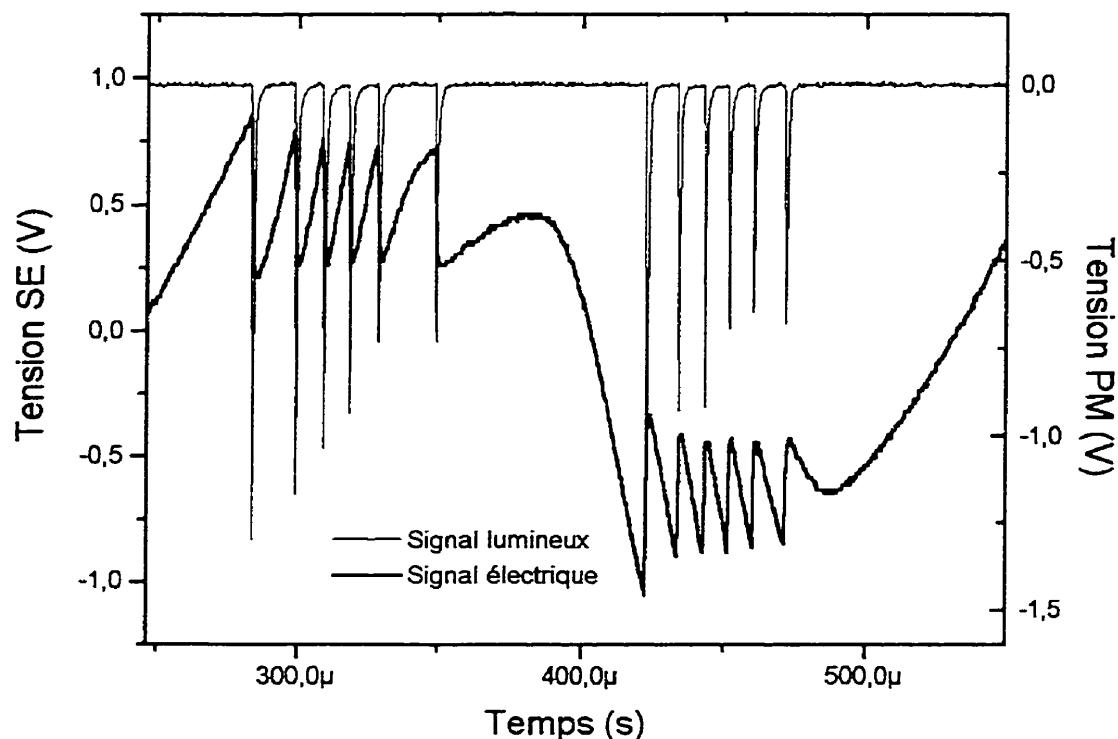


Figure 2.5 Signaux expérimentaux, décharge étincelle dans l'He, 760 Torr, écart de 0,56 mm, électrodes en acier inoxydable. Tension appliquée: 3 kV à 3,6 kHz.

Les signaux électrique et lumineux obtenus pour une décharge étincelle sont présentés sur la figure 2.5. Sur le signal électrique (SE), il y a plusieurs décharges par demi-cycle, tout comme sur la figure de référence. De plus, le signal lumineux est parfaitement synchronisé avec le signal électrique. Les impulsions lumineuses sont très courtes et le signal retombe à zéro dès que l'étincelle est éteinte. La décroissance exponentielle du signal donné par le photomultiplicateur est clairement visible.

2.3.2 Décharge pseudoluminescente

La décharge pseudoluminescente est définie comme une décharge luminescente sur laquelle sont superposées des décharges ponctuelles, de faible intensité [1].

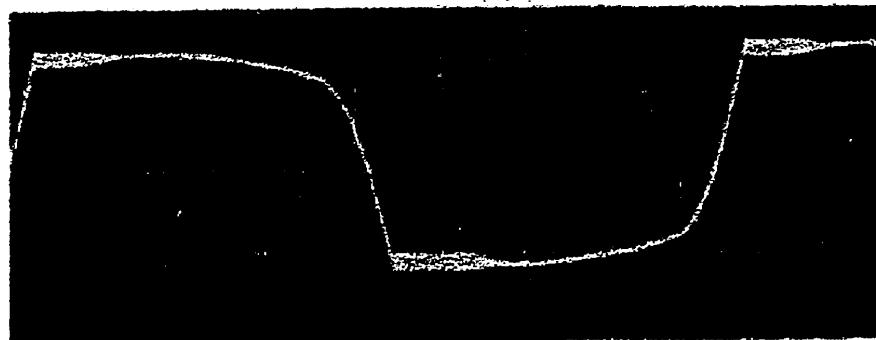


Fig. 7. Typical waveform with regions of pseudoglow and true glow for helium. Scale: 2 ms/div, 0.139 kV/div; gap length: 0.60 mm; pressure: 760 torr; applied voltage: 5.0 kV.

Figure 2.6 Référence, décharge pseudoluminescente

La partie pseudoluminescente est située au début des demi-cycles et se manifeste par des oscillations de faible amplitude du signal électrique. L'autre partie du demi-cycle est caractéristique d'une décharge luminescente; la valeur de la tension est constante et elle est égale à la chute de tension cathodique (cathode fall).

Sur la figure 2.7 , nous avons présenté nos mesures d'une décharge de type pseudoluminescente dans l'He. Les oscillations du signal électrique sont bien visibles et les impulsions présentes sur le signal lumineux sont exactement en phase avec les oscillations électriques. De plus, il est possible de voir le fond continu occasionné par la composante luminescente de la décharge.



Fig. 8. Typical waveform with regions of pseudoglow, true glow and pulse-type discharge for helium. Scale: 2 ms/div, 0.139 kV/div; gap length: 0.60 mm; pressure: 760 torr; applied voltage: 9.0 kV.

Figure 2.8 Référence, décharge mixte

Sur un demi-cycle, les événements suivants sont observables dans l'ordre: pseudoluminescence, luminescence, décharges étincelles puis luminescence à nouveau.

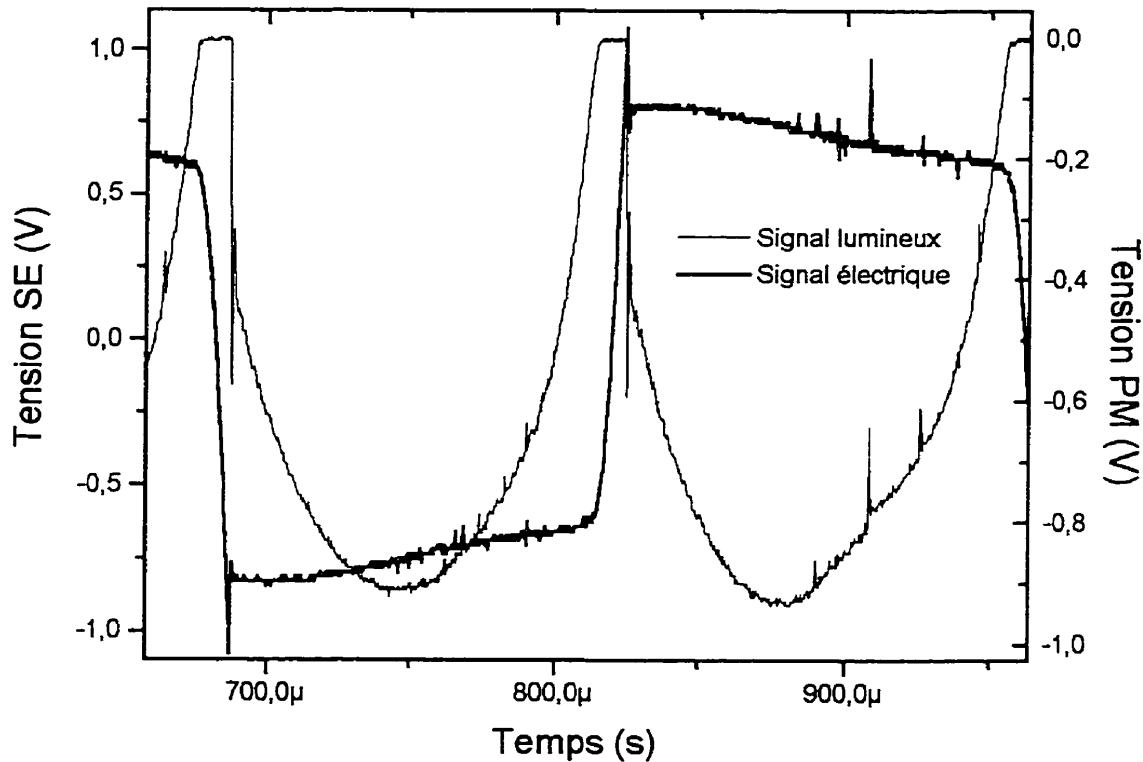


Figure 2.9 Signaux expérimentaux, décharge mixte. Tension: 9 kV à 3,6 kHz.

2.3.5 Avantages reliés à la double détection

Comme nous l'avons vu à l'aide des exemples présentés (sections 2.3.1 à 2.3.4), la détection du signal lumineux émis en complément de l'acquisition du signal électrique permet d'obtenir beaucoup plus d'informations sur la décharge que la détection électrique seule. En effet, nous avons observé que le signal lumineux du régime luminescent passe par un maximum (figure 2.5, figure 2.7, figure 2.9). Ceci est inattendu puisque la tension appliquée au gaz (la chute de tension cathodique) reste constante lors de la décharge luminescente. Cette variation du signal lumineux n'est pas un simple artefact relié à la détection d'un signal lumineux alternatif. En effet, la figure 2.11 donne la réponse du photomultiplicateur soumis à un signal carré lumineux, obtenu en modulant la lumière émise d'une lampe de poche (signal continu) à l'aide d'un «chopper».

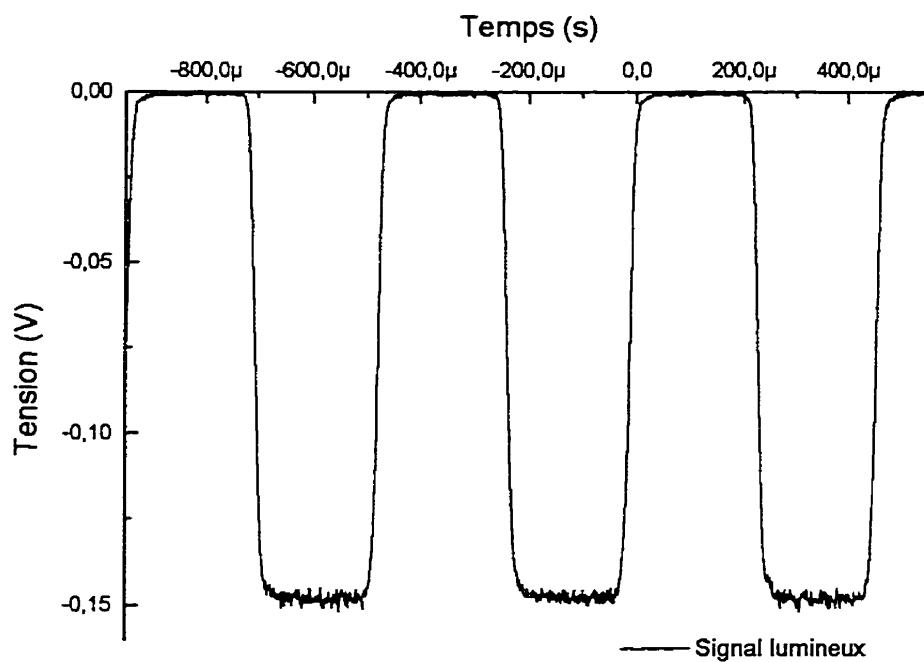


Figure 2.11 Onde carrée lumineuse

L'onde est bien carrée, les temps de montée et de descente correspondant au temps d'obturation du «chopper». La variation du signal lumineux de la décharge luminescente peut donc être interprétée comme une variation de l'impédance de la décharge. La

double détection est donc un avantage important sur la détection unique du signal électrique puisqu'elle y apporte des informations complémentaires.

Chapitre III: Revêtements d'électrodes à résistivité contrôlée

La résistivité des électrodes est l'un des paramètres les plus importants de cette étude. Les revêtements d'électrodes doivent répondre à deux critères importants:

- durabilité,
- grande plage de résistivité.

Manifestement, des revêtements organiques, comme la résine époxy étudiée par C. Hudon [17,18], ne peuvent pas satisfaire au premier critère. La projection par plasma thermique est la méthode adoptée pour le dépôt de revêtements inorganiques, qui a priori ne subissent aucun vieillissement chimique. Cette méthode permet de déposer une grande variété de matériaux et elle permet également d'obtenir des revêtements relativement épais, soit de l'ordre de la centaine de microns.

Nous avons fait deux essais pour le dépôt de revêtements. Le premier système, basé sur la percolation électrique de particules de tungstène dans une matrice isolante, s'est avéré un échec. Néanmoins, il nous a permis de mieux choisir le deuxième système, basé sur l'utilisation de différentes céramiques pour atteindre la grande plage de résistivité requise afin d'optimiser nos résultats.

Nous discuterons de la méthode de mesure de résistivité: la méthode des quatre pointes. Ensuite, les résultats des deux systèmes de revêtements seront présentés.

3.1 Méthode des quatre pointes

La méthode des quatre pointes est discutée en détail dans tous les livres qui traitent de la microfabrication, comme par exemple [20].

Sommairement, cette technique permet de mesurer la résistivité de couches minces, même si elle a été développée dans le but de mesurer la profondeur d'une jonction en micro-électronique. Il s'agit de quatre électrodes/pointes en ligne, équidistantes et très rapprochées, la première et la quatrième pointe étant distantes

d'environ 1 mm. Les pointes externes servent à l'injection d'un courant stable et connu, alors que les pointes internes servent à la mesure de la chute de tension engendrée par ce courant. La connaissance de cette tension V et de ce courant I permet de calculer la résistivité de surface R . En effet,

$$R = \frac{\langle \rho \rangle}{x_j} = 4,532 \frac{V}{I} \quad (3)$$

où

- R est la résistivité de surface (en Ω)
- ρ est la résistivité de volume (en $\Omega \cdot \text{cm}$)
- x_j est l'épaisseur de la couche (en cm)
- V est la différence de potentiel mesurée (en V)
- I est le courant injecté (en A)

L'équation (3) est valide lorsque x_j est plus petit que la distance entre les pointes et que la surface à mesurer est grande. Ces paramètres sont habituellement utilisés pour mesurer l'épaisseur d'une couche dopée lorsque ρ et R sont connus. Dans notre cas, nous connaissons x_j , donc nous mesurons R et nous pouvons déduire ρ .

La méthode des quatre pointes n'est pas adaptée à la mesure de grandes valeurs de résistivité de surface. Comme cela est notre cas, l'erreur est assez grande. Une juste évaluation de l'erreur sur la résistivité de surface serait une erreur d'un ordre de grandeur sur la plage de 10^3 à $10^9 \Omega$ et d'un demi ordre de grandeur pour une résistivité plus faible.

3.2 Tungstène dans l'alumine

Le premier système de revêtements est basé sur le mélange de particules de tungstène dans l'alumine. Ces deux matériaux faisait partie de ceux que notre fournisseur de revêtements savait projeter. Nous avons donc supposé que la projection d'un mélange de ces deux matériaux était possible. Il s'agit d'obtenir une grande plage de résistivité par la conduction électrique par percolation de particules conductrices dans

une matrice isolante [21-24]. À partir d'une certaine fraction volumique de particules conductrices, appelée limite de percolation, le système devient de plus en plus conducteur à mesure que des chemins conducteurs se créent dans la matrice isolante. En théorie, il est possible d'obtenir toute résistivité entre celle du tungstène et de l'alumine, en contrôlant judicieusement la fraction volumique de tungstène dans l'alumine. Il existe plusieurs articles dans la littérature [21-23] qui traitent de la conduction par percolation et il y en a qui traitent en particulier du système tungstène-alumine [24]. D'après cet article, une fraction volumique de tungstène entre 0,1 et 0,2 permettrait d'obtenir la plage intéressante de résistivité (entre 10^3 et $10^7 \Omega\cdot\text{cm}$) que nous visons, basé sur les travaux antérieurs de C. Hudon [17-18], déjà mentionnés plus haut.

Ce système a été un échec pour deux raisons:

- la plage de fraction volumique intéressante s'est avérée plus étroite que la précision que le fournisseur pouvait donner,
- le système tungstène-alumine présente des problèmes d'adhérence très importants.

Comme presque tous les revêtements ont délamинé du substrat d'acier, il a été nécessaire de changer de système.

3.3 Diverses céramiques et plages de résistivité électrique

Le fournisseur des revêtements possédant une meilleure expertise dans le dépôt de céramiques pures ou de mélanges de céramiques qui sont fortement adhérents sur des substrats métalliques, nous avons décidé d'obtenir une grande plage de résistivité par le changement du type de céramique composant le revêtement. Dans la littérature [25,26], le mélange de céramiques qui présente la plus grande plage de résistivité est celui de TiO_2 dans Al_2O_3 . Nous avons choisi les cinq compositions nominales suivantes:

- $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\%_w \text{ TiO}_2$,
- $\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\%_w \text{ TiO}_2$,
- $\text{Al}_2\text{O}_3 + 50\%_w \text{ TiO}_2$,
- TiO_2 ,

- Cr_2O_3 .

Les revêtements sont polis, pour éviter au maximum l'effet de concentration du champ électrique autour de possibles aspérités. Tous ces revêtements présentent une bonne adhérence, bien que certains soient fissurés près des bords des électrodes. Il y a trois échantillons pour chacun des mélanges de céramiques, soit 15 échantillons en tout. Les caractéristiques des revêtements sont présentées au tableau 3.1.

Tableau 3.1 Caractéristiques des revêtements sur les électrodes en acier

Céramique	Epaisseur (μm)			R (Ω)			ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\%_{\text{w}} \text{TiO}_2$	195	208	240	$>2 \times 10^9$	$>2 \times 10^9$	$>2 \times 10^9$	$>4 \times 10^7$	$>4 \times 10^7$	$>4 \times 10^7$
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\%_{\text{w}} \text{TiO}_2$	528	515	535	2×10^7	5×10^7	3×10^7	1×10^6	3×10^6	2×10^6
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 50\%_{\text{w}} \text{TiO}_2$	320	290	320	8×10^{-2}	6×10^{-2}	6×10^{-2}	2×10^{-3}	2×10^{-3}	2×10^{-3}
Cr_2O_3	180	160	150	4×10^5	6×10^5	6×10^5	8×10^3	9×10^3	8×10^3
TiO_2	170	155	180	$<4 \times 10^{-5}$	$<4 \times 10^{-5}$	$<4 \times 10^{-5}$	$<7 \times 10^{-7}$	$<7 \times 10^{-7}$	$<7 \times 10^{-7}$

Les revêtements de TiO_2 et d' $\text{Al}_2\text{O}_3 + 50\%_{\text{w}} \text{TiO}_2$ sont beaucoup plus conducteurs que ce à quoi il serait lieu de s'attendre. En effet, la résistivité du TiO_2 étant habituellement de l'ordre de $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$, nous sommes à plus de 10 ordres de grandeurs en dessous de cette valeur. Ceci peut s'expliquer par le fait que les dépôts sont faits sous vide. Par conséquent, les revêtements sont déficients en oxygène, ce qui résulte en une conductivité accrue. De plus, il est possible que le revêtement de TiO_2 soit un mélange de TiO (un conducteur) et de TiO_2 (un isolant) et aussi de TiO_x non stœchiométrique, mais homogène (un semi-conducteur). Finalement, les revêtements qui possèdent une résistivité qui semble intéressante à première vue pour notre étude (proche de la valeur C. Hudon visée) sont les suivants:

- $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\%_{\text{w}} \text{TiO}_2$,
- $\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\%_{\text{w}} \text{TiO}_2$,
- Cr_2O_3 .

Chapitre IV: Résultats dans l'hélium

Plusieurs études sur les décharges dans l'hélium à la pression atmosphérique ont vu le jour depuis une dizaine d'années. Il ne s'agit pas ici de vérifier la validité des résultats déjà abondants dans la littérature [1,2,4-9], mais plutôt d'un premier pas vers une meilleure compréhension et une meilleure caractérisation de ce type de décharge. L'appellation *décharge luminescente dans l'hélium à la pression atmosphérique (Atmospheric Pressure Glow Discharge, APGD)* est souvent utilisée dans la littérature. Pourtant, à la lumière des résultats obtenus ici, cette appellation semble peu appropriée, comme nous le démontrerons.

4.1 Rappel sur les données de la littérature

Les données disponibles dans la littérature proviennent majoritairement d'une équipe japonaise et d'une équipe française. Il y a un point important à garder en mémoire lorsqu'il est question de ces données: seulement les résultats de mesures électriques ont été utilisés pour caractériser la décharge. Dans le cas de l'équipe japonaise, le critère pour qualifier la décharge de décharge luminescente était celui d'une impulsion de courant par demi-cycle de la décharge [2,4,11]. Le même critère a été utilisé par l'équipe française, mais en y ajoutant des mesures spectroscopiques de l'émission lumineuse de la décharge [10,27-29]. Toutefois, ces mesures spectroscopiques ont plutôt servi à l'étude des gaz présents dans la décharge et non pas à la caractérisation de la décharge elle-même [10]. Les figures 4.1 et 4.2 donnent une idée de l'application du critère de l'impulsion électrique dans la caractérisation de la décharge. Elles serviront à comparer les résultats de la présente étude avec ceux de la littérature.

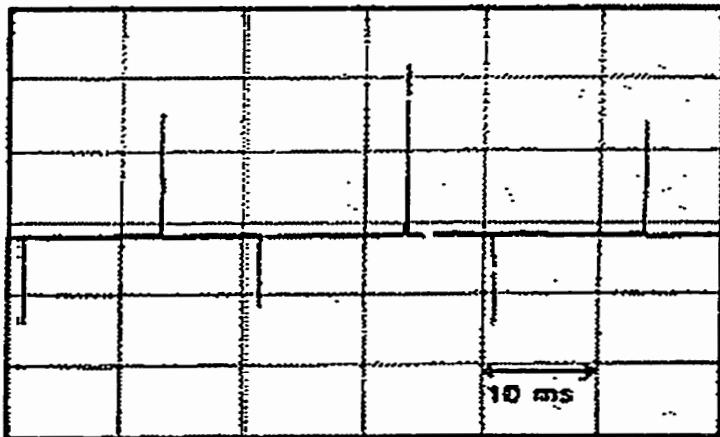


Figure 4.1 Critère d'une impulsion par demi-cycle (équipe japonaise) [11].

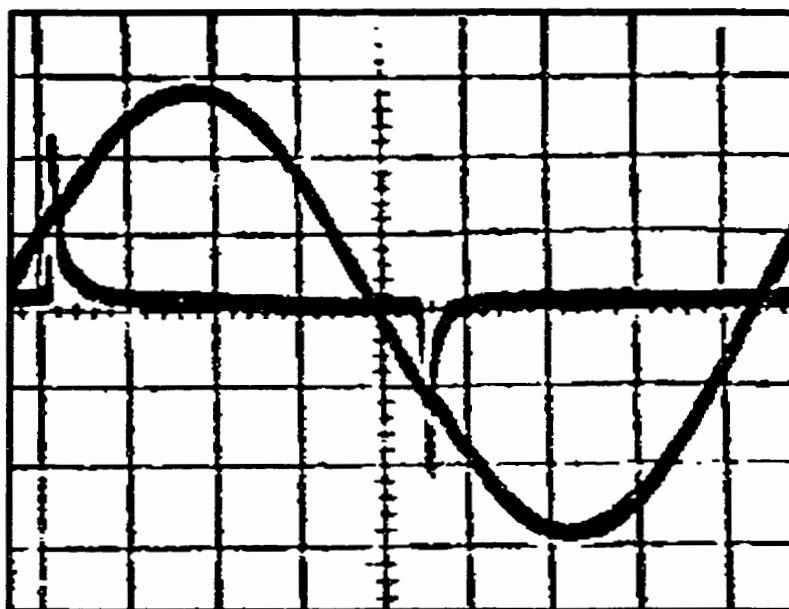


Figure 4.2 Critère d'une impulsion par demi-cycle (équipe française) tiré de l'article préliminaire à [10]. Le courant électrique est représenté par les pics, la tension par la sinusoïde.

4.2 Décharge dans l'hélium à la pression atmosphérique, contrôlée par une barrière diélectrique

Toutes les données disponibles dans la littérature proviennent de décharges contrôlées par une barrière diélectrique. Il y donc un bon diélectrique (verre Pyrex, alumine...) qui recouvre une ou les deux électrodes. Dans notre cas, nous avons utilisé les diélectriques décrits au tableau 2.1

4.2.1 Électrode en acier inoxydable avec diélectrique Pyrex

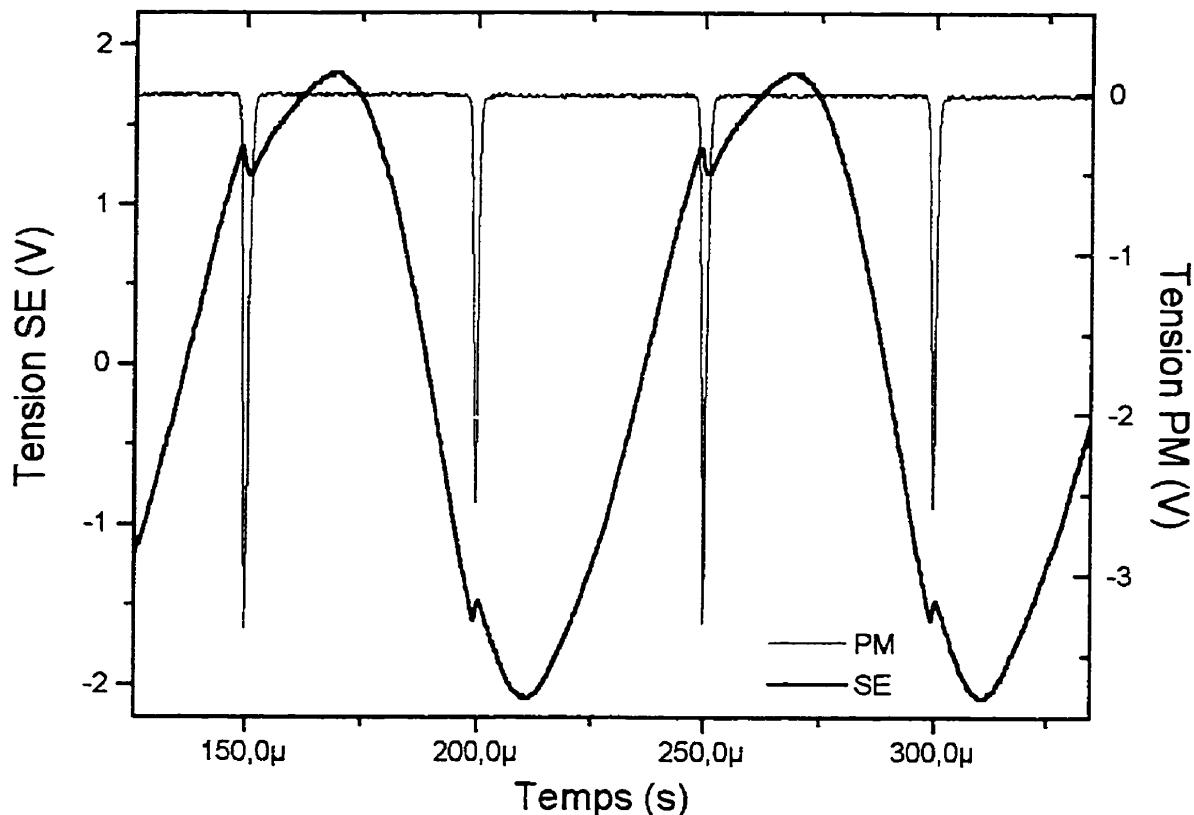


Figure 4.3 Forme d'onde électrique et signal lumineux, He, fréquence 10 kHz, écart 2 mm, électrodes en acier inoxydable, diélectrique Pyrex

Les conditions expérimentales utilisées sont le plus près possible de celles utilisées par l'équipe française de Massines [10]. Le critère d'une impulsion électrique par demi-cycle est respecté, tout comme c'est le cas dans la littérature. De plus, la luminosité

couvre toute la surface des électrodes; il n'y a pas de région où l'émission lumineuse semble plus concentrée, à l'œil nu. La discontinuité périodique de la tension du signal électrique (SE) est due au claquage du condensateur formé par le gaz entre les électrodes. Le signal électrique permet de déterminer l'instant où la décharge est amorcée. Par contre, ce seul signal ne permet pas de caractériser avec certitude le type de décharge. Par exemple, la composante continue de la tension provenant de la chute cathodique (cathode fall) d'une décharge luminescente est négligeable comparée au signal en tension mesuré aux bornes du condensateur formé par le diélectrique (quelques centaines de V contre quelques kV) [1]. Il ne faut pas oublier que le signal électrique en tension est le signal mesuré aux bornes de deux condensateurs en série: un pour l'écart entre les électrodes et l'autre pour le diélectrique. Le signal électrique possède une caractéristique essentielle d'une décharge luminescente: la présence *d'une seule* impulsion électrique par demi-cycle. Néanmoins, cette caractéristique n'est pas la seule que possède une décharge luminescente. Il faut que la décharge soit soutenue sur la majorité d'un demi-cycle selon la littérature publiée par le Dr R. Bartnikas [1,17-19], par exemple. Le signal électrique ne permet que de voir l'amorce de la décharge, le reste étant masqué par le signal mesuré aux bornes du diélectrique. Il faut donc pouvoir mesurer le courant de la décharge. Comme il existe une relation directe entre le courant électrique et le courant lumineux émis par la décharge [18], le signal lumineux (PM) permet une meilleure caractérisation de la décharge. Cette méthode de détection indirecte du courant électrique est plus facile à réaliser dans le cas de notre montage que la mesure directe à travers une résistance de faible valeur (50Ω) placée en série avec la décharge. En effet, il aurait fallu placer cette résistance entre deux plaques métalliques de grandes surfaces, ce qui aurait introduit une grande capacitance parasite au montage. Aussi, la petite valeur de la résistance ajoutée au faible courant de décharge (quelques mA) aurait donné un signal difficile à extraire du bruit ambiant.

Les signaux mesurés ici et ceux présentés à la figure 4.2 sont tout à fait compatibles. La largeur des pics de courant, relative à celle d'un demi-cycle, est

semblable à celle des pics lumineux. Les pics lumineux ont tous la même polarité puisque le photomultiplicateur est polarisé négativement, alors que la polarité des impulsions de courant suit celle de la tension appliquée aux électrodes. Le problème de l'appellation *décharge luminescente* survient lorsque l'on observe la forme du signal lumineux (PM). En effet, il n'y a que l'amorce de la décharge qui est visible. La décharge n'est pas soutenue sur tout le demi-cycle ou si elle l'est, le signal est assez faible pour être noyé dans le bruit. Ceci est compatible avec les mesures de l'équipe française, le courant soutenu mesuré après l'amorce étant plus petit que le dixième de la hauteur de l'amplitude du pic de l'amorce (5 mA comparé à un pic de 90 mA) [10]. La forme du signal lumineux est caractéristique d'une décharge de type étincelle, cette étincelle se produisant uniquement une fois par demi-cycle. Par contre, l'émission lumineuse provenant de l'étincelle couvre toute la surface des électrodes, ce qui n'est pas caractéristique d'une décharge «étincelle», dans le sens conventionnel du terme. Nous discuterons de ce phénomène plus tard; nous allons tout d'abord mettre en évidence la composante soutenue de la décharge dans l'hélium.

4.2.2 Mise en évidence de la composante luminescente

Pour mettre en évidence la composante luminescente qui est engendrée par l'amorce et qui est soutenu sur le demi-cycle, il faut faire un agrandi sur la région près du niveau du bruit pour le signal lumineux (PM). Ceci est présenté à la figure 4.4.

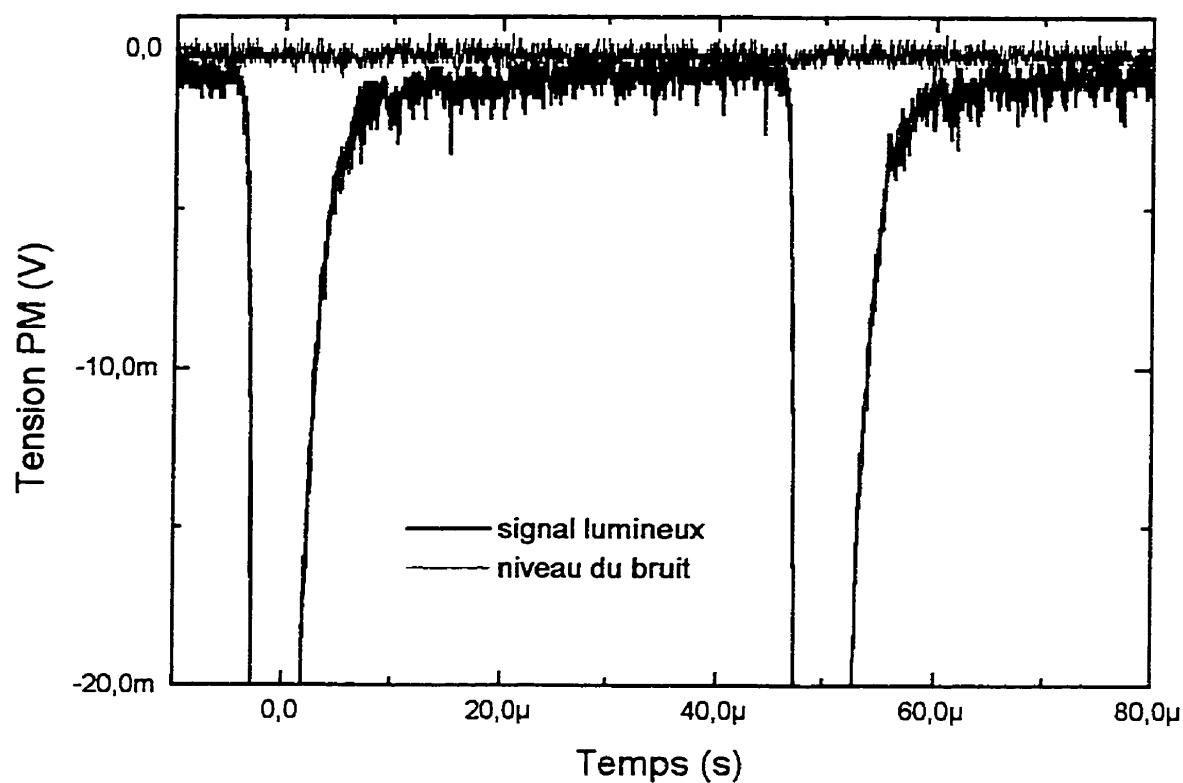


Figure 4.4 Mise en évidence de la luminescence, signal brut.

Le signal lumineux après l'amorce n'est pas tout à fait au niveau du bruit, sa moyenne arithmétique sur l'acquisition du signal permettant de mieux distinguer la différence entre le niveau de bruit et le niveau du signal de luminescence.

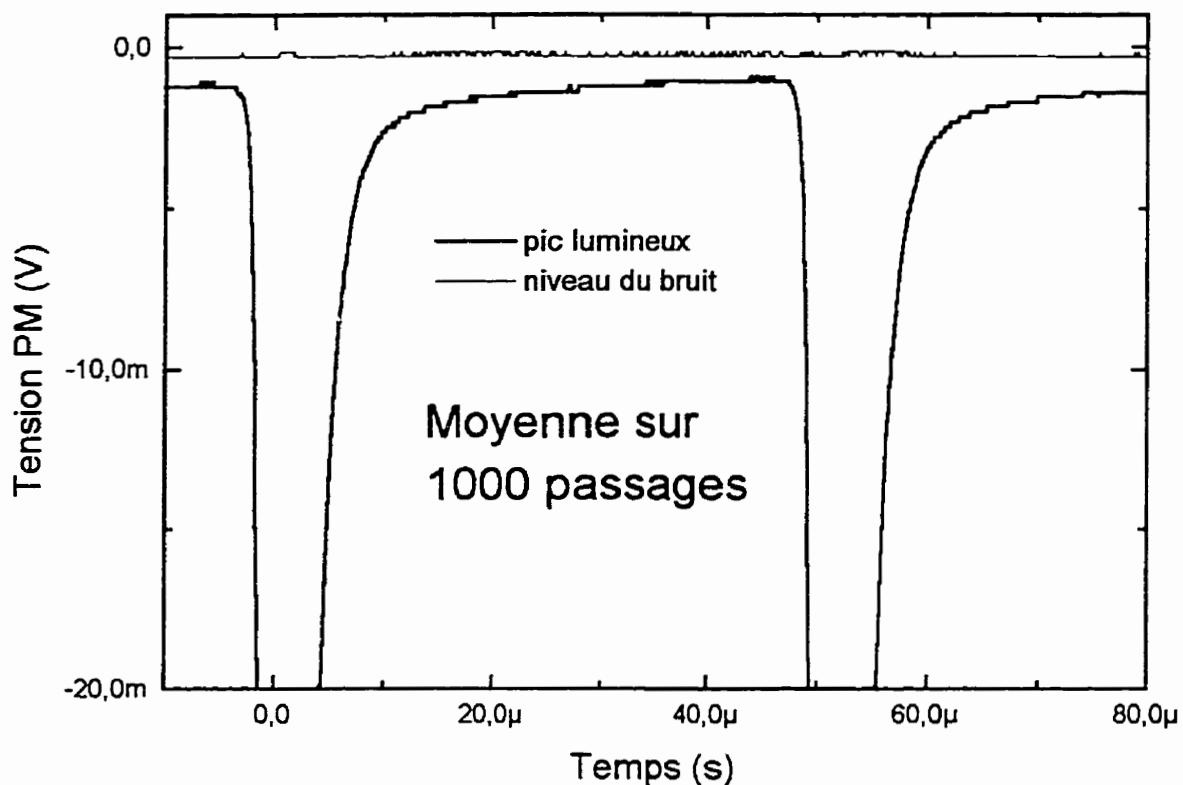


Figure 4.5 Mise en évidence de la luminescence, moyenne arithmétique sur 1000 passages

Il faut se rappeler que le pic lumineux, qui a été tronqué pour faire l agrandissement, se trouve à -3 V, alors que le niveau du signal luminescent est de l'ordre de -3 mV. Il s'agit d'un rapport 1/1000, donc le signal de luminescence est très faible comparé à l'amorce de la décharge. Il est proposé que l'origine de cette luminosité résiduelle soit la fluorescence d'impuretés dans l'He stimulée par transfert Penning provenant des métastables He^{*}, porteurs de ~20 eV d'énergie et ayant une très longue durée de vie (130 μ s à la pression atmosphérique) [27].

4.2.3 Électrode revêtue d' $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\%_{\text{w}} \text{TiO}_2$ avec diélectrique Pyrex

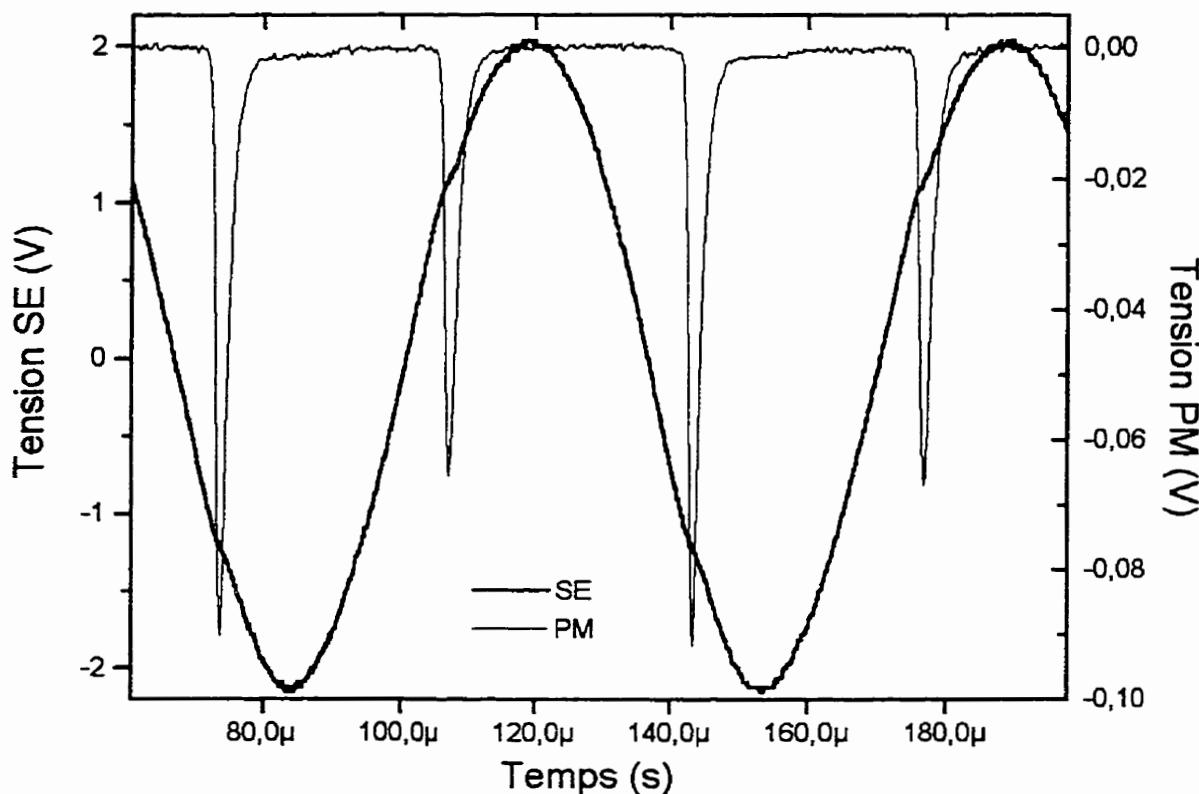


Figure 4.6 Forme d'onde électrique et signal lumineux, He, fréquence 14 kHz, écart 1 mm, électrode revêtue d' $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\%_{\text{w}} \text{TiO}_2$, diélectrique Pyrex.

Le signal est semblable à celui de la figure 4.3, le signal de luminescence étant encore noyé dans le bruit, bien qu'il semble un peu plus intense de ce cas. Il faut être très prudent dans l'interprétation de ce signal de luminescence. En effet, lorsque la tension appliquée est grande, il y a un phénomène d'ionisation du gaz à la surface du diélectrique. La barrière diélectrique perd alors de son efficacité et nous observons une décharge luminescente à la surface du diélectrique. Ceci est une décharge de surface et elle ne doit pas être confondue avec ce qui se passe en phase gazeuse dans le volume entre les électrodes. La discontinuité dans la forme d'onde électrique (SE) est moins

évidente puisque l'épaisseur de diélectrique utilisée est plus importante (Pyrex et revêtement céramique). Le condensateur relié aux diélectriques est donc plus important, masquant encore plus le claquage du gaz.

4.2.4 Électrode revêtue d' $\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\%_{\text{w}} \text{TiO}_2$ avec diélectrique Pyrex

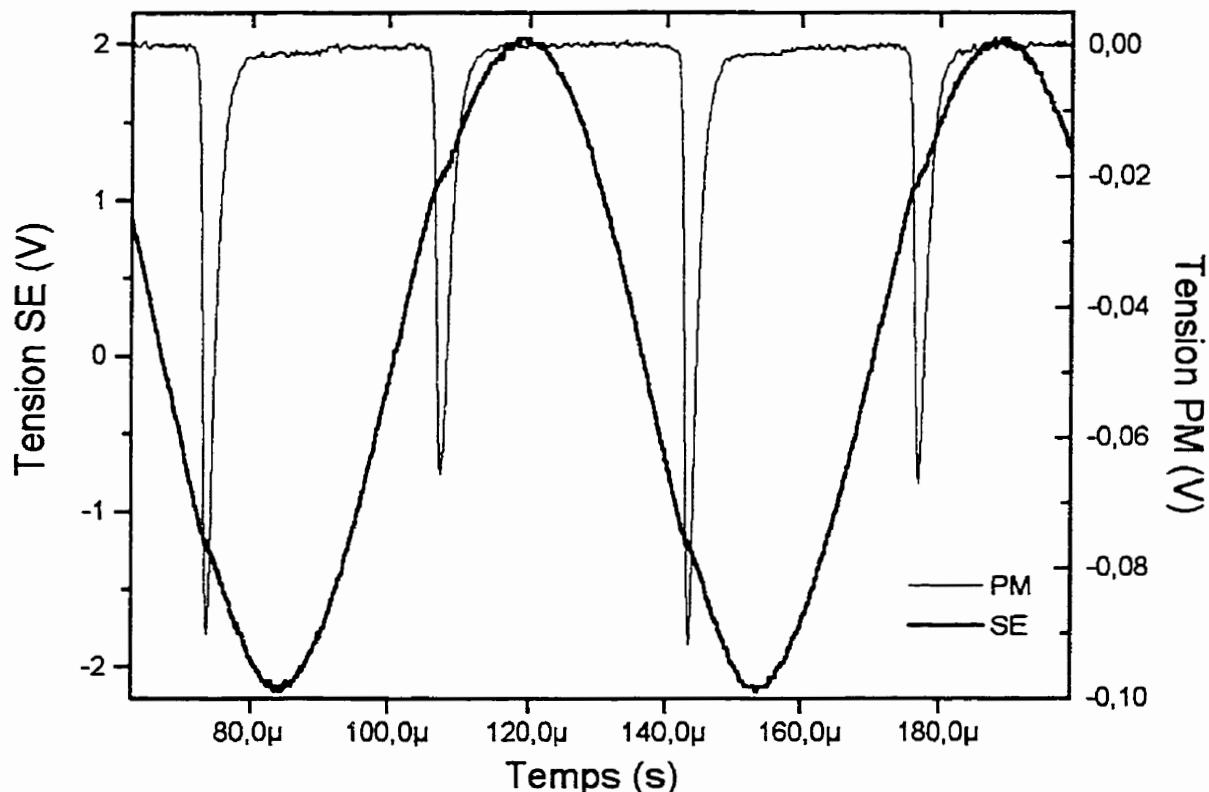


Figure 4.7 Forme d'onde électrique et signal lumineux, He, fréquence 14 kHz, écart 1 mm, électrode revêtue d' $\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\%_{\text{w}} \text{TiO}_2$, diélectrique Pyrex.

Le signal de la figure 4.7 ne diffère pas de celui de la figure 4.6; les mêmes commentaires s'appliquent. Encore une fois, ce signal est beaucoup plus caractéristique d'une décharge de type étincelle que d'une décharge luminescente.

4.2.5 Électrode revêtue d' $\text{Al}_2\text{O}_3 + 50\%_{\text{w}} \text{TiO}_2$ avec diélectrique Pyrex

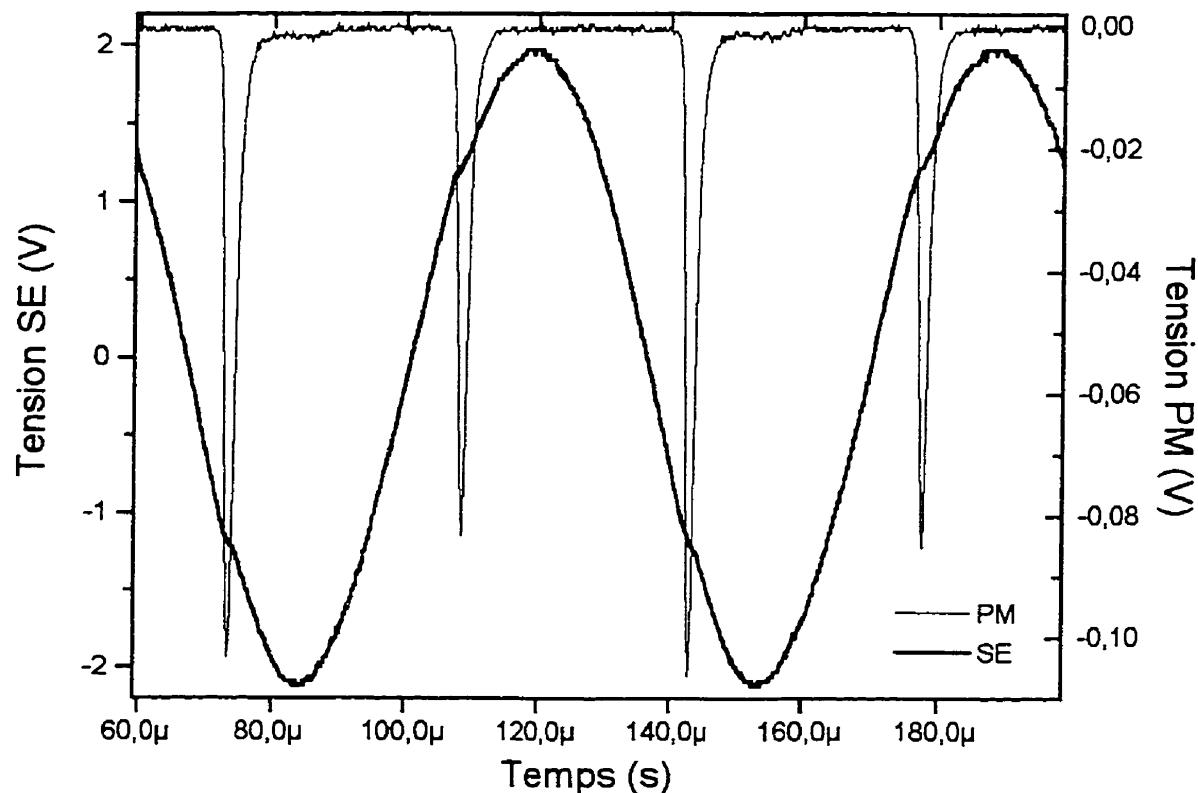


Figure 4.8 Forme d'onde électrique et signal lumineux, He, fréquence 14 kHz, écart 1 mm, électrode revêtue d' $\text{Al}_2\text{O}_3 + 50\%_{\text{w}} \text{TiO}_2$, diélectrique Pyrex.

Le signal de la figure 4.8 ne diffère pas de celui des figures 4.6 et 4.7. Les mêmes commentaires s'appliquent ainsi que la réserve au sujet de l'augmentation du signal de luminescence.

4.2.6 Comparaison avec un signal de type étincelle

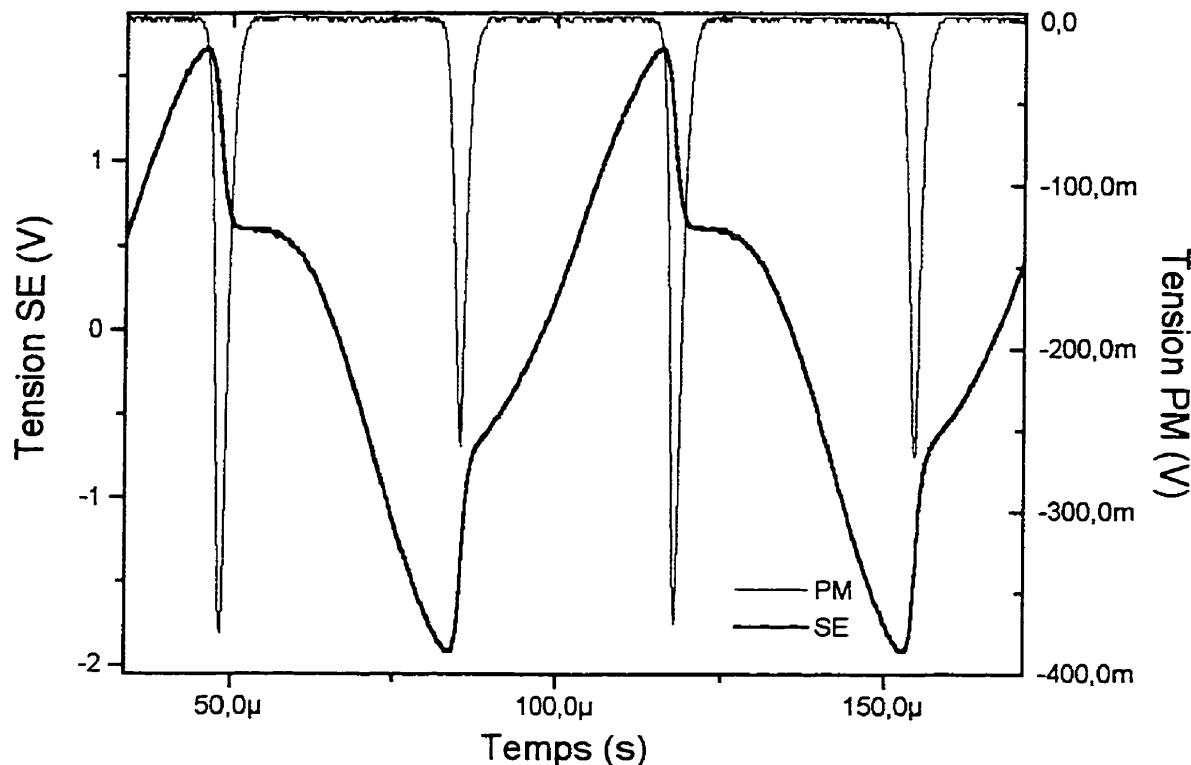


Figure 4.9 Forme d'onde électrique et signal lumineux, He, fréquence 14 kHz, écart 1 mm, deux électrodes revêtues de Cr_2O_3 .

La figure 4.9 donne la forme d'onde électrique (SE) et le signal lumineux (PM) pour une décharge étincelle, c'est-à-dire une décharge dont l'œil peut facilement reconnaître le diamètre fort restreint ($< 1 \text{ mm}$). La lumière émise au site de l'étincelle est diffuse, sans pour autant que l'émission lumineuse se fasse sur toute la surface des électrodes, comme c'est le cas de la décharge contrôlée par une barrière diélectrique. La ressemblance entre le signal lumineux de la figure 4.9 et celui de la figure 4.3 est étonnante. Les signaux électriques sont très différents, mais il s'agit plutôt de l'effet de l'épaisseur des diélectriques: les deux revêtements de Cr_2O_3 ont une épaisseur de 0,25 mm ensemble alors que l'épaisseur du diélectrique de Pyrex est de 1,5 mm. De plus, les revêtements de Cr_2O_3 sont de «mauvais diélectriques», puisque leur résistivité est relativement faible ($\sim 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$, voir tableau 3.1). Le condensateur formé par les revêtements est donc du

moyenne tout l'espace entre les électrodes, puisque la surface des électrodes n'est pas parfaitement lisse. La rugosité de surface des électrodes entraîne une concentration de champs électrique autour des aspérités. L'impulsion électrique aura donc tendance à se fixer autour des aspérités les plus grandes [30,31]. La surface de l'électrode ne sera alors pas toute couverte, en moyenne sur plusieurs cycles. Toutefois, ce phénomène semble se passer lorsque la distance entre les électrodes devient grande. Dans ces conditions, il apparaît des canaux de décharge, qui semblent bouger d'un site à l'autre à la surface des électrodes.

L'uniformité spatiale de l'impulsion peut s'atteindre de deux façons. Il se peut que l'impulsion de courant soit répartie sur toute la surface de l'électrode. Il est également possible que l'impulsion électrique soit localisée: le courant électrique passe par un mince canal entre les électrodes. Pourtant, comme l'hélium possède des métastables de longue durée de vie, il se peut qu'une excitation électrique locale engendre une émission lumineuse uniforme dans l'espace par la diffusion des métastables. Les métastables peuvent être distribués uniformément dans l'espace et comme ils possèdent une grande énergie, ils peuvent exciter ou ioniser les impuretés gazeuses présentes dans la chambre à vide. Les métastables pourraient également exciter des atomes d'hélium au niveau fondamental, qui émettrait ensuite. L'émission lumineuse uniforme serait reliée indirectement à la présence de métastable de l'hélium. De plus, si la durée de vie des métastables de l'hélium est plus courte qu'une demi période de la tension appliquée, la décharge ne sera pas soutenue sur tout un demi-cycle. Aussi, une autre hypothèse plausible est développée par Eliasson et Kogelschatz [3], dans laquelle nous pouvons trouver la relation entre le diamètre d'un canal de décharge et la nature du gaz. Il se trouve que les diamètres les plus grands sont associés aux gaz rares [3].

Cette hypothèse est aussi cohérente avec un autre phénomène observé dans l'hélium pour une décharge contrôlée par une barrière diélectrique: lorsque la tension

appliquée est élevée, la décharge tend vers une décharge de type couronne. Les figures obtenues pour la décharge contrôlée par une barrière diélectrique l'ont été pour un champ électrique appliqué près du champ de claquage de l'hélium, qui est relativement faible (autour de $6 \cdot 10^3$ V·cm⁻¹) [1,19]. À ces champs électriques, l'émission électronique provenant des électrodes est faible. Il est peu probable qu'il y ait des avalanches électroniques qui conduiront à une décharge couronne ou étincelle. Ce sont donc les métastables de l'hélium qui gouvernent la décharge. Par contre, pour un champ électrique appliqué intense, il peut y avoir des avalanches électroniques et nous assistons alors à une décharge couronne [19].

Finalement, la *décharge luminescente dans l'hélium à la pression atmosphérique* porte mal son nom. Nous croyons qu'il serait plus juste de parler de *décharge étincelle uniforme dans l'espace (uniform spark discharge)*. Ce nom tiendrait mieux compte du fait que la décharge est limitée à une petite fraction du demi-cycle et qu'elle n'est pas ou est très peu soutenue sur le reste du demi-cycle.

4.3 Électrodes à résistivité de surface contrôlée

L'utilisation d'électrodes à résistivité contrôlée conduit à des résultats très différents de ceux obtenus pour une décharge contrôlée par une barrière diélectrique. Le contrôle de la résistivité de surface est effectué en utilisant différents revêtements céramiques sur les électrodes, leurs caractéristiques étant données au tableau 3.1.

4.3.1 Électrodes revêtues d' $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\%_{\text{w}} \text{TiO}_2$

La figure 4.10 présente les résultats obtenus en utilisant deux électrodes revêtues d' $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\%_{\text{w}} \text{TiO}_2$ pour une décharge dans l'hélium. Nous n'avons pas utilisé le diélectrique de Pyrex, contrairement à ce qui a été le cas en relation à la figure 4.6. L'impulsion lumineuse est plus large et elle engendre une émission lumineuse soutenue sur le reste du demi-cycle. Il est plus juste de parler de décharge luminescente à la pression atmosphérique dans ce cas. Encore une fois, il n'y a qu'une impulsion électrique par demi-cycle. Lorsque le champ électrique appliqué devient plus grand que

élevée que dans le cas des revêtements d' $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\%_{\text{w}} \text{TiO}_2$, à savoir $15 \cdot 10^3 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ comparé à $6 \cdot 10^3 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$. La région de luminescence est plus prononcée par rapport à la hauteur du pic de l'amorce. De plus, le pic est plus étroit que dans le cas de l' $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\%_{\text{w}} \text{TiO}_2$.

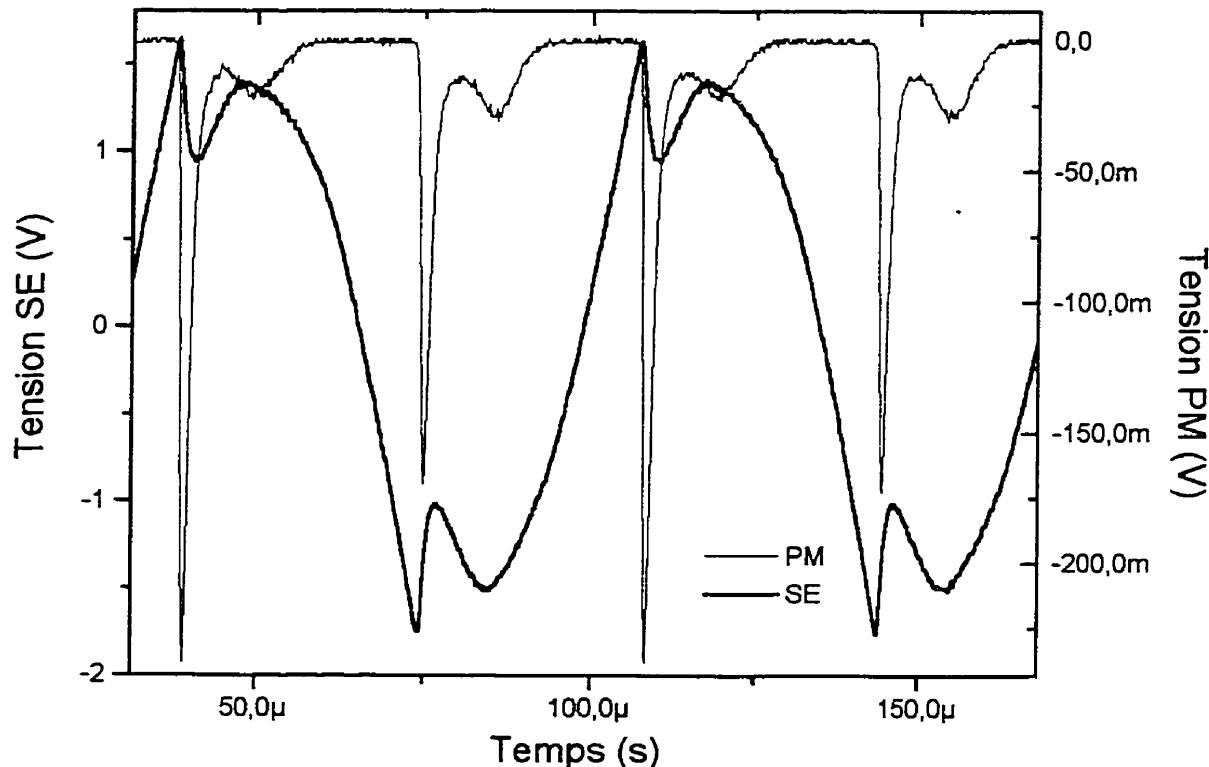


Figure 4.11 Forme d'onde électrique et signal lumineux, He, fréquence 14 kHz, écart 1 mm, deux électrodes revêtues d' $\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\%_{\text{w}} \text{TiO}_2$, champ électrique appliqué $6 \cdot 10^3 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$.

La figure 4.12 présente les résultats obtenus pour une tension appliquée de $15 \cdot 10^3 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$. L'amorce est plus intense et plus étroite, alors que la partie luminescente est beaucoup plus prononcée.

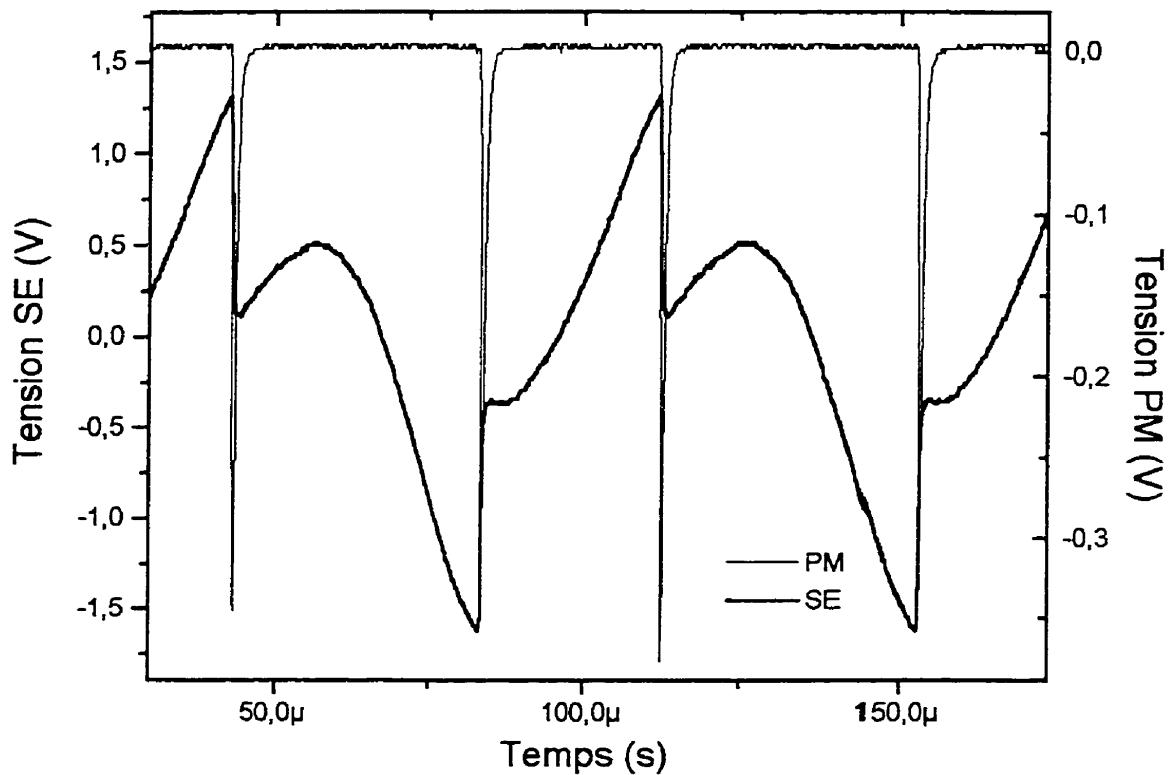


Figure 4.13 Forme d'onde électrique et signal lumineux, He, fréquence 14 kHz, écart 1 mm, deux électrodes revêtues d' $\text{Al}_2\text{O}_3 + 50\%_{\text{w}} \text{TiO}_2$.

Cette décharge répond toujours au critère d'une impulsion électrique par demi-cycle. Pourtant, il est bien évident qu'il ne s'agit pas d'une décharge luminescente. Cette information n'est disponible que par la détection du signal lumineux en même temps que par l'acquisition de la forme d'onde électrique.

4.3.4 Discussion: électrodes à résistivité de surface contrôlée

Le contrôle de la résistivité de surface permet d'augmenter l'intensité et la durée du régime de luminescence. Même à l'œil nu, la décharge luminescente par le contrôle de la résistivité de surface est beaucoup plus intense que celle obtenue pour la décharge contrôlée par une barrière diélectrique, pour une même puissance électrique nominale injectée dans le système. L'intégration du signal de luminescence donne un résultat

Chapitre V: Résultats dans l'azote

La recherche d'un gaz de recharge à l'hélium, qui nous paraît trop coûteux lorsqu'il est question d'applications industrielles, pour obtenir une décharge luminescente à la pression atmosphérique a mené à l'azote, qui est un gaz abondant et accessible. L'air aurait également été un bon candidat, mais ce gaz conduit à une décharge de type couronne, à la pression atmosphérique. L'utilisation de l'azote pour l'étude de décharges à la pression atmosphérique nous a mené à des résultats très surprenants et prometteurs, notamment l'obtention d'une décharge luminescente. Tout d'abord, nous présenterons les premiers résultats obtenus dans l'azote, lors de l'étude de l'effet de la résistivité de surface des électrodes sur la décharge, qui nous ont conduit à la découverte d'un régime de décharge luminescente dans l'azote. Ensuite, nous aborderons les conditions expérimentales conduisant à un APGD dans l'azote. Finalement, nous donnerons les résultats de l'étude de la tolérance du régime APGD aux impuretés et les résultats préliminaires de l'effet de cette décharge sur des surfaces polymériques.

5.1 Effet de la résistivité de surface des électrodes

L'étude de l'effet de la résistivité de surface sur une décharge dans l'azote commence par l'utilisation des mêmes conditions expérimentales que dans l'hélium, mais en utilisant cette fois l'azote comme gaz pour la décharge.

5.1.1 Électrodes en acier inoxydable

L'utilisation de deux électrodes en acier inoxydable conduit toujours à une décharge étincelle, même pour un très faible écart entre les électrodes (figure 5.1). Il faut être prudent lors de l'interprétation du signal lumineux (PM). En effet, à première vue, on pourrait croire qu'il y a une composante luminescente dans le signal, alors qu'il s'agit d'une décharge étincelle. La décharge est caractérisée de décharge étincelle pour deux raisons:

- l'étincelle est visible à l'œil nu,
- le signal électrique est trop instable.

Une fois encore, c'est la double détection et une observation à l'œil nu qui nous permet de bien caractériser la décharge. Chacun des signaux seuls ne permet pas de conclure, mais la combinaison des deux signaux donne les informations nécessaires à une bonne caractérisation.

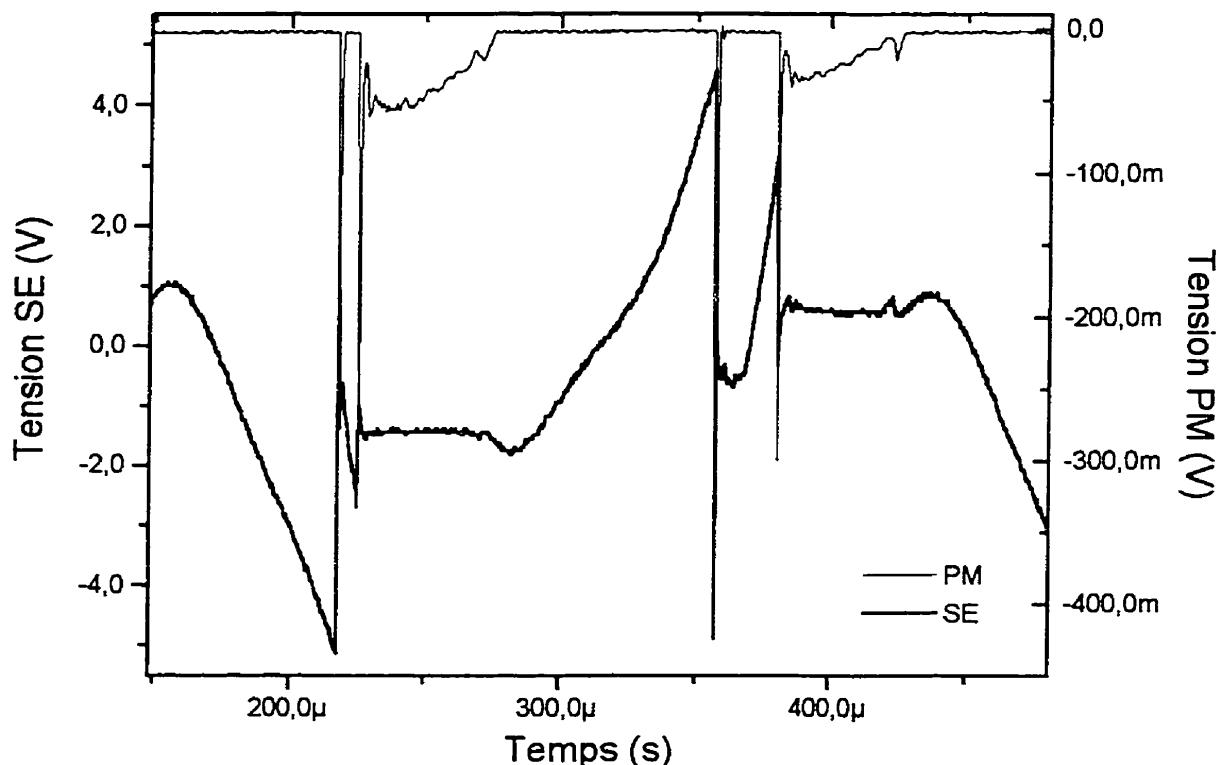


Figure 5.1 Forme d'onde électrique et signal lumineux, N_2 , fréquence 3,5 kHz, écart 0,4 mm, électrodes en acier inoxydable.

Les grandes impulsions dans le signal électrique (SE) aux temps 220 μ s et 360 μ s sont caractéristiques d'une décharge étincelle.

5.1.2 Électrodes revêtues d' $Al_2O_3 + 3\%_w TiO_2$

L'utilisation des électrodes avec un revêtement d' $Al_2O_3 + 3\%_w TiO_2$, sans changer les autres paramètres de la décharge, conduit à une tout autre forme de décharge. Sur la figure 5.2, le signal lumineux (PM) est très asymétrique, bien que la configuration des électrodes soit symétrique. Nous discuterons de ce phénomène plus

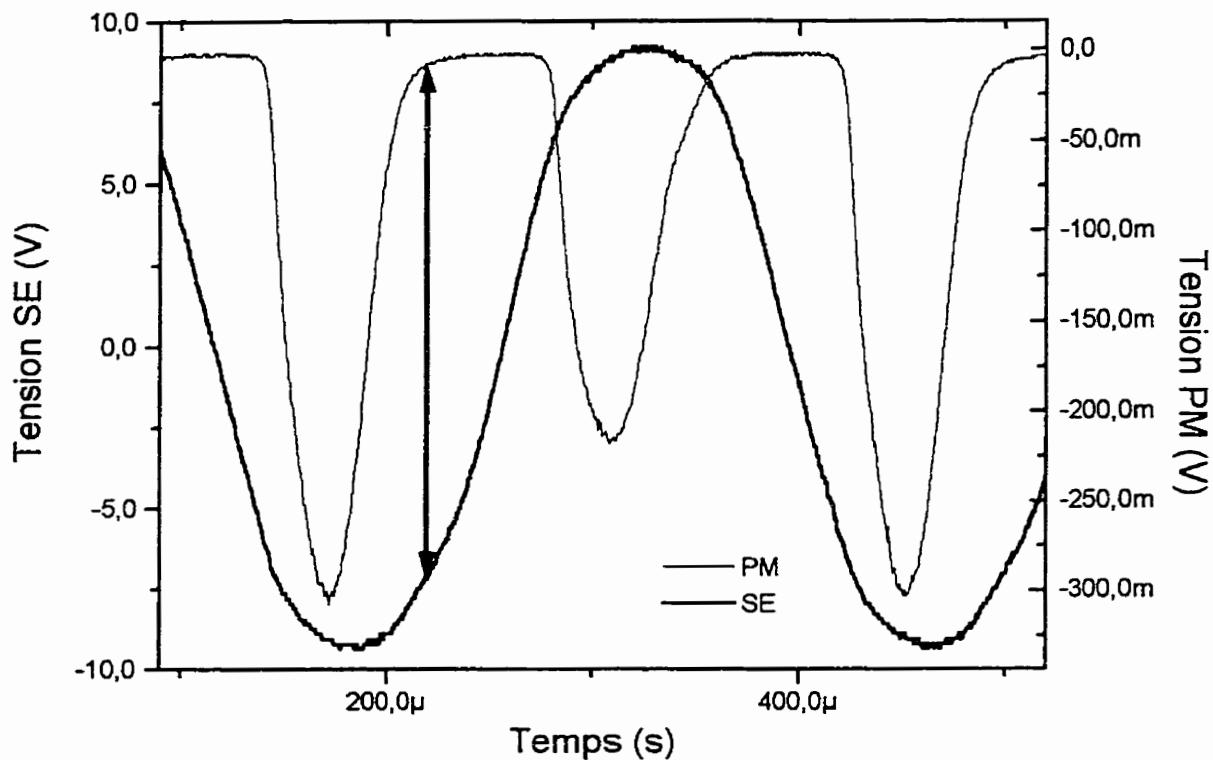


Figure 5.3 Forme d'onde électrique et signal lumineux, N_2 , fréquence 3,5 kHz, écart 0,4 mm, électrodes revêtues d' $Al_2O_3 + 13\%_w TiO_2$.

En effet, l'émission lumineuse est dépourvue d'impulsions et elle est soutenue sur une bonne partie d'un demi-cycle. Néanmoins, tout comme c'est le cas de l'utilisation de revêtements d' $Al_2O_3 + 3\%_w TiO_2$, des filaments lumineux sont visibles, ces filaments étant stables quant à leurs positions dans l'espace. Ils deviennent de plus en plus évidents à voir à mesure que l'écart entre les électrodes est augmenté, puis à partir d'un certain écart la décharge transite vers une de type étincelle. Ces filaments peuvent être interprétés comme des canaux dans lesquelles il existe une décharge luminescente. Sur l'ensemble de la surface des électrodes, nous pouvons compter une trentaine de ces filaments.

Cette décharge a une autre particularité: le signal lumineux (PM) ne semble pas être en phase avec le signal électrique (SE). Sur la figure 5.3, la flèche indique le moment où le signal lumineux tend vers zéro. À ce même moment, le signal électrique

est non loin de son maximum. Ce déphasage n'est jamais observé pour le cas des décharges dans l'hélium.

5.1.4 Électrodes en acier inoxydable avec diélectrique

L'utilisation d'électrodes métalliques avec un diélectrique épais posé sur l'électrode inférieure (à la masse) a conduit à un résultat pour le moins surprenant. La figure 5.4 illustre ce résultat, auquel il faut ajouter qu'aucun filament n'est visible à l'œil. Ce résultat est d'autant plus étonnant que la configuration des électrodes ne présente autrement rien de particulier.

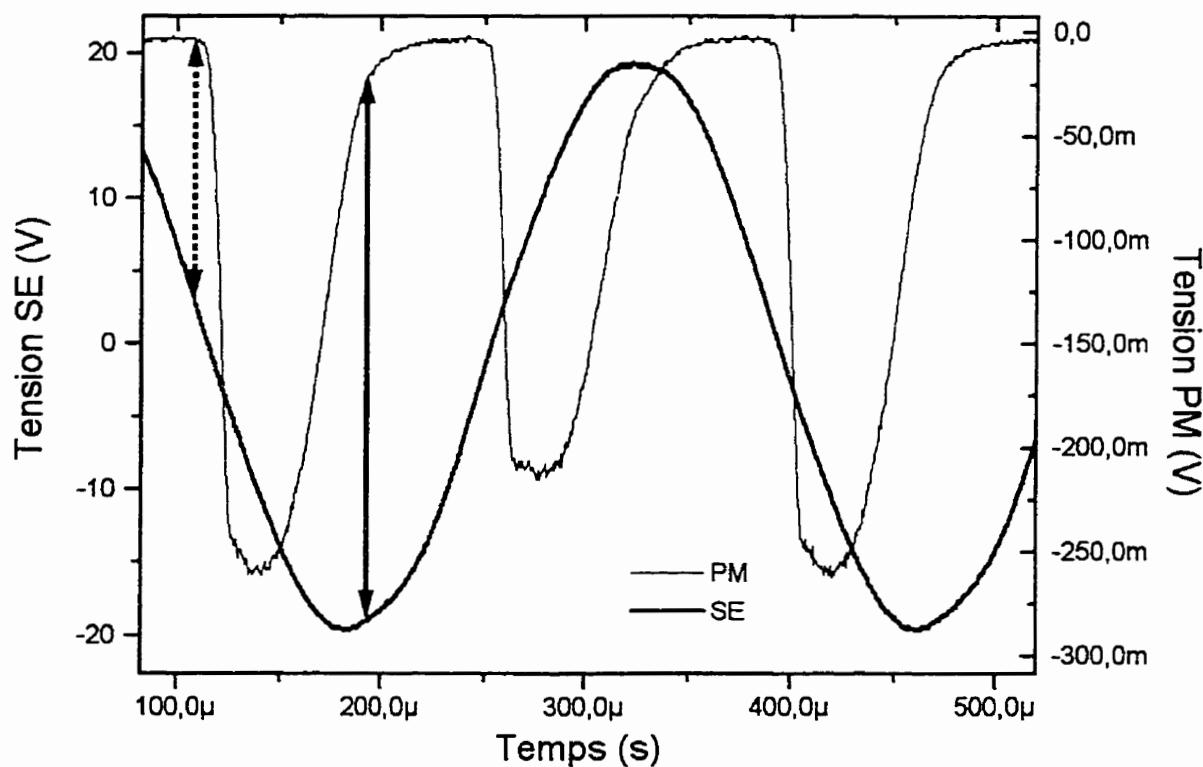


Figure 5.4 Forme d'onde électrique et signal lumineux, N₂, fréquence 3,5 kHz, écart 0,4 mm, électrodes en acier inoxydable avec un diélectrique (plaque de verre 1,5 mm d'épaisseur) sur l'électrode inférieure.

L'écart est mesuré entre la surface de la plaque de verre et l'électrode supérieure. Ceci explique que la tension appliquée est plus grande que dans les cas précédents (figures

5.2 et 5.3). Pour que le champ de claquage soit atteint, il faut une tension appliquée plus grande, due à la présence du diélectrique.

Le déphasage entre le signal lumineux (PM) et le signal électrique (SE), mis en évidence par la flèche pointillée et la flèche pleine, est encore plus grand que sur la figure 5.3. Nous discuterons de ce phénomène au paragraphe 5.4.3.

Le résultat obtenu est encore plus intrigant par le fait que lorsque nous avons voulu répéter l'expérience, nous avons obtenu une décharge de type couronne, tel qu'illustré à la figure 5.5.

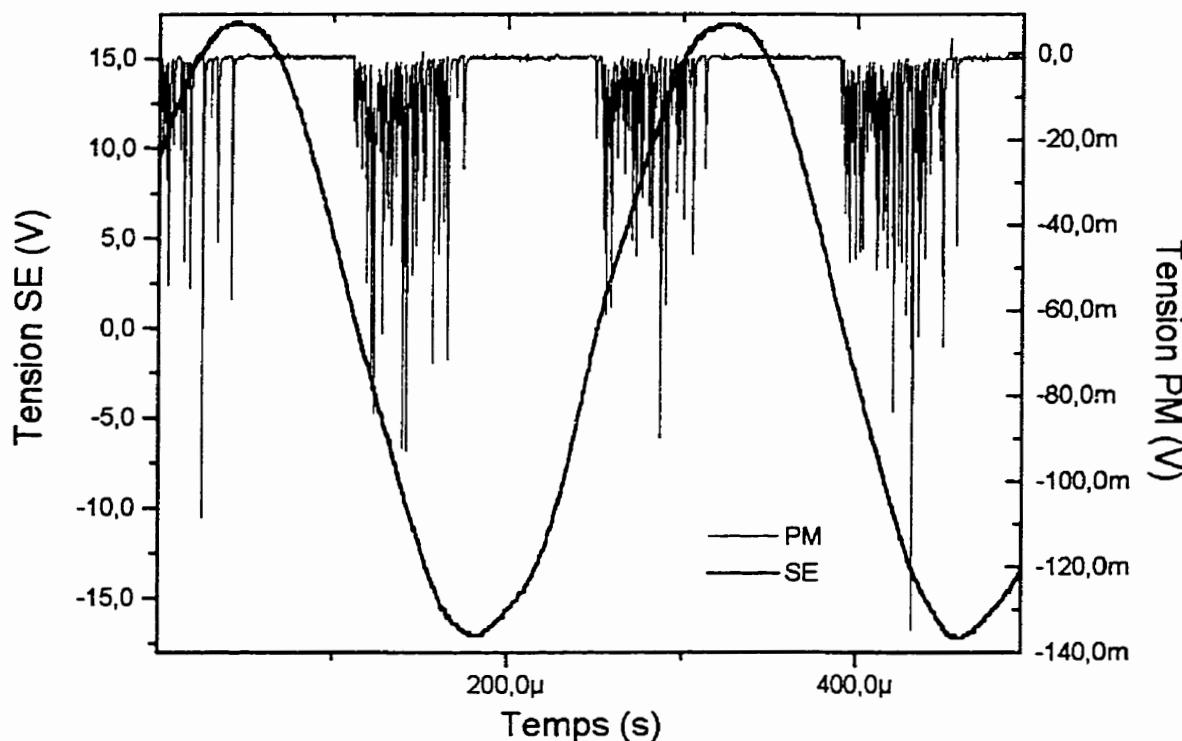


Figure 5.5 Forme d'onde électrique et signal lumineux, N₂, fréquence 3,5 kHz, écart 0,4 mm, électrodes en acier inoxydable avec un diélectrique sur l'électrode inférieure, régime couronne.

Les conditions expérimentales semblent être les mêmes, pourtant la décharge est très différente. Nous sommes passés d'un régime luminescent (que nous nommerons «décharge stable») à un régime couronne (que nous nommerons «décharge instable»). Le seul point en commun est le déphasage entre le signal lumineux et le signal

électrique. Il y a donc un paramètre expérimental à déterminer qui change entre les résultats de la figure 5.4 et ceux de la figure 5.5.

5.1.5 Discussion: effet de la résistivité de surface des électrodes

Nous pouvons établir une règle expérimentale simple sur l'effet de la résistivité de surface des électrodes sur les décharges dans l'azote. Une résistivité métallique (conducteur) donnera une décharge de type étincelle. Le canal de décharge est alors très étroit. Il semblerait qu'une résistivité accrue augmente le diamètre des canaux de décharge, pour un écart entre les électrodes constant. À la limite, pour une résistivité très grande, comme lors de l'utilisation d'un bon diélectrique (plaque de verre), il semblerait que le diamètre du canal de décharge devienne plus grand que le diamètre des électrodes. Il y a cependant une ambiguïté lors de l'utilisation d'un diélectrique: la décharge peut être de type luminescent ou de type couronne. Il faut donc isoler le paramètre expérimental qui détermine le type de décharge qui est obtenu lors de l'utilisation d'un diélectrique. Il semblerait que la découverte d'une décharge luminescente à la pression atmosphérique dans l'azote soit, comme bien des découvertes, le fruit de la chance et du hasard. Après plusieurs tentatives et modifications de nos paramètres expérimentaux, nous sommes arrivés à retrouver une décharge luminescente, sans toutefois arriver à isoler le paramètre de stabilité de la décharge (pour l'instant... l'énigme est résolue au paragraphe suivant).

5.2 Paramètre expérimental de stabilité de la décharge

Il existe plusieurs paramètres qui peuvent être responsables de la stabilité de la décharge luminescente. Tout d'abord, nous allons énumérer quelques observations sur la décharge luminescente à la pression atmosphérique dans l'azote.

- Lorsque la décharge se stabilise, elle reste stable pour une longue durée.

Nous pouvons éteindre la décharge, attendre plusieurs minutes et l'allumer de nouveau sans qu'elle devienne instable. Une fois que la décharge est stabilisée, un nouvel allumage de la décharge conduit immédiatement à une décharge luminescente, sans transiter par un régime couronne.

- Lorsque la décharge est stable, le pompage du système, même s'il est très faible, déstabilise la décharge.
- La stabilisation de la décharge n'est qu'une question de temps, il suffit d'attendre et une décharge amorcée en régime couronne (figure 5.5) transite d'elle-même vers une décharge luminescente (figure 5.4).

Ces observations nous permettent d'isoler deux paramètres qui pourraient être responsables de la stabilisation de la décharge:

- un effet de surface sur le diélectrique,
- la pureté de l'azote.

Si la décharge affecte la surface du diélectrique, il est possible qu'une modification de la surface occasionnée par la décharge couronne initiale permette à la décharge de transiter vers une décharge luminescente. Cette modification de surface doit être assez durable puisque lorsque la décharge est éteinte, un nouvel allumage de la décharge, même après plusieurs minutes d'attente, conduit encore à une décharge stable. Cette condition est en contradiction avec le fait que la décharge se déstabilise rapidement dès que le système est pompé, même très peu. Il est peu probable qu'une modification de surface reste stable pendant plusieurs minutes, mais qu'elle se volatilise rapidement sous l'action d'un faible pompage.

Il reste donc la pureté de l'azote comme paramètre de stabilité de la décharge.

5.3 Évolution de la décharge en fonction du temps

Une expérience simple permet de démontrer que la pureté de l'azote est le paramètre qui permet la stabilité de la décharge. Il s'agit d'étudier l'évolution de la décharge en fonction du temps, pour différents débits d'azote. L'azote présent dans la chambre de décharge deviendra pur plus rapidement pour un débit d'entrée d'azote plus grand, en considérant que la sortie de gaz s'effectue par les fuites du système, à la pression atmosphérique.

5.3.1 Débit de 1 slm

Pour un débit de 1 litre standard par minute (slm), la décharge prend plus de 20 minutes pour se stabiliser. Les figures 5.6, 5.7, 5.8 et 5.9 illustrent cette évolution en fonction du temps.

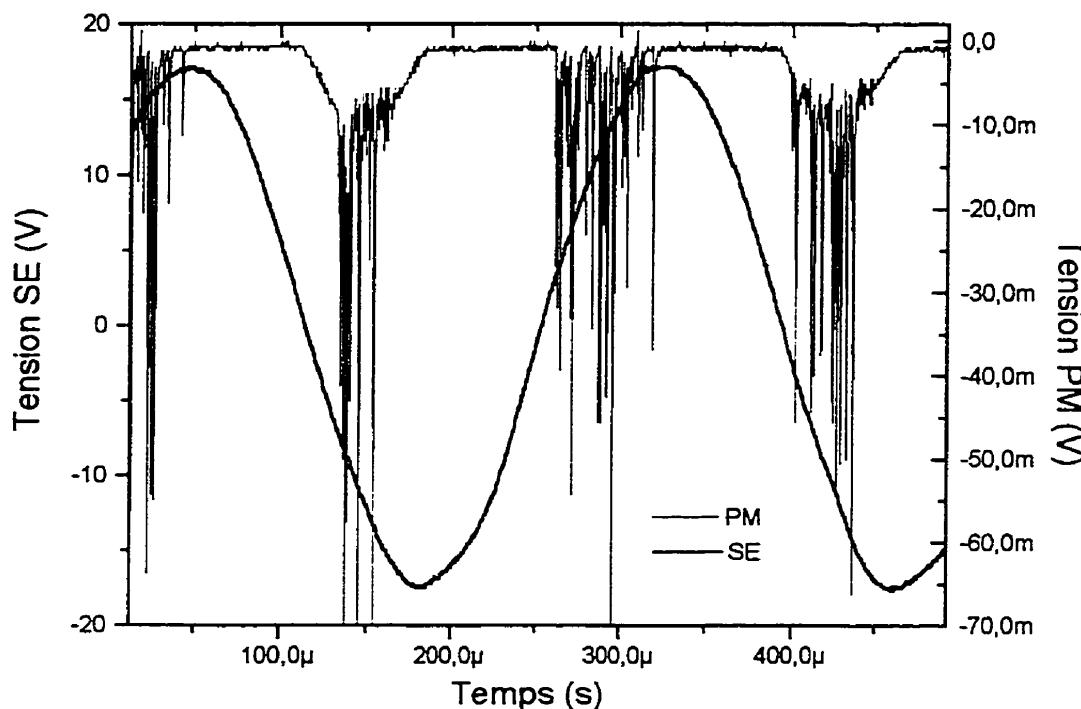


Figure 5.6 Forme d'onde électrique et signal lumineux au temps 0 min, 1 slm.

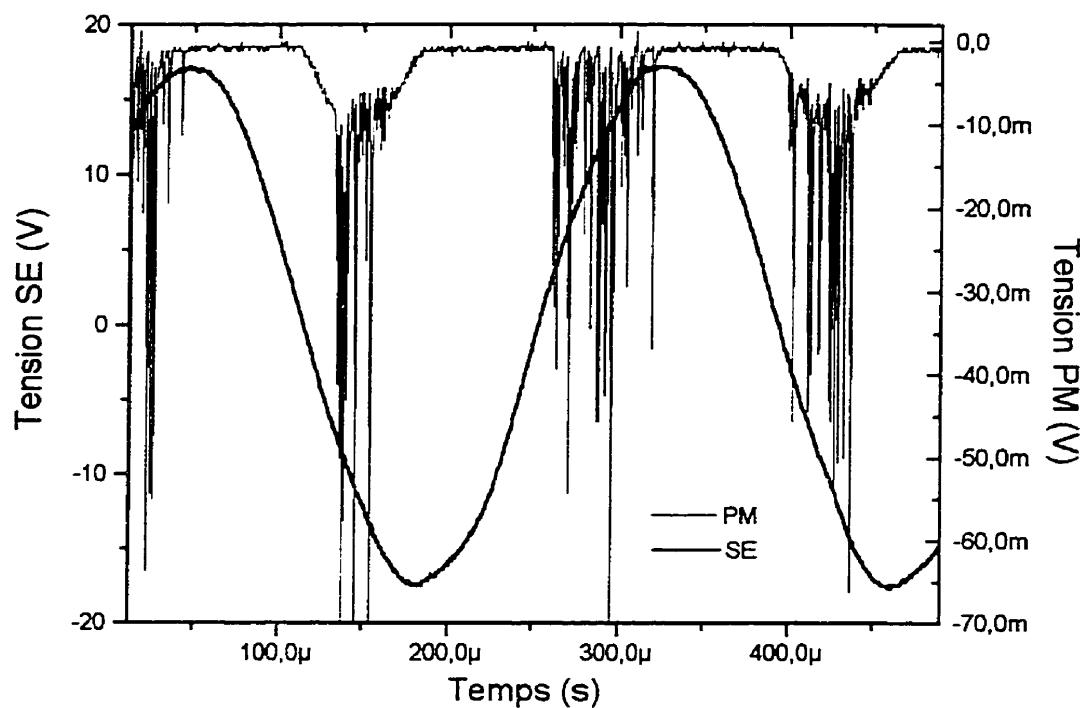


Figure 5.7 Forme d'onde électrique et signal lumineux au temps 19 min, 1 slm.

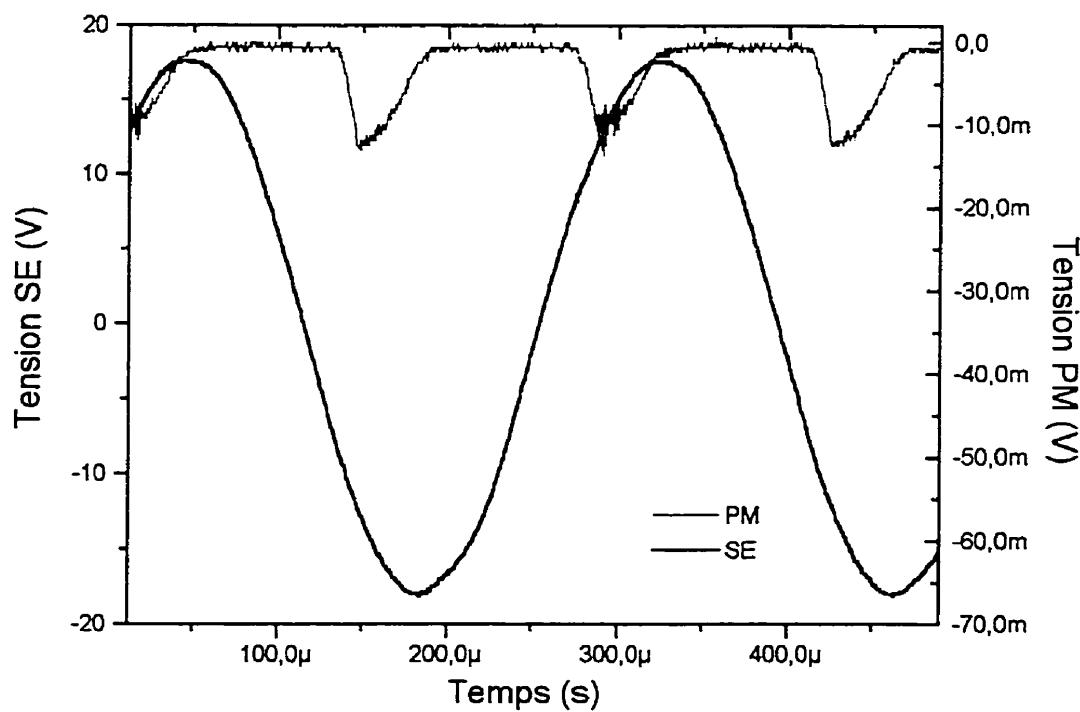


Figure 5.8 Forme d'onde électrique et signal lumineux au temps 25 min, 1 slm.

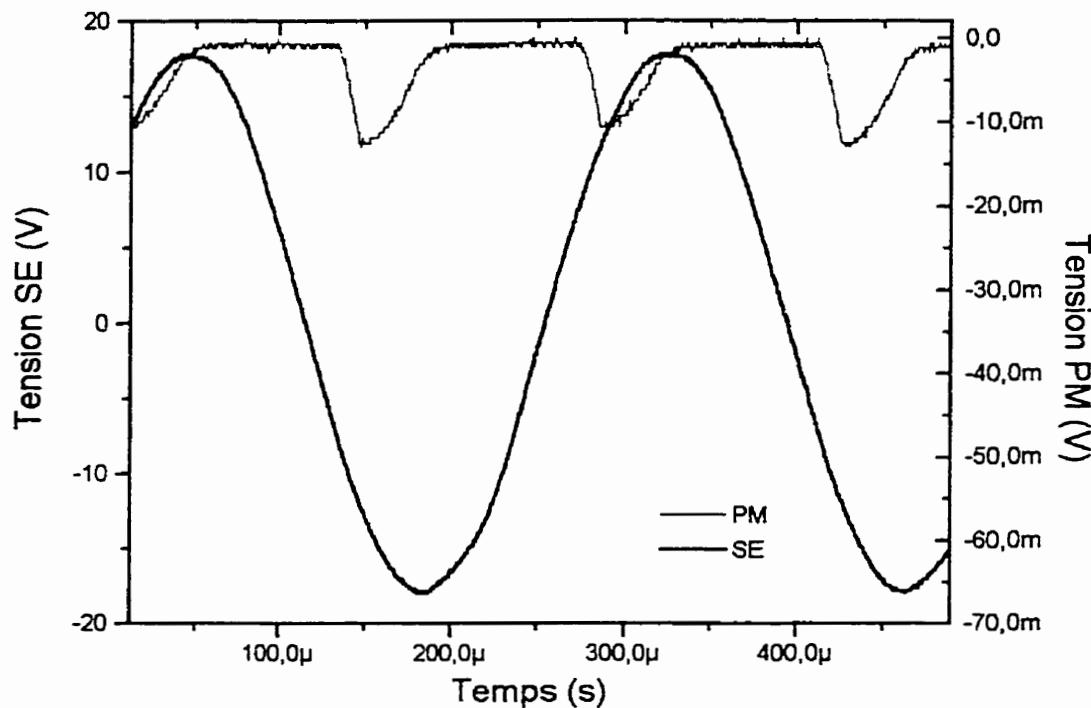


Figure 5.9 Forme d'onde électrique et signal lumineux au temps 28 min, 1 slm.

Les paramètres expérimentaux utilisés sont les suivants:

- débit 1 slm,
- fréquence 3,5 kHz,
- écart 1 mm,
- électrodes en acier inoxydable avec diélectrique sur l'électrode inférieure.

La décharge passe par plusieurs états: décharge couronne (0 min), mélange de décharge couronne et pseudoluminescente (19 min), décharge pseudoluminescente (25 min) puis finalement décharge luminescente (28 min).

5.3.2 Débit de 10 slm

La décharge se stabilise plus rapidement pour un débit de 10 slm, soit en 2 minutes. Les figures 5.10, 5.11 et 5.12 montrent cette évolution.

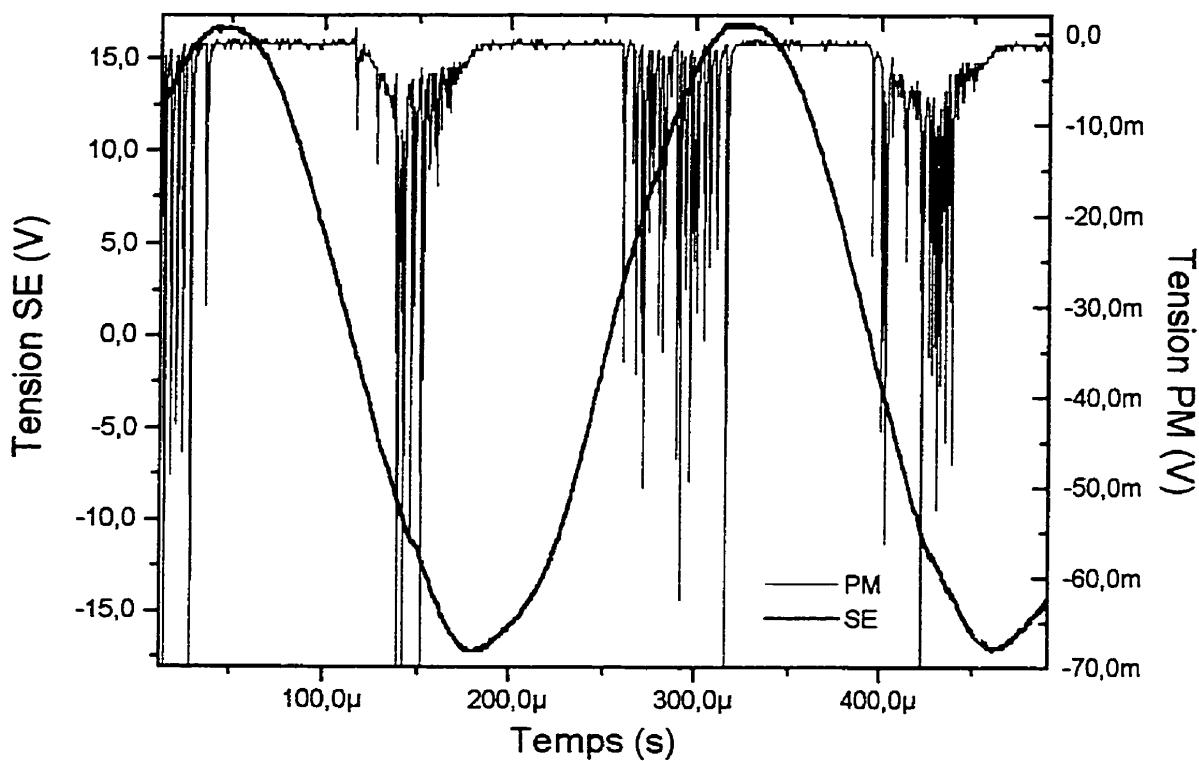


Figure 5.10 Forme d'onde électrique et signal lumineux au temps 0 min, 10 slm.

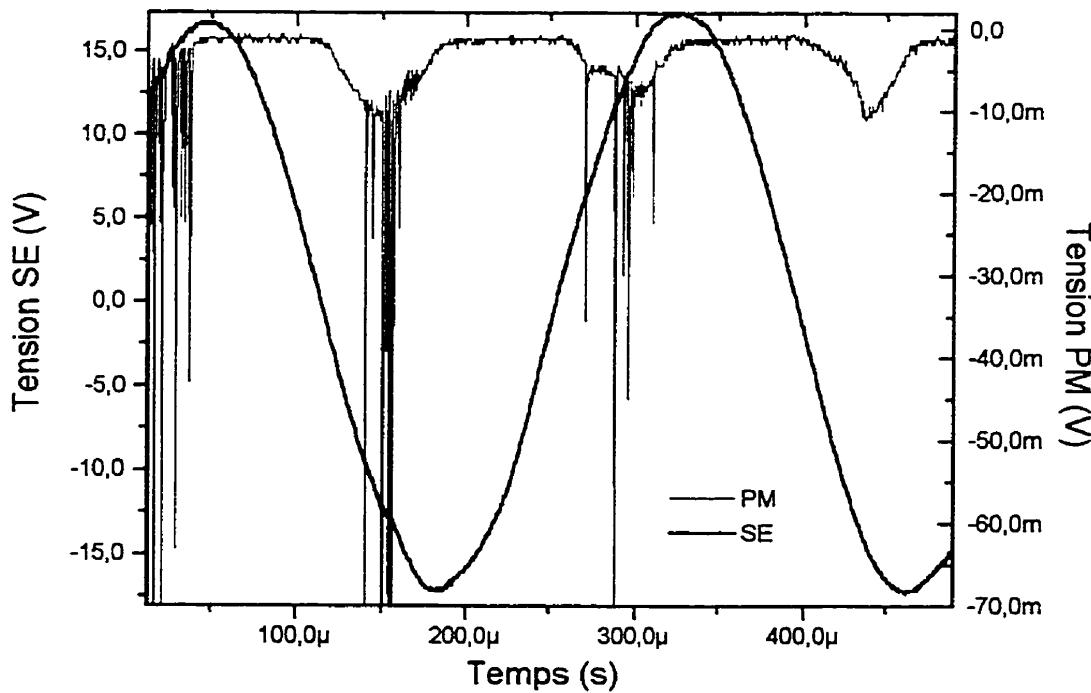


Figure 5.11 Forme d'onde électrique et signal lumineux au temps 1 min, 10 slm.

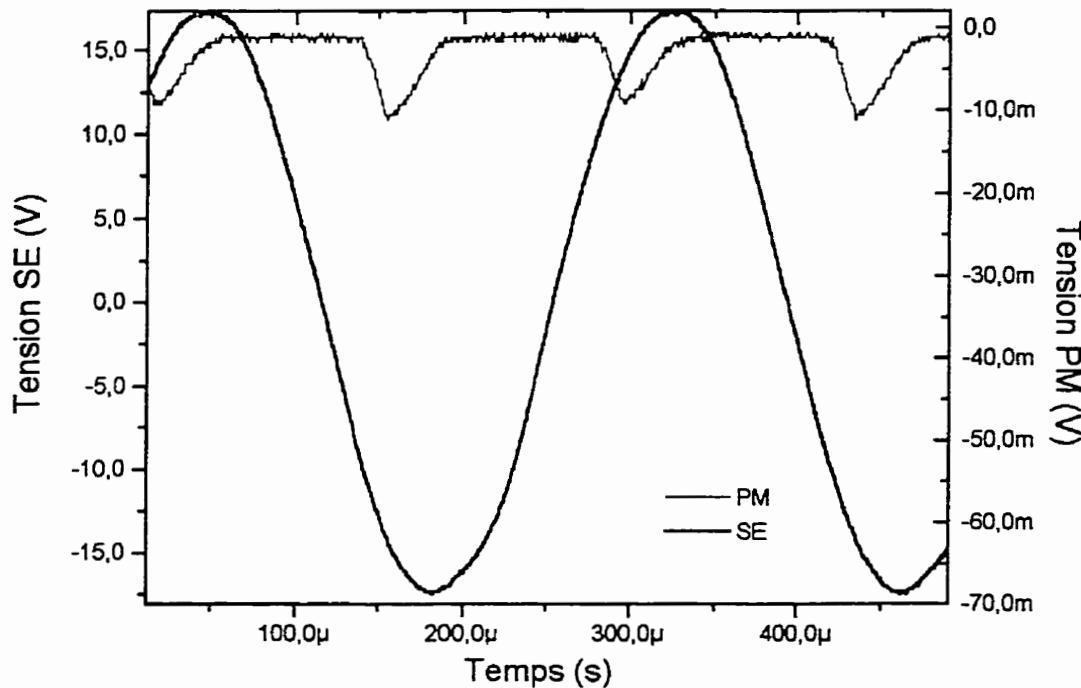


Figure 5.12 Forme d'onde électrique et signal lumineux au temps 2 min, 10 slm.

La décharge se stabilise 10 fois plus vite pour un débit 10 fois plus grand. Cette expérience démontre bien qu'il existe un seuil de pureté d'azote qu'il faut atteindre pour obtenir une décharge luminescente à la pression atmosphérique. Le fait que ce type de décharge ne semble pas reproductible au départ provient d'une petite différence introduite dans le protocole de l'expérience. Quelquefois, le pompage était coupé **avant** d'introduire l'azote dans la chambre. Le niveau d'impuretés dans la chambre était alors grand, puisque de l'air s'introduisait dans la chambre par les fuites du système. D'autres fois, le pompage était coupé **après** l'introduction de l'azote dans la chambre. Le niveau d'impuretés dans la chambre était alors plus faible, puisque de l'azote circulait dans la chambre avant qu'elle ne se remplisse. Le hasard a fait que la deuxième possibilité dans le protocole a été utilisée au bon moment, conduisant à la découverte de la décharge luminescente dans l'azote à la pression atmosphérique.

Les impuretés majoritaires dans la chambre à vide sont celles présentes dans l'air. Il est donc facile de conclure que l'oxygène est un des gaz qui déstabilisent la décharge. Cette possibilité est étudiée dans les prochains paragraphes.

5.4 Tolérance de la décharge aux impuretés

En plus de celle à l'oxygène, il est utile de connaître la tolérance de la décharge aux gaz qui peuvent être présents lors du traitement de surface de polymères. Un gaz évident est l'hydrogène [19], tout comme l'oxygène qui est adsorbé à la surface des polymères, ou qui peut faire partie de la structure initiale des polymères en question. Il est important de connaître la concentration de ces gaz qui est tolérée par la décharge luminescente pour évaluer la possibilité d'une application industrielle pour ce type de décharge.

5.4.1 Tolérance à l'oxygène

Pour évaluer la tolérance à l'oxygène, nous avons utilisé un débit d'azote constant de 10 slm et un débit variable d'oxygène (0 à 6 sccm, centimètres cubes standards par minute). La concentration, en parties par million (ppm), d'oxygène dans l'azote s'obtient par le rapport des débits:

$$C(\text{ppm}) = \frac{\text{débit O}_2}{\text{débit N}_2} \cdot 10^6 \quad (4)$$

Le signal électrique ne change pas lors de l'introduction de l'oxygène dans le système. Le signal électrique reflète toujours la tension appliquée et celle-ci reste constante durant l'expérience. Nous présenterons donc seulement le signal lumineux (PM) par souci de clarté. Les figures 5.13, 5.14, 5.15 et 5.16, illustrent l'évolution de la décharge en fonction de la concentration d'oxygène dans le système, les autres paramètres de la décharge restant constants. Les valeurs des paramètres constants sont:

- débit d'azote 10 slm,
- fréquence 3,5 kHz,
- écart 1 mm,
- électrodes en acier inoxydable avec la plaque de verre sur l'électrode inférieure.

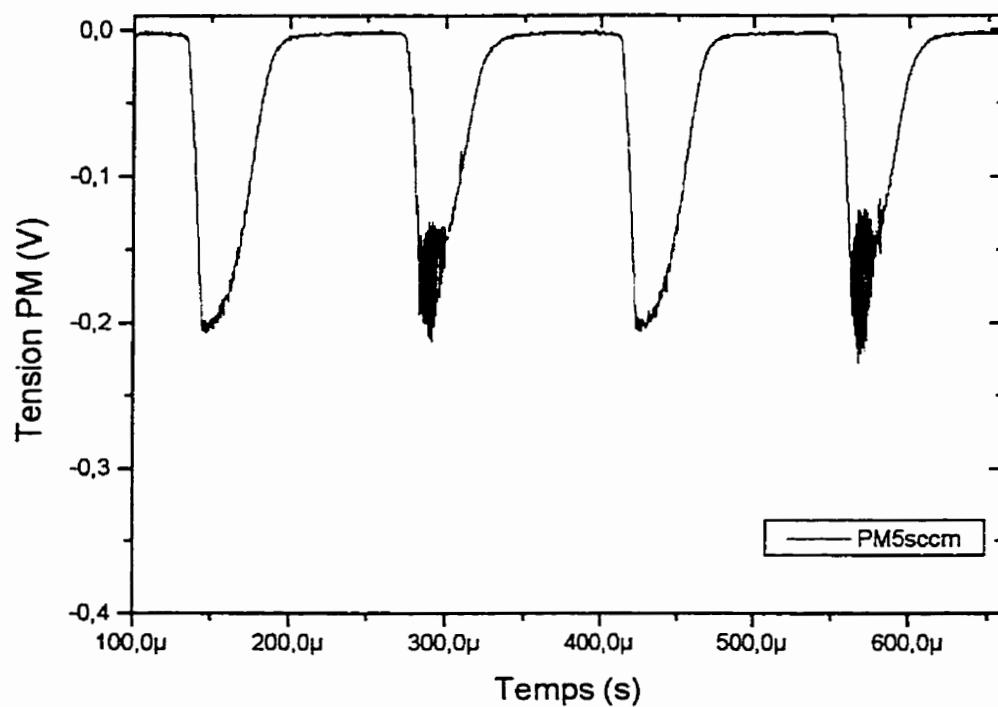


Figure 5.15 Forme d'onde électrique et signal lumineux, 500 ppm O_2

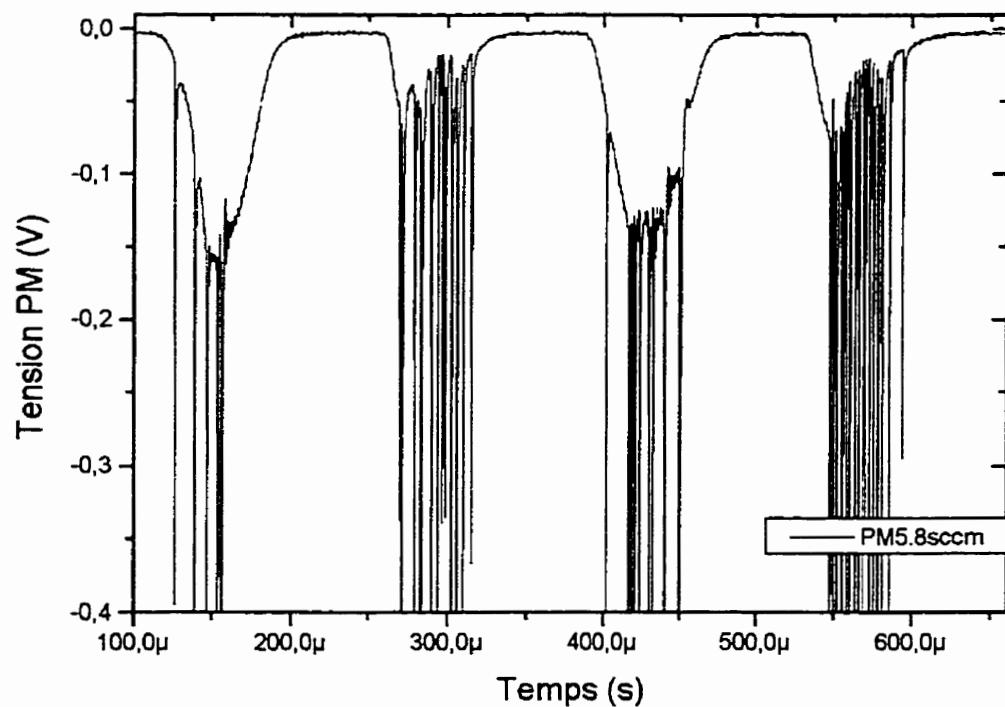


Figure 5.16 Forme d'onde électrique et signal lumineux, 580 ppm O_2

5.4.2 Tolérance à l'hydrogène

Nous avons utilisé la même technique que dans le cas de l'oxygène pour mesurer la tolérance à l'hydrogène. Cette tolérance est importante puisque l'hydrogène est un gaz qui s'échappe des polymères lors d'un traitement de surface par plasma [19]. Sur la figure 5.18, nous pouvons voir l'évolution du signal lumineux (PM) avec l'ajout d'hydrogène à l'azote. Pour simplifier la figure, nous ne présentons qu'un demi-cycle du signal, ce demi-cycle étant représentatif de tous les autres. De plus, le signal électrique (SE) ne varie pas, il n'est donc pas présenté. Les paramètres constants sont les mêmes que dans le cas de l'étude de la tolérance à l'oxygène. Le débit d'hydrogène varie de 0 à 30 sccm.

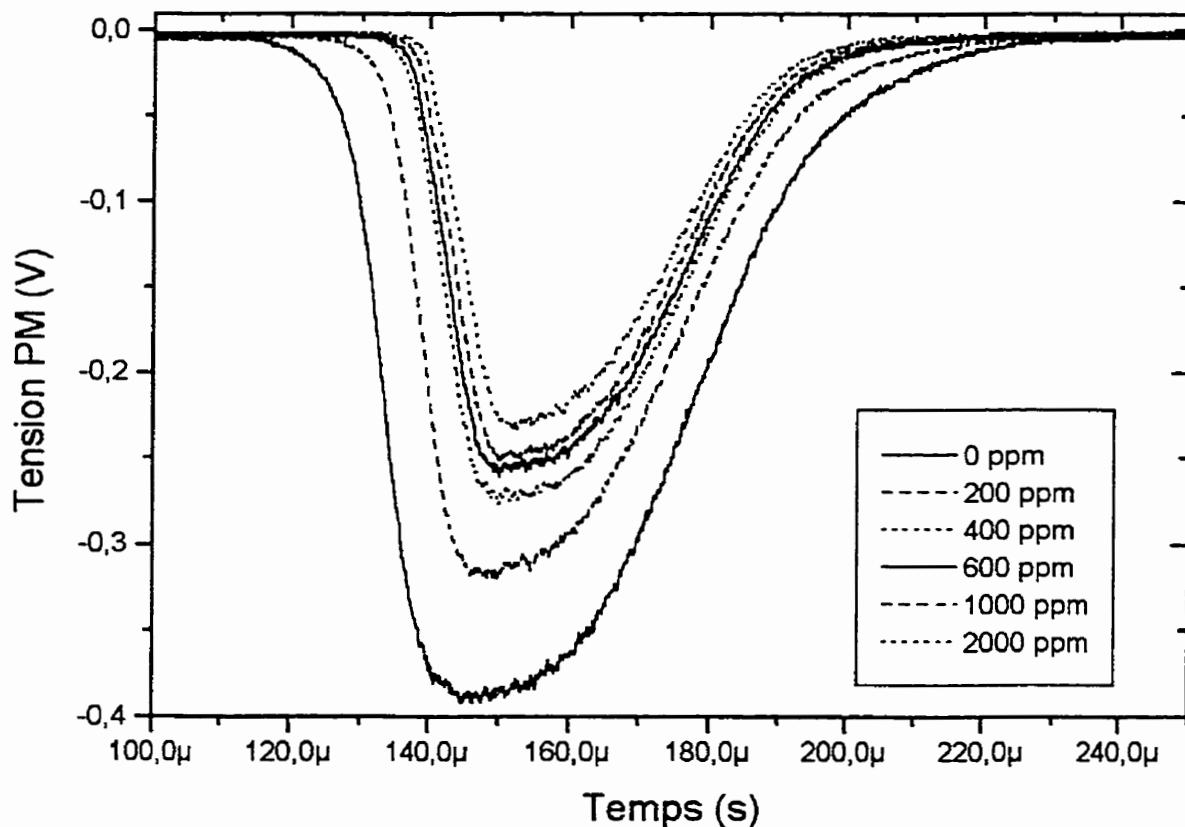


Figure 5.18 Signal lumineux pour des concentrations d'H₂ allant de 0 à 2 000 ppm.

Le signal le plus intense (le plus négatif) de la figure 5.18 est celui à 0 ppm et les courbes à l'intérieur sont en ordre croissant de concentrations. Nous observons le même phénomène que pour l'ajout d'oxygène. L'amorce de la décharge se fait plus tard dans le temps et la décharge s'éteint plus tôt. De plus, le signal lumineux décroît avec l'augmentation de la concentration d'hydrogène. La figure 5.19 donne le signal pour une concentration de 3 000 ppm. À ce niveau d'hydrogène dans l'azote, la décharge devient instable et transite vers une décharge couronne. Le niveau de tolérance à l'hydrogène est fixé à 2 500 ppm, ce qui est cinq fois plus grand que pour l'oxygène.

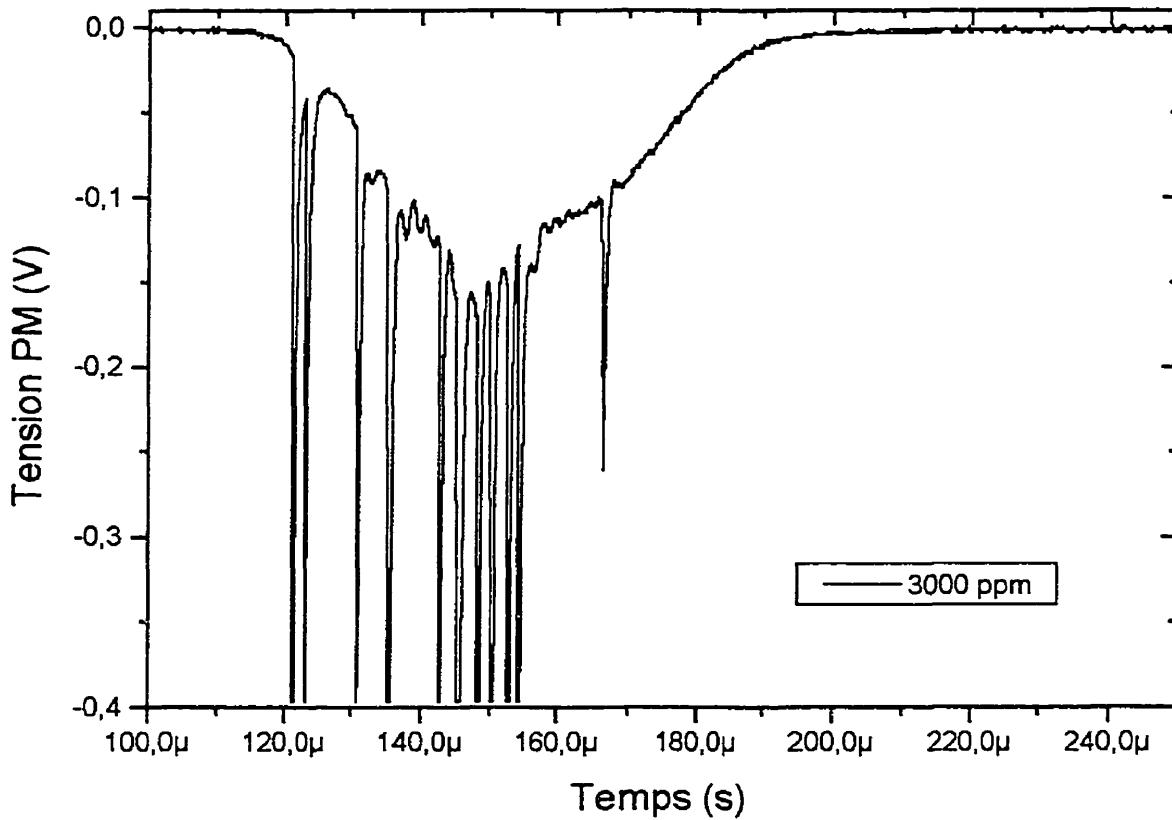


Figure 5.19 Signal lumineux pour une concentration d' H_2 de 3 000 ppm.

5.4.3 Discussion: tolérance aux impuretés et déphasage des signaux

Le déphasage des signaux peut s'expliquer si on se réfère à ce qui se passe dans une décharge couronne [32]. Dans le domaine des décharges couronnes dans l'air, ce

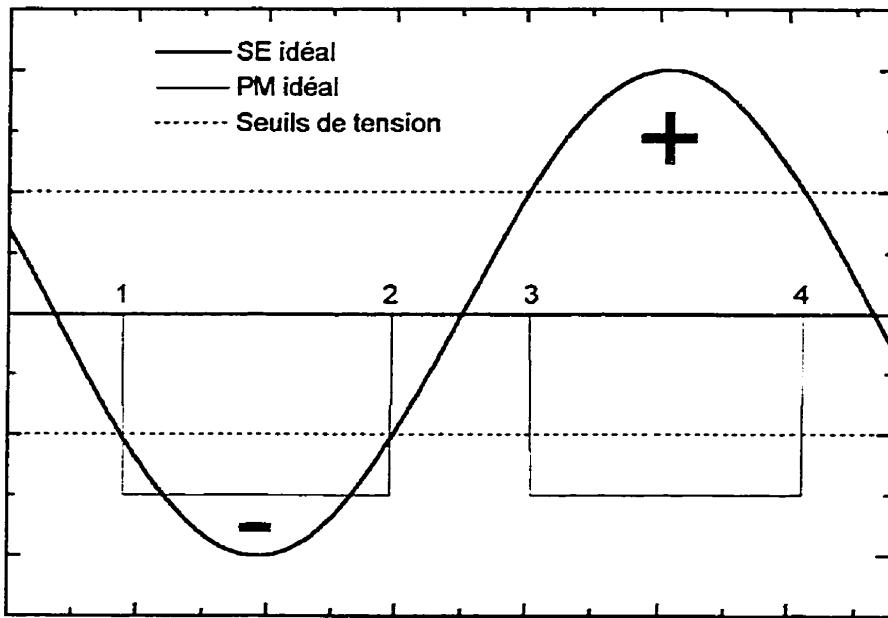


Figure 5.21 Forme d'onde électrique et signal lumineux, décharge idéalisée.

Nous entendons par décharge idéale, une décharge où il n'y a pas d'accumulation de charges à la surface du diélectrique. Sur la figure 5.21, la décharge est amorcée aux points 1 et 3, lorsque la tension appliquée dépasse la tension de seuil, qui est la tension de claquage du gaz dans l'écart entre les électrodes. Aux points 2 et 4, la décharge s'éteint, la tension appliquée étant alors inférieure à la tension de seuil. Ceci implique qu'au point 3, l'électrode supérieure porte une charge positive, alors que l'électrode inférieure porte une charge nulle (elle est à la masse). Cette charge correspond à la charge critique que peut supporter le condensateur représenté par le gaz dans l'écart entre les électrodes avant de claquer. Reportons-nous maintenant à ce qui se passe au point 3 de la figure 5.20. La décharge est amorcée à ce point, mais la tension appliquée est à zéro. Ceci implique que l'électrode supérieure porte une charge nulle. Toutefois, il faut qu'il y ait une charge non nulle dans le système puisque la décharge s'amorce. Nous supposerons que le diélectrique est chargé et que sa charge est négative à ce moment, ceci étant cohérent avec le signe de la tension appliquée juste avant le point 3. Après le point 3, à mesure que la tension augmente et que l'électrode supérieure commence à porter une charge positive, le diélectrique se décharge; ce phénomène permettant de

Dans le cas de la décharge dans l'azote (figure 5.20), le signal lumineux est plus intense pour une polarité négative de la tension appliquée. Regardons au point 3: pour une tension appliquée positive, la décharge se produit entre le diélectrique qui est chargé négativement et une électrode à la masse. C'est l'inverse de ce qui se passe dans l'hélium. Cette observation est compatible avec l'hypothèse de l'accumulation de charges au niveau du diélectrique, dans le cas d'une décharge dans l'azote. Il reste à découvrir la nature des charges qui s'accumulent, ce qui permettrait peut-être d'expliquer pourquoi le phénomène de déphasage n'est pas présent dans l'hélium, alors qu'il l'est dans l'azote. Cette question dépasse le cadre de cette maîtrise et nous en discuterons au chapitre VI.

Au niveau des impuretés, la décharge supporte moins bien l'oxygène que l'hydrogène. Le fait que l'oxygène soit un gaz électronégatif peut expliquer la faible tolérance de la décharge à ce gaz. La présence d'oxygène peut grandement modifier la distribution des électrons dans la décharge, ce qui fait transiter la décharge vers une décharge couronne.

5.5 Résultats préliminaires sur le traitement de surfaces polymériques

La tolérance de la décharge aux impuretés peut être considérée faible tout comme elle peut être considérée grande, selon le point de vue où l'on se place. D'un point de vue industriel, elle est assez faible. Par exemple, il peut être assez compliqué de contrôler une concentration d'oxygène au niveau des parties par million lorsqu'il est question de traiter des rouleaux de films polymériques, sous un procédé à haute vitesse de défilement. Toutefois, elle est assez grande pour permettre le traitement de surface de petits échantillons de polymères au niveau expérimental en laboratoire.

5.5.1 Méthodologie du traitement de surface

Nos échantillons (environ 4 cm^2) sont traités sous un plasma d'azote en régime luminescent à la pression atmosphérique. Un vide primaire de l'ordre de 40 mTorr est fait avant le début du traitement. Comme la décharge prend une bonne fraction de seconde, sinon plus, pour se stabiliser lors d'un premier allumage sous atmosphère

d'azote, il faut que l'échantillon soit hors de la zone du plasma lors de cet allumage. Pour ce faire, les échantillons sont montés sur un mouvement rotatif et ils sont placés dans la zone du plasma lorsque la décharge est stable. Le mouvement rotatif est à la masse et le support de l'échantillon est en nylon (un isolant), afin de ne pas perturber la décharge. La fréquence utilisée est 3,5 kHz et l'écart entre les électrodes est fixé à 1 mm pour tous les échantillons. Les différents polymères traités ainsi que les temps d'exposition et les résultats pour l'incorporation d'azote sont donnés au tableau 5.1.

5.5.2 Résultats du traitement de surface

Tableau 5.1 Résultats pour le traitement de surface

Polymère	Temps d'exposition (s)	C (% atomique)	O (% atomique)	N (% atomique)
PET	non traité	75,0	25,0	-
	60	71,0	21,9	6,1
	300	66,1	24,1	8,8
PE	non traité	100	-	-
	20	83,0	11,1	5,9
	60	72,7	12,1	11,2
	300	79,3	13,6	7,1

L'incorporation d'azote à la surface est mesurée par XPS (X-ray Photo-electron Spectroscopy). Elle est assez grande si nous considérons que le processus n'est pas du tout optimisé. Ce résultat est très prometteur du point de vue des applications industrielles. Nous en parlons plus en détails au chapitre VI. Il faut noter que pour le PE, un temps de traitement de 300 secondes entraîne une dégradation du matériau.

Chapitre VI: Potentiel d'applications industrielles et considérations futures

La présente étude est fortement liée au domaine industriel, entre autres parce qu'elle fait partie du programme de recherche de la chaire industrielle en procédés plasma à basse pression de l'école Polytechnique. Par conséquent, nous consacrons le présent chapitre à la discussion des possibilités d'applications industrielles qu'ouvrent les résultats obtenus lors de notre étude des décharges à la pression atmosphérique. De plus, nous présenterons certaines considérations futures, face à la poursuite de cette recherche sur les décharges luminescentes à la pression atmosphérique.

6.1 Applications industrielles; utilisation de l'hélium

Des efforts de recherche sont déployés depuis une dizaine d'années pour rendre les décharges dans l'hélium à la pression atmosphérique d'intérêt industriel. Pourtant, très peu d'applications industrielles ont vu le jour dans ce domaine et la plupart ne semblent pas viables de ce point de vue, sauf peut-être pour la référence antérieur à la compagnie japonaise (voir section 1.3.4). Avant de présenter les avantages reliés à notre méthode de contrôle de la résistivité de surface pour les décharges dans l'hélium, nous donnerons les principaux inconvénients reliés aux décharges dans l'hélium contrôlées par une barrière diélectrique.

6.1.1 Inconvénients reliés au contrôle par une barrière diélectrique

La littérature japonaise regorge d'études sur les décharges dans l'hélium à la pression atmosphérique, contrôlées par une barrière diélectrique [2, 5-9]. Si l'on parcourt ces études, il est facile de cerner plusieurs aspects qui rendent de telles décharges peu attrayantes pour des applications industrielles.

- L'hélium est un gaz coûteux (10 fois plus cher que l'azote).
- L'hélium est utilisé comme gaz porteur, transportant les espèces actives dans des dilutions de l'ordre de 1%. Ceci nécessite de grandes quantités d'hélium.

- Un grand débit (10 slm) est utilisé, ce qui augmente encore le volume d'hélium requis.
- Les décharges sont faites dans des chambres très hermétiques, pour assurer un niveau de pureté acceptable des espèces actives et de l'hélium. Le niveau de pureté nécessaire est grand puisque les espèces actives sont diluées.
- La possibilité de récupération/purification/recyclage de l'He aurait été étudiée par l'Air Liquide et jugée peu attrayante.

La fonction première d'un procédé plasma à la pression atmosphérique est d'éliminer les coûts associés aux chambres et aux pompes à vide. Le problème relié à l'utilisation de l'hélium est que le gain apporté par le faible coût initial des équipements fonctionnant à la pression atmosphérique est annulé par les coûts d'exploitation élevés amenés par l'utilisation d'un gaz coûteux en grande quantité. L'équipement est abordable, mais son utilisation est coûteuse. Ceci est un autre facteur qui rend le procédé encore moins intéressant pour les industriels.

Il faut ajouter que les mécanismes de stabilisation de la décharge dans l'hélium sont encore peu connus [2,11]. Les études réalisées à ce jour [2,10,11,27] décrivent les espèces métastables à longue durée de vie de l'hélium et la faible tension de claquage de ce gaz comme des caractéristiques qui pourraient être responsables de l'obtention d'une décharge luminescente dans l'hélium. Les résultats obtenus dans la présente étude démontrent bien que la compréhension des mécanismes de stabilisation de la décharge est très faible. En effet, ces résultats remettent même en question la nature de l'appellation décharge *luminescente* à la pression atmosphérique. Tous ces facteurs font que l'utilisation de l'hélium à la pression atmosphérique n'a pas encore débouché sur une application industrielle rentable.

dernier étant utilisé comme un gaz porteur. Cette limitation n'est pas catastrophique puisque le domaine du traitement de surface est un de ceux qui sont les mieux implantés dans l'industrie [33-35].

La décharge luminescente dans l'azote à la pression atmosphérique est une découverte en soi. De plus, même au stade très préliminaire où nous sommes, cette décharge semble avoir un potentiel d'applications industrielles énorme. Son principal avantage vient de la possibilité d'utiliser les appareils de traitement couronne dans l'air que nous retrouvons actuellement dans le milieu industriel. En effet, ces appareils sont déjà relativement hermétiques, pour prévenir la dispersion de l'ozone produit par la décharge. Il suffirait donc d'injecter de l'azote à un débit suffisamment grand pour créer une atmosphère d'azote assez pur, à l'intérieur de l'appareil, pour obtenir une décharge luminescente. Nous retrouvons d'ailleurs dans la littérature des brevets [36-38] certaines mentions de traitements couronnes, sous atmosphère d'azote, dont les seuils d'impuretés d'oxygène sont sous 500 ppm, ce qui permettrait une décharge luminescente d'après notre étude.

Le principal inconvénient de la décharge dans l'azote est sa relativement faible tolérance à l'oxygène. Le traitement de surfaces polymériques implique toujours l'utilisation de larges feuilles de polymère, déroulées à haute vitesse. Les polymères ont tendance à adsorber les molécules à leur surface. Il y aura donc une certaine concentration d'oxygène à la surface de la feuille. Ceci produira certainement des problèmes pour l'intégration de la technique à un procédé industriel, parce que l'oxygène sera libéré lors du traitement de la surface par le plasma. Par contre, le fait que nous ayons réussi à traiter des petites surfaces de polymères sans déstabiliser la décharge permet de croire que ces défis pourront être surmontés, par exemple à l'aide d'un sas, dans lequel la surface sera purifiée avant d'entrer dans la chambre de traitement.

atmosphérique semble déjà avoir été observée entre deux gouttelettes d'eau saline [15], ou encore entre une électrode métallique et une surface d'eau légèrement acide [14]. Ceci renforce l'hypothèse que le contrôle de la résistivité des électrodes peut mener à une décharge luminescente. Cependant, malgré leurs revendications, nous ne croyons pas que Roth et al. ait obtenu un APGD dans le cadre de leurs travaux [39].

6.3.2 Décharge dans l'azote

La décharge dans l'azote à la pression atmosphérique est de loin celle qui présente le plus grand potentiel d'applications industrielles, pour le traitement de surface de films polymériques. Il faut donc rapidement démontrer la faisabilité d'une telle technique de traitement de surface.

La première étape est déjà partiellement complétée et elle consiste à traiter des petites surfaces de polymères, directement dans la chambre expérimentale. Il faut étendre l'étude à d'autres polymères que le polyéthylène (PE) et le polyéthylène téraphthalate (PET) [33,40].

La décharge luminescente dans l'azote offre aussi l'avantage d'être facilement adaptable à l'équipement déjà utilisé pour le traitement couronne dans l'air. L'étape suivante consiste alors à adapter un montage de traitement couronne en le rendant assez hermétique et à y faire une décharge dans de l'azote injecté à haut débit. Si cette étape est franchie, la méthode de traitement dans l'azote à la pression atmosphérique pourra être facilement transportée au niveau de la production industrielle.

Il existe trois brevets qui portent sur le traitement de surface de polymères dans des plasmas d'azote [36-38]. Ces brevets s'apparentent beaucoup à notre recherche, mais on y parle de décharge couronne et non pas de décharge luminescente. Aussi, il y a un accord entre ces brevets et notre recherche au sujet de la tolérance à l'oxygène.

6.3.3 Modèle théorique

La présente étude est purement expérimentale, mais des traitements théoriques des décharges à la pression atmosphérique ont déjà été entrepris par plusieurs chercheurs dont Eliasson et al.[3,42,43], Ben Gadri [44], Novak et Bartnikas [30,31], à titre d'exemples. Jusqu'ici, le point commun qui existe entre les gaz qui conduisent à une décharge luminescente à la pression atmosphérique est la présence d'espèces métastables. Il semblerait que ces espèces métastables jouent un rôle très important dans la stabilisation des décharges. Souvent, ces espèces sont très énergétiques et elles jouent un rôle non négligeable dans l'ionisation du gaz dans la décharge. Un traitement théorique adéquat de la décharge doit donc nécessairement inclure ces espèces métastables.

Il serait aussi intéressant de simuler l'effet de la résistivité des électrodes dans le cadre d'une approche théorique du problème, ce qui a été tenté par Novak et Bartnikas. La combinaison de l'effet des métastables et de la résistivité des électrodes pourrait mener à la découverte de nouveaux gaz conduisant à une décharge luminescente à la pression atmosphérique.

Chapitre VII: Conclusion

Nous avons découvert plusieurs nouveaux phénomènes en relation avec le domaine des décharges luminescentes à la pression atmosphérique. Que ce soit du côté de l'amélioration des décharges dans l'hélium ou du côté des nouveaux types de décharges dans l'azote, notre étude présage un développement durable et prometteur du domaine du traitement par plasma à la pression atmosphérique.

7.1 Double détection

Notre étude trouve ses fondements dans l'utilisation d'un système de double détection, soit une détection électrique combinée à une détection optique de la lumière émise par le plasma. Ces deux modes de détection sont complémentaires et ils permettent de tirer des conclusions qu'aucun des deux modes utilisé seul ne met en évidence. Ce mode double de détection permet de lever l'ambiguïté entre une décharge luminescente et une décharge pseudoluminescente. Il permet également d'observer des déphasages éventuels entre le signal électrique et le signal lumineux. De plus, il est aisément mis en place et il permet une interprétation directe et simple des résultats observés.

7.2 Revêtements diélectriques à résistivité contrôlée

Une grande partie de l'étude des décharges luminescentes à la pression atmosphérique repose sur le contrôle de la résistivité des électrodes. Il nous faut un matériau durable, qui résiste aux décharges électriques et qui permet d'obtenir une grande plage dynamique de résistivité électrique. Nous avons utilisé des revêtements céramiques obtenus par projection par plasma thermique d'un mélange d'alumine (Al_2O_3) et de titania (TiO_2). Bien que ces céramiques présentent une résistivité électrique théorique très grande ($10^{14} \Omega\cdot\text{cm}$), leur projection thermique sous vide permet d'obtenir une déficience en oxygène, ce qui diminue la résistivité. De plus, les revêtements de TiO_2 sont très conducteurs, ce qui est inattendu. En somme, tous ces facteurs nous amènent à la possibilité d'avoir des revêtements céramiques durables et

d'une grande plage dynamique de résistivité en utilisant de l'alumine mélangée avec 3 à 50%_w de titania. Les revêtements les plus utilisés, soit ceux contenant 3 et 13%_w de TiO₂, n'ont pas été altérés par les décharges à haute tension. Il resterait à vérifier leur durabilité sur une très longue durée d'utilisation (plusieurs centaines d'heures), mais les résultats sur des durées courtes semblent prometteurs.

7.3 Décharges dans l'hélium à la pression atmosphérique

Nous avons étudié les décharges dans l'hélium contrôlées par une barrière diélectrique ainsi que celles obtenues par le contrôle de la résistivité des électrodes. Les décharges dans l'hélium contrôlées par une barrière diélectrique sont celles qui sont le plus documentées. Ces décharges sont souvent appelées décharges luminescentes à la pression atmosphérique, bien que notre étude mette un sérieux bémol sur cette appellation.

Nous n'avons obtenu qu'un signal de luminescence très faible et très peu soutenu lorsque nous avons étudié les décharges dans l'hélium contrôlées par une barrière diélectrique. Les signaux électriques et lumineux obtenus s'apparentent beaucoup plus à ceux d'une décharge étincelle qu'à ceux d'une décharge luminescente. La présence d'une seule étincelle par demi-cycle est une caractéristique unique à l'hélium. De plus, la luminosité couvre toute la surface des électrodes, alors qu'une décharge étincelle typique se produit sur une portion très faible de la surface des électrodes. Néanmoins, la caractérisation de la décharge dans l'hélium contrôlée par une barrière diélectrique semble incomplète et l'appellation décharge luminescente à la pression atmosphérique paraît exagérée à la lumière des résultats obtenus lors de notre étude.

Le contrôle de la résistivité des électrodes permet d'obtenir une composante luminescente de la décharge beaucoup plus importante que lorsque nous utilisons une barrière diélectrique. L'amélioration la plus notable est obtenue lorsque nous faisons la décharge entre deux électrodes revêtues d'Al₂O₃ contenant 13%_w de TiO₂. Il est possible

que l'amélioration soit encore plus grande pour une concentration de TiO_2 entre 13 et 50%_w, mais nous n'avions pas accès à de tels revêtements lors de notre étude. L'utilisation de deux électrodes revêtues d'un mélange d' Al_2O_3 avec 50%_w de TiO_2 conduit à une décharge de type étincelle. Il en est de même pour toute électrode dont la résistivité est plus faible que celle du revêtement $\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\%$ _w TiO_2 .

La composante luminescente est de 3 à 4 ordres de grandeur plus intense lorsque nous utilisons des électrodes à résistivité contrôlée que lorsqu'une barrière diélectrique est utilisée. Ceci peut rendre l'utilisation de l'hélium pour un procédé industriel plus attrayante, puisqu'une composante luminescente plus intense peut signifier une efficacité accrue.

Les espèces métastables de l'hélium sont citées, dans la littérature, comme responsables de la stabilité de la décharge. Il semblerait qu'un bon dosage entre une ionisation causée par les espèces métastables et une causée par les électrons libres de la décharge soit un facteur qui détermine la composante luminescente de la décharge. Le contrôle de cette composante luminescente passe par le contrôle de la résistivité des électrodes. Il est nécessaire de rappeler que notre étude repose sur une base expérimentale et que la théorie est encore une fois loin derrière l'expérimentation.

7.4 Décharges dans l'azote à la pression atmosphérique

Nous avons mis en évidence un régime de décharge luminescente dans l'azote à la pression atmosphérique. Cette découverte est d'autant plus intéressante que la configuration des électrodes est très standard: il s'agit d'une simple décharge contrôlée par une barrière diélectrique, avec des électrodes en acier inoxydable. Cette découverte est une conséquence directe de l'utilisation d'un système de détection double, soit une détection électrique couplée avec une détection optique.

Nous avons étudié l'effet de la résistivité de surface des électrodes sur la décharge et sa tolérance aux impuretés. Nous avons également fait une étude préliminaire sur le traitement de surface de polymères à l'aide d'un plasma luminescent d'azote à la pression atmosphérique.

Une résistivité de surface trop faible des électrodes conduit rapidement à une décharge de type étincelle dans l'azote. C'est le cas lorsque deux électrodes métalliques sont utilisées, même pour un écart entre les électrodes très faible. À partir d'une résistivité de surface de l'ordre de $10^7 \Omega$, nous obtenons une décharge qui est exempte d'impulsion dans le domaine temporel. Néanmoins, la décharge ne couvre pas la totalité de la surface des électrodes puisqu'elle est constituée de plusieurs canaux de décharges discrets. Lorsque la résistivité de surface est augmentée, le diamètre des canaux de décharge augmente jusqu'à ce qu'un seul canal de décharge couvre la totalité de la surface des électrodes, pour un écart entre les électrodes constant. Ceci est obtenu pour une décharge contrôlée par une barrière diélectrique, soit pour une résistivité de surface plus grande que $10^{14} \Omega$. L'augmentation de l'écart entre les électrodes, pour une fréquence du générateur constante, amène l'apparition de canaux de décharges. La décharge n'est plus uniforme dans le domaine spatial, mais elle reste exempte d'impulsions dans le domaine temporel. Lorsque l'écart entre les électrodes dépasse 3 mm, la décharge transite vers une décharge de type couronne. L'augmentation de la fréquence du générateur, pour un écart entre les électrodes constant, a le même effet que l'augmentation de l'écart entre les électrodes à fréquence constante, soit l'apparition de canaux de décharges. Par conséquent, la fréquence utilisée, l'écart entre les électrodes ainsi que la résistivité de surface des électrodes sont des paramètres qui sont étroitement liés puisque la variation de n'importe quelle de ces paramètres lorsque les autres sont constants produit un effet semblable sur la décharge (apparition de canaux de décharges).

La stabilité de la décharge repose principalement sur un paramètre: la pureté de l'azote. Lorsque le seuil de pureté n'est pas atteint, nous obtenons une décharge couronne dans l'azote. À partir d'un certain seuil, la décharge transite vers une décharge luminescente. Nous avons étudié l'évolution de la décharge en fonction du temps pour différents débits d'entrée d'azote. La décharge met 28 minutes pour se stabiliser à un débit de 1 slm d'azote alors qu'elle met seulement 2 minutes à un débit de 10 slm. Une décharge dans l'air conduit encore à une décharge de type couronne, même pour une durée de décharge de 30 minutes. Ceci indique bien que c'est la pureté de l'azote qui est le paramètre qui détermine la stabilité de la décharge.

L'impureté la plus abondante dans la chambre à vide lorsque la décharge est allumée est l'air. Le principal constituant de l'air étant l'azote, nous avons étudié l'effet du second constituant, l'oxygène, sur la stabilité de la décharge. La décharge dans l'azote reste stable jusqu'à une concentration d'oxygène de l'ordre de 500 ppm.

Lors du traitement de surface de polymères, il y a beaucoup d'hydrogène qui se retrouve dans la décharge. C'est la raison pour laquelle nous avons aussi étudié l'effet de l'hydrogène sur la stabilité de la décharge. La décharge dans l'azote reste stable jusqu'à une concentration d'hydrogène de l'ordre de 2500 ppm. La décharge est donc beaucoup moins sensible à l'hydrogène qu'à l'oxygène, ce qui peut être attribué à la forte électronégativité de l'oxygène.

Bien que la tolérance de la décharge aux impuretés soit assez faible, elle est assez grande pour permettre le traitement de surface de polymères, du moins pour une surface de quelques cm^2 . Lors du traitement de surface, la présence d'impuretés est observée par une baisse de l'intensité lumineuse émise par la décharge. Toutefois, les impuretés ne sont pas en assez grand nombre pour faire transiter la décharge vers une décharge couronne.

L'incorporation d'azote à la surface des polymères est très prometteuse. Nous avons obtenu des incorporations d'environ 7% pour une durée de traitement de 1 minute. Un traitement plus long n'amène pas une incorporation beaucoup plus grande, en effet nous avons obtenu une incorporation de 9% pour un traitement d'une durée de 5 minutes. Ces taux d'incorporation ont été obtenus sans aucune optimisation du traitement. Une meilleure connaissance de la décharge et une bonne optimisation pourraient donc conduire à un traitement de surface très efficace par un plasma luminescent d'azote à la pression atmosphérique.

7.5 Considérations futures

La décharge dans l'azote est celle qui présente le plus grand potentiel d'application industrielle. Elle est facilement adaptable aux systèmes de traitement couronne déjà utilisés dans l'industrie et en plus, l'azote est un gaz peu coûteux. Ce type de décharge présente l'avantage d'une meilleure uniformité du traitement comparé à un traitement couronne dans l'air. Le principal défi à relever consiste à maintenir le niveau d'impuretés assez bas pour permettre une décharge luminescente dans l'azote. En effet, les polymères ont tendance à adsorber une grande quantité de gaz à leur surface, surtout de l'oxygène. Lors du traitement, les gaz à la surface désorbent. Cette désorption pourrait être assez importante pour compromettre la stabilité de la décharge. Toutefois, nos expériences à petite échelle sont concluantes, la concentration d'impuretés restant sous le seuil prescrit pour obtenir une décharge luminescente.

Il existe au moins trois brevets qui portent sur le traitement de polymères par des plasmas d'azote à la pression atmosphérique [36-38]. Ces études sont très semblables à la nôtre, par exemple sur la tolérance à l'oxygène, mais il y a une différence primordiale: on y parle de plasma couronne, non pas de plasma luminescent.

Le contrôle de la résistivité de surface des électrodes semble être un paramètre primordial pour la détermination du type de décharge obtenu dans un gaz à la pression

atmosphérique. Il sera très intéressant d'étudier l'effet de cette résistivité sur des décharges dans d'autres gaz que l'azote et l'hélium. La littérature parle déjà de décharge luminescente dans l'air à la pression atmosphérique pour une certaine résistivité des électrodes [15]. L'obtention d'une décharge luminescente dans l'air à la pression atmosphérique par le contrôle de la résistivité des électrodes serait une révolution dans le domaine du traitement par plasma. Et elle est déjà bien amorcée par l'obtention d'une telle décharge dans l'azote.

Références

- [1] R. BARTNIKAS, IEEE Trans. on Elect. Insul., **EI-6**, (1971), p. 63.
- [2] T. YOKOYAMA, M. KOGOMA, J. Phys. D: Appl. Phys., **23**, (1990), p. 1125.
- [3] B. ELIASSON, U. KOGELSCHATZ, IEEE Trans. on Plasma Sci., **19**, (1991), p. 309.
- [4] S. KANAZAWA, M. KOGOMA, J. Phys. D: Appl. Phys., **21**, (1988), p. 838.
- [5] Y. SAWADA, M. KOGOMA, Powder Technology, **90**, (1997), p. 245.
- [6] Y. SAWADA, M. KOGOMA, J. Phys. D: Appl. Phys., **28**, (1995), p. 1661.
- [7] T. YOKAYAMA, M. KOGOMA, J. Phys. D: Appl. Phys., **23**, (1990), p. 374.
- [8] Y. SAWADA, M. KOGOMA, J. Phys. D: Appl. Phys., **29**, (1996), p. 2539.
- [9] Y. TORIMOTO, S. YAO, J. Chem. Eng. of Japan, **30**, (1997), p. 159.
- [10] F. MASSINES, A. RABEHI, J. Appl. Phys., **83**, (1998), p. 2950.
- [11] S. OKAZAKI, M. KOGOMA, J. Phys. D: Appl. Phys., **26**, (1993), p. 889.
- [12] M. KOGOMA, S. OKAZAKI, J. Phys. D: Appl. Phys., **27**, (1994), p. 1985.
- [13] T. CSERFALVI, P. MESEI, P. APAI, J. Phys. D: Appl. Phys., **26**, (1993), p. 2184.
- [14] Y. S. AKISHEV, A. A. DERYUGIN, J. Phys. D: Appl. Phys., **26**, (1993), p. 1630.
- [15] P. BLACKMORE, D. BIRTWHISTLE, IEEE Trans. on Diel. and Elect. Insul., **4**, (1997), p. 210.
- [16] ANON 1995 JETRO, New Technol. Japan, **22**, p.29.
- [17] C. HUDON, R. BARTNIKAS, M. R. WERTHEIMER, IEEE Trans. on Diel. and Elect. Insul., **2**, (1995), p. 1083.
- [18] C. HUDON, R. BARTNIKAS, M. R. WERTHEIMER, IEEE Trans. on Elect. Insul., **28**, (1993), p. 1.
- [19] R. BARTNIKAS, E. J. MCMAHON, "Engineering Dielectrics, Volume 1, Corona Measurement and Interpretation", American Society for Testing and Materials, Committee D-9 on Electrical Insulating Materials, Philadelphia, (1979), 520 p.
- [20] J. F. ZIEGLER (Ed.), "Ion Implantation - Science and Technology", Academic Press, N.Y. (1984), 562 p.
- [21] S. M. AHARONI, J. Appl. Phys., **43**, (1972), p. 2463.

- [22] R. M. SCARISBRICK, J. Phys. D: Appl. Phys., **6**, (1973), p. 2098.
- [23] A. MALLIARIS, D. T. TURNER, J. Appl. Phys., **42** (1971), p. 614.
- [24] B. ABELES, H. L. PINCH, J. I. GITTLEMAN, Phys. Rev. Lett., **35**, (1975), p. 247.
- [25] T. WATANABE, Y. ASO, C. NAKAYAMA, Jpn. J. Appl. Phys., **32**, Pt. 1, (1993), p. 1229.
- [26] T. WATANABE, T. KITABAYASHI, Journal of the Ceramic Society of Japan, Int. Edition, **100**, (1992), p. 1.
- [27] P. DECOMPS, Étude d'une décharge luminescente à la pression atmosphérique. Application au traitement de surfaces isolantes., Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, France (1996), 207 p.
- [28] F. MASSINES, P. DÉCOMPS, C. MAYOUX, 4th Inter. Symp. on High Pressure Low Temperature Plasma Chem., Hakone 4, Bratislava, (1993), p. 141.
- [29] F. MASSINES, C. MAYOUX, R. MESSAOUDI, A. RABÉHI, P. SÉGUR, Proc. of the 10th Int. Conf. Gas Disch., Swansea, **2**, (1992), p. 730.
- [30] R. BARTNIKAS, J. P. NOVAK, IEEE Trans. on Elect. Insul., **EI-27**, (1992), p. 3.
- [31] R. BARTNIKAS, J. P. NOVAK, J. Phys. D: Appl. Phys., **21**, (1988), p. 896.
- [32] Dr. J.M. GRACE, Eastman Kodak Co., communication privée.
- [33] B. MUTEL, C. HOYER, O. DESSAUX, P. GOUDMAND, L. GENGEMBRE, J. GRIMBLOT, Proc. 12th Int. Symp. on Plasma Chem. (Minneapolis MN), (1995), p. 167.
- [34] R. G. SPAHN, L. J. GERENSER, US Patent 5,324,414, (1995).
- [35] J. M. GRACE, D. R. FREEMAN, R. CORTS, W. KOSEL, J. Vac. Sci. Technol. A, **14**, (1996), p. 727.
- [36] DEGUCHI, YUKICHI, OTSU-SHI, Toray Industries Inc., Brevet européen 0010632 (1979).
- [37] W. S. SOBATAKA, W. R. WOLFE Jr., E. I. Du Pont de Nemours and Company, United States Statutory Invention Registration H688, Oct. 3 (1989).
- [38] G. BAYER, H. G. FITZKY, H. HOYER, United States Patent 4,055,685, Oct. 25 (1977).

- [39] M. LAROUSSI, J. ROTH, IEEE Trans. on Plasma Sci., **24**, (1996), p. 1188.
- [40] T. A. WILDE, H. GRÜNWALD, G. STIPAN, K. NAUENBURG, Proc. 11th Int. Symp. On Plasma Chem., ed JE Harry (Loughborough UK), (1993), p. 1198.
- [41] F. NORMAND, A. GRANIER, P. LEPRINCE, J. MAREC, M. K. SHI, F. CLOUET, Plasma Chem. and Plasma Process., **15**, (1995), p. 173.
- [42] B. ELIASSON, U. KOGELSCHATZ, Proc. 11th Int. Symp. on Plasma Chem., **2**, (1993), p. 587.
- [43] B. ELIASSON, U. KOGELSCHATZ, IEEE Trans. on Plasma Sci., **19**, (1991), p. 1063.
- [44] Rémi BEN GADRI, «Modélisation numérique du régime luminescent d'une décharge contrôlée par barrière diélectrique et établie à pression atmosphérique», Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, avril 1997, 230 p.

Annexe I: contenu de la disquette de données expérimentales

Une disquette ZIP (pour lecteur IOmega ZIP drive) de 100 megs accompagne ce mémoire. Elle contient les données expérimentales brutes, sous format texte (ceci permet une meilleure portabilité). La première ligne contient le titre des colonnes. Les délimiteurs de colonnes sont des **espaces**. Les résultats sont contenus dans le répertoire Traces. Il s'agit des données obtenues de l'oscilloscope numérique. Les traces contiennent 5 000 points.

Le répertoire Traces contient les sous-répertoires suivants:

50 ohms

APGD Azote

APGD He

Argon

etalonnage

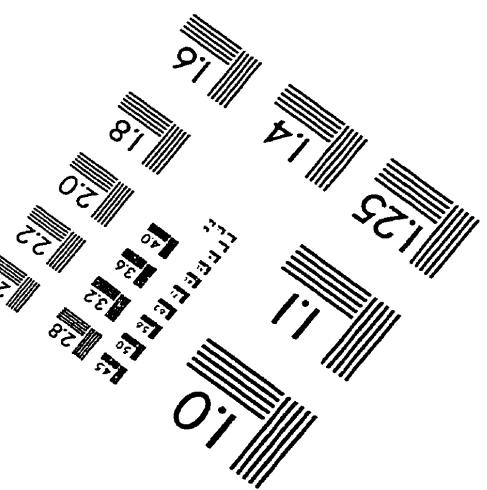
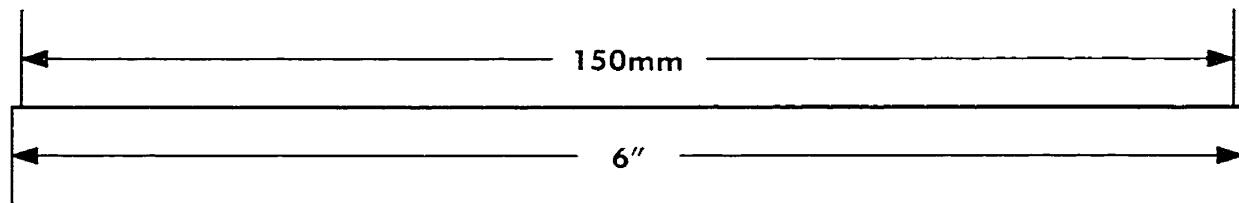
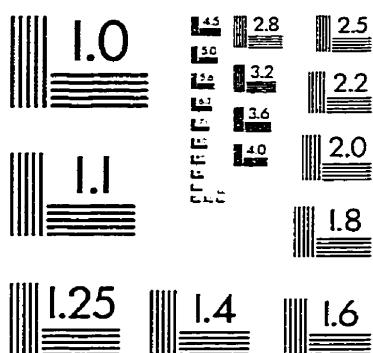
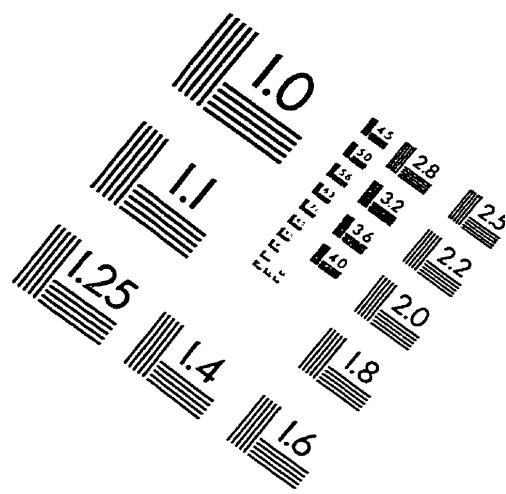
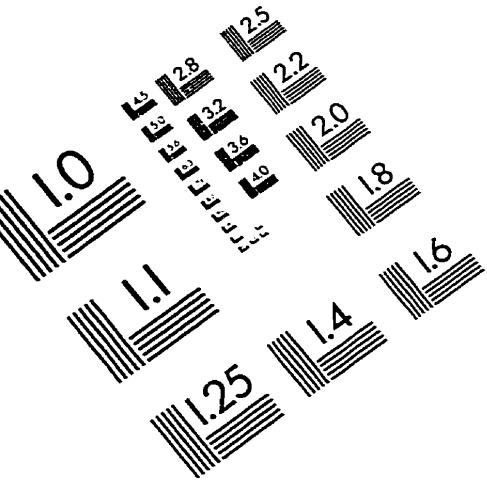
Evolution decharge

Oxyde de chrome

Ces répertoires contiennent les résultats pour les différentes parties expérimentales de la présente maîtrise. Les résultats expérimentaux portent les extensions **.dat** et un court fichier texte **.txt** les accompagne, dans lequel sont présentées les conditions expérimentales et une brève description du contenu du fichier **.dat**.

Les autres répertoires contiennent certains fichiers qui ont été utilisés tout au court de cette maîtrise. Il s'agit de graphiques réalisés à l'aide de Origin 4.1 ainsi que les templates ayant servis à ces graphiques, de figures scannées et de quelques fichiers textes écrit à l'aide de Word 97.

IMAGE EVALUATION TEST TARGET (QA-3)



APPLIED IMAGE, Inc.
1653 East Main Street
Rochester, NY 14609 USA
Phone: 716/482-0300
Fax: 716/288-5989

© 1993, Applied Image, Inc.. All Rights Reserved

