

Plasma à pression atmosphérique:

DBD

et

conception de réacteur

LABORATOIRE
PROCÉDÉS, MATÉRIAUX
et ENERGIE SOLAIRE

UPR 8521 du CNRS,
conventionnée avec
l'université de Perpignan

PROCESSES, MATERIALS
and SOLAR ENERGY
LABORATORY

- Françoise Massines



DBD?

Décharge contrôlée par barrière diélectrique

ou

la solution la plus robuste pour obtenir un plasma froid à la pression atmosphérique

Développement de procédé ?

Pour optimiser un procédé il faut choisir le mode de génération du plasma **et** la façon de le mettre en œuvre → réacteur

Plasma froid à pression atmosphérique: où est le Pb?

P_{atm} = haute pression pour un plasma

- La fréquence de collision augmente avec n_g
- Le libre parcours moyens, λ , des espèces diminue :

Electrons: $\lambda_e \approx 500\text{nm}$

⇒ Gap du millimètre ou plus:

⇒ ionisation très rapide et localisée du gaz

⇒ électrons se thermalisent, chauffent le gaz

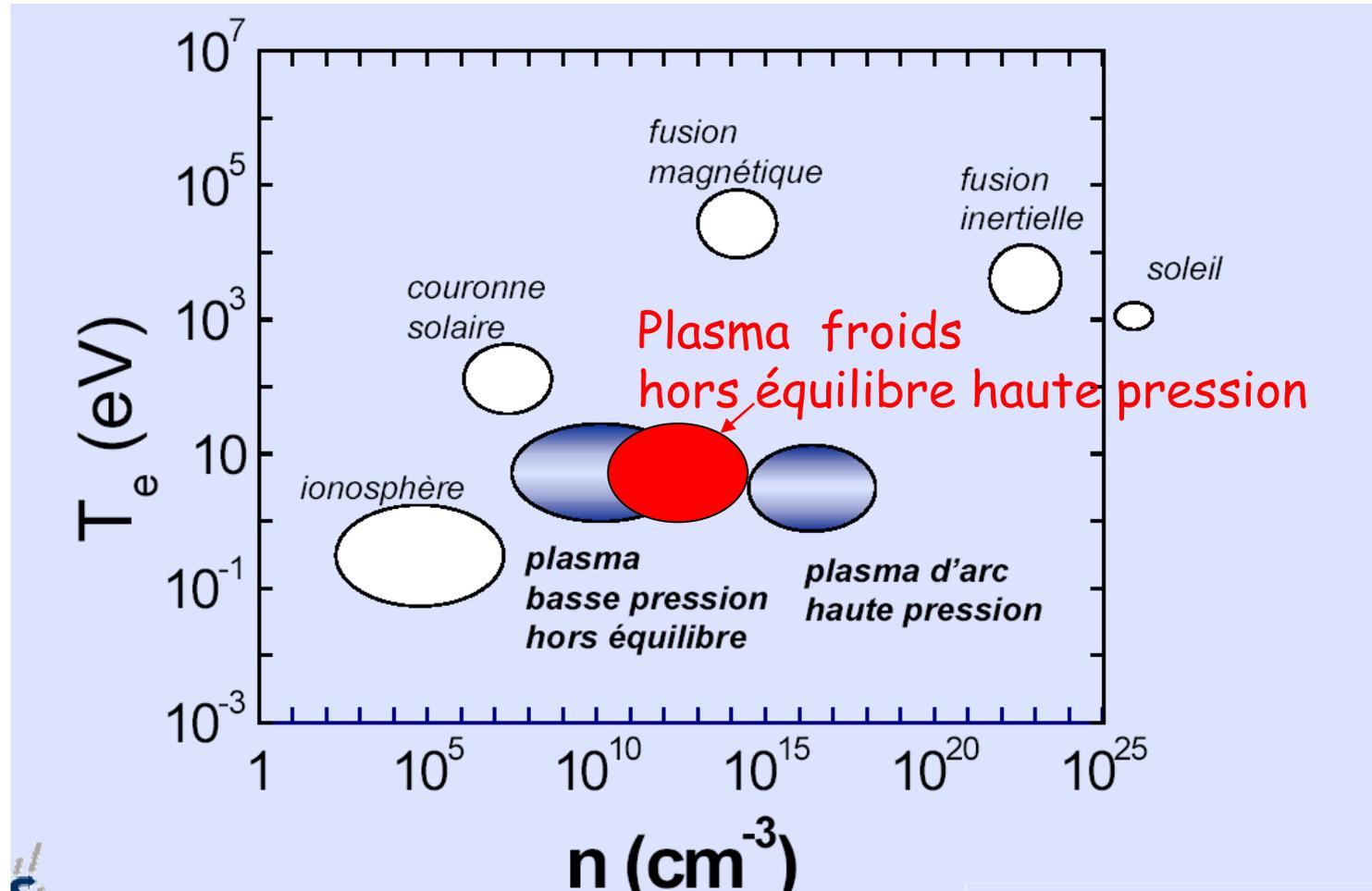
⇒ arc électrique

Pour générer un plasma froid à la pression atmosphérique il faut bloquer le développement de la décharge.

- Plasma froid : $n_e/n_g < 10^{-4}$
- Pression atmosphérique: $n_{\text{gaz}} \approx 2,5 \cdot 10^{19}/\text{cm}^3$

Introduction

Caractéristiques électroniques



Plasma froid si $N/n_e < 10^4$

P_{atm} : $N = 2,6 \cdot 10^{19} / \text{cm}^3 \rightarrow n_e < 10^{15} / \text{cm}^3$

Sommaire

I- Pourquoi faire des décharges froides à pression atmosphérique ?

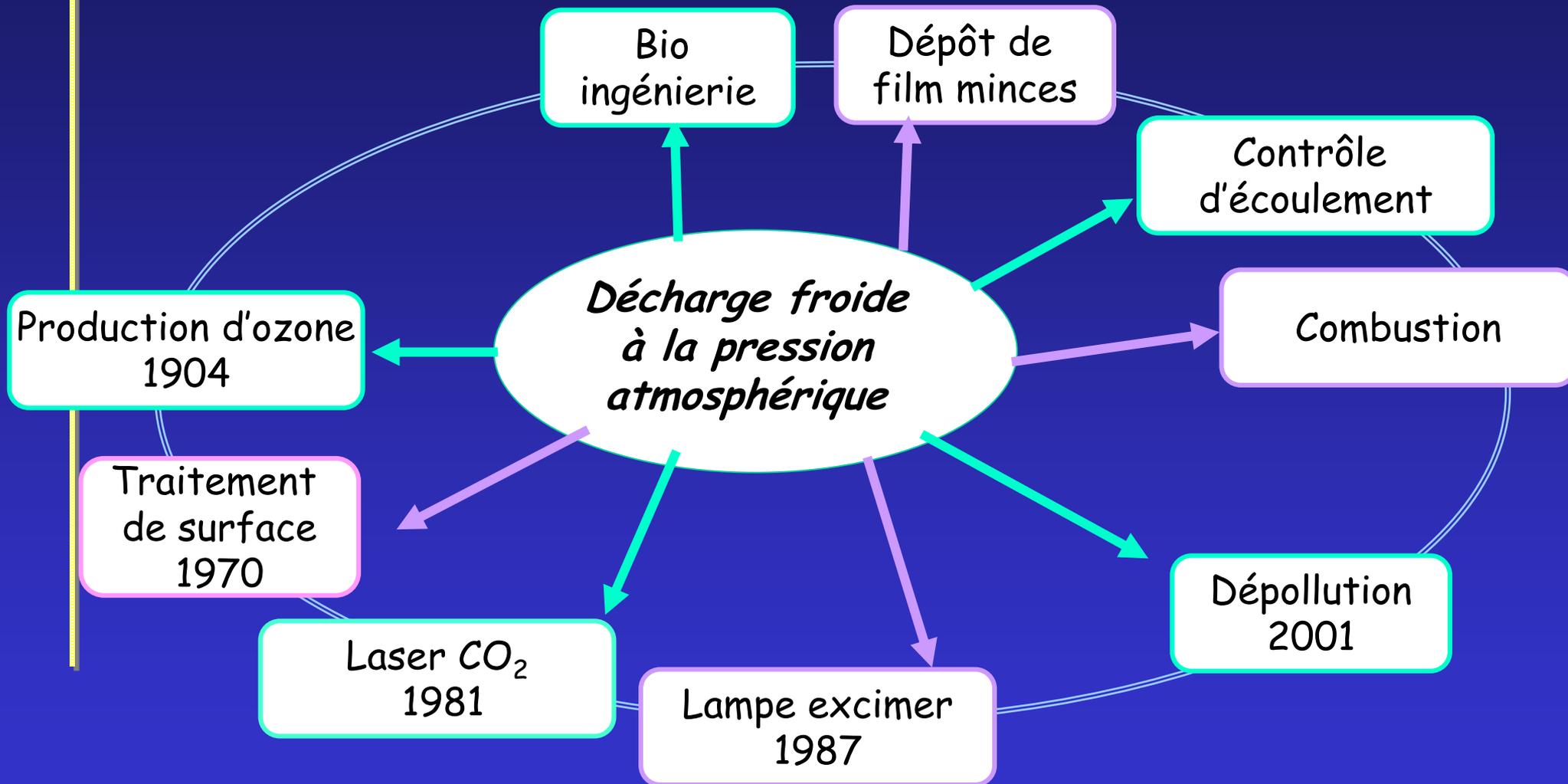
1. Parce qu'on a pas le choix
2. Pour réduire le coût d'un procédé
3. A cause de la spécificité de la cinétique chimique

II- Physique des décharges hors équilibre à la pression atmosphérique ?

1. Comment la décharge s'amorce lorsque P_{xd} est élevé ?
 - le streamer en 5 étapes
2. Comment éviter la transition à l'arc ?
 - Décharge couronne
 - Décharge nanoimpulsionnelle
 - Décharge contrôlée par barrière diélectrique
3. Quelles sont les caractéristiques des micro-décharges ?
4. Décharges homogènes à la pression atmosphérique
 - Couplage des avalanches électroniques
 - Claquage de Townsend à pression atmosphérique
5. Comparaison des différentes DBD

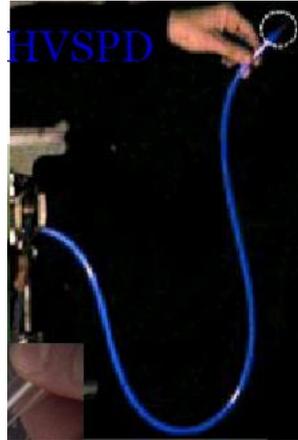
III- Développement d'un procédé: cas de la PECVD

Domaines d'applications



Le procédé doit fonctionner à l'atmosphère

- Bio- ingénierie



- Combustion



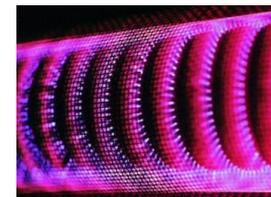
Sans plasma Avec plasma

- Contrôle de l'écoulement



Sans plasma Avec plasma

- Réduction des Nox, Sox, particules dans les gaz d'échappement

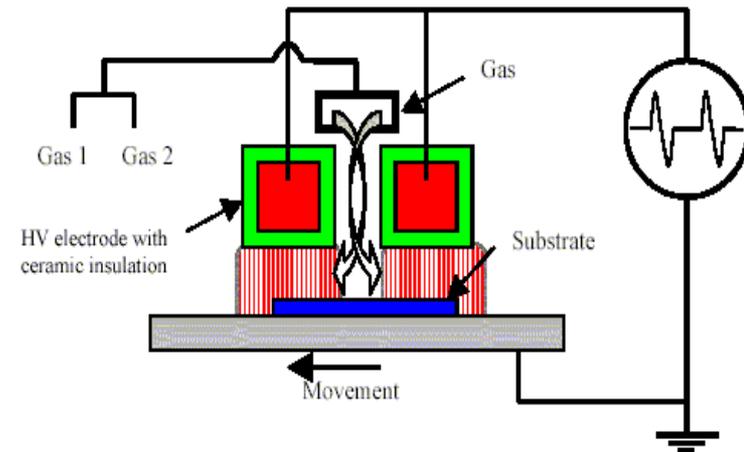
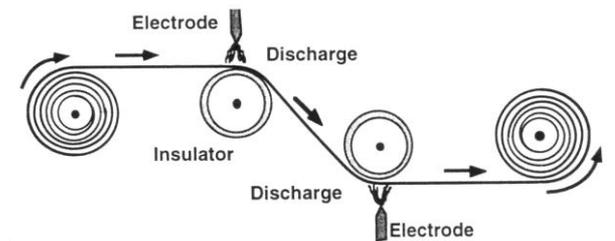


Fonctionner à la pression atmosphérique **réduit le coût**

- Activation de la surface de km² de film par traitement corona



Traitement au défilé dans l'air



Tissus
Bois
Caoutchouc

- Dépôt de couches minces

puis
en atmosphère contrôlée
Contrôle de la chimie

Le procédé utilise la **spécificité de la cinétique chimique à pression atmosphérique**

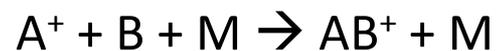
- A pression atmosphérique toutes les réactions qui implique le gaz principal sur le niveau fondamental (M) sont dominantes

En particulier, c'est le cas

- des réactions de 'quenching' :



- des réactions à 3 corps :



⇒ Lampes à excimer

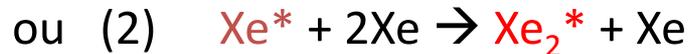
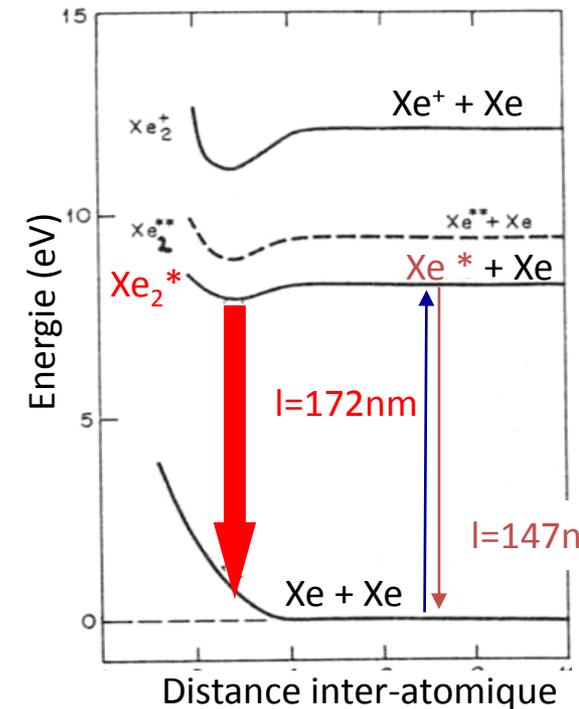
⇒ Ozone

Réactions à 3 corps: formation d'excimer

Influence sur les états excités présents dans la décharge

Génération d'excimers dans les lampes UV ou VUV

Ex: dimère de gaz rare – cas d'une décharge dans le Xénon pur



$$v_1 = 1.10^4 \text{ s}^{-1}$$

$$k_2 = 2.10^{-32} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$$

<http://gaphyor.lpgp.u-psud.fr/index-fr.html>

➔ Le chemin cinétique dominant (1 ou 2) dépend de la pression de travail

Réactions à 3 corps

Influence sur les états excités présents dans la décharge

Génération d'excimères dans les lampes UV ou VUV

Ex : dimère de gaz rare - cas d'une décharge dans le Xénon pur



$$v_1 = 1.10^4 \text{ s}^{-1}$$

$$k_2 = 2.10^{-32} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$$

A 1 mbar, $[\text{Xe}] = 2,6.10^{16} \text{ cm}^{-3}$:

$$v_1 = 1.10^4 \text{ s}^{-1} \gg v_2 = k_2^* [\text{Xe}]^2 \approx 1.10^1 \text{ s}^{-1}$$

→ émission principalement à 147 nm

A 1000 mbar, $[\text{Xe}] = 2,6.10^{19} \text{ cm}^{-3}$:

$$v_1 = 1.10^4 \text{ s}^{-1} \ll v_2 = k_2^* [\text{Xe}]^2 \approx 1.10^7 \text{ s}^{-1}$$

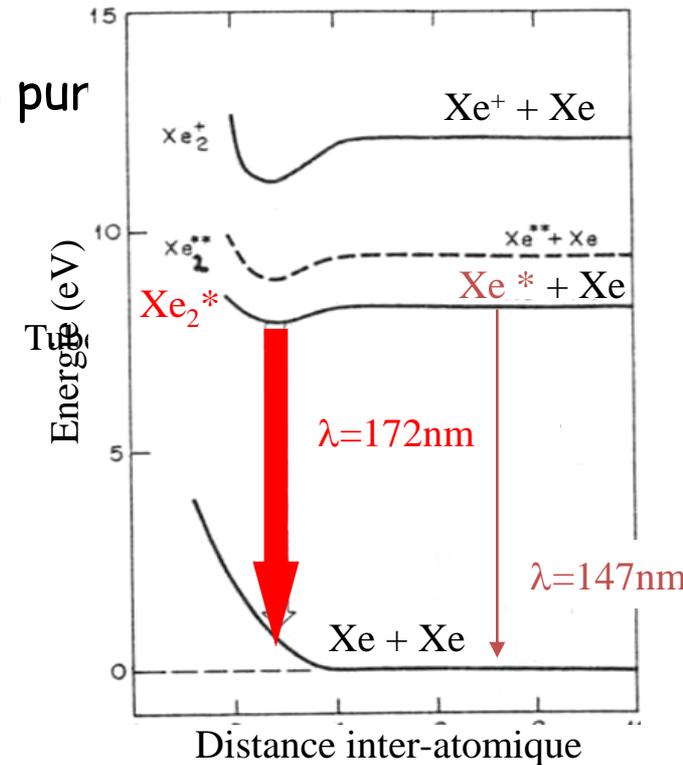
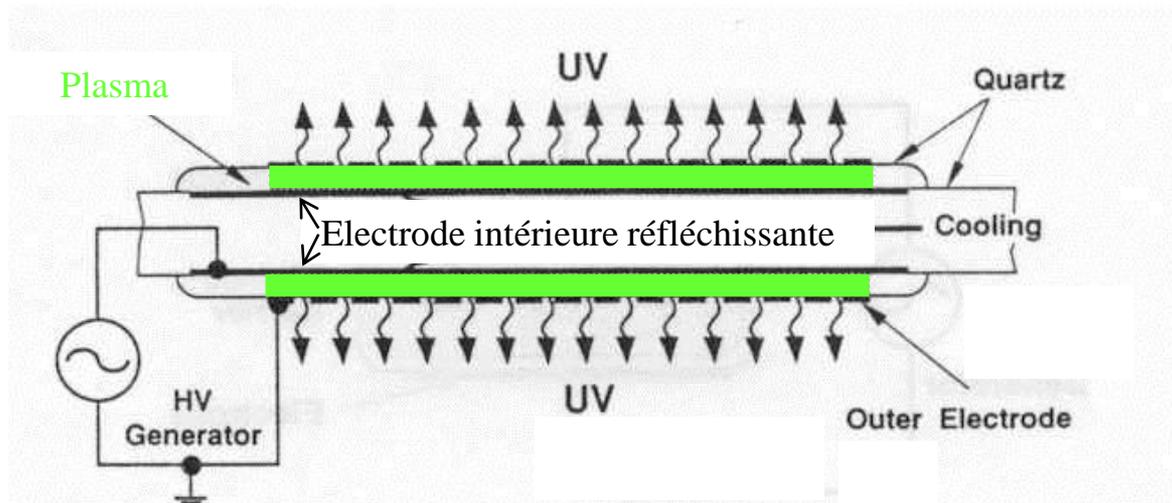
→ émission principalement à 172 nm

Réactions à 3 corps

Influence sur les états excités présents dans la décharge

Génération d'excimères dans les lampes UV ou VUV

Ex : dimère de gaz rare - cas d'une décharge dans le Xénon pur



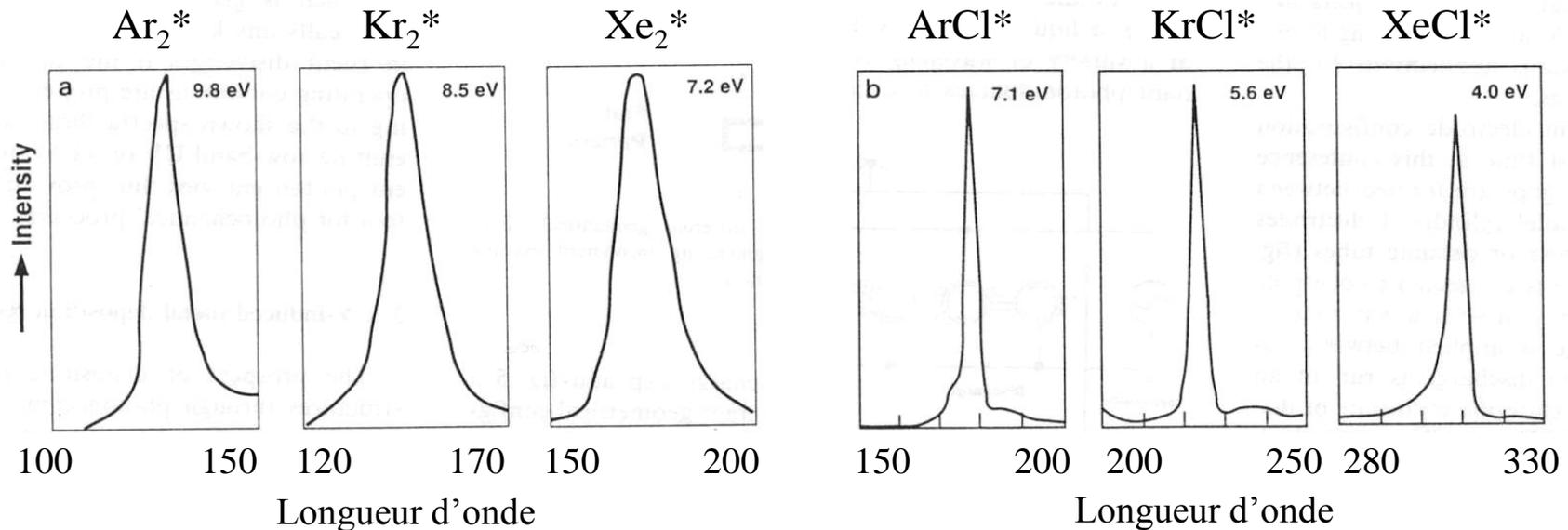
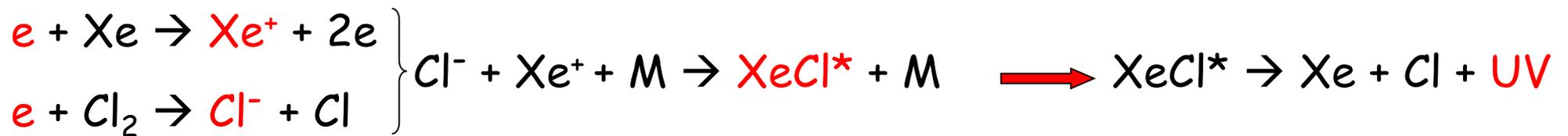
Le rayonnement à 147 nm peut être autoabsorbé, pas celui à 172 nm !!!
→ meilleur rendement VUV à hautes pressions

Réactions à 3 corps

Influence sur les états excités présents dans la décharge

Génération d'excimères dans les lampes UV ou VUV

Ex : excimère halogène-gaz rare → Recombinaison ion - ion



Applications : source de lumière excimer

Lampe dans le visible

□ Principe



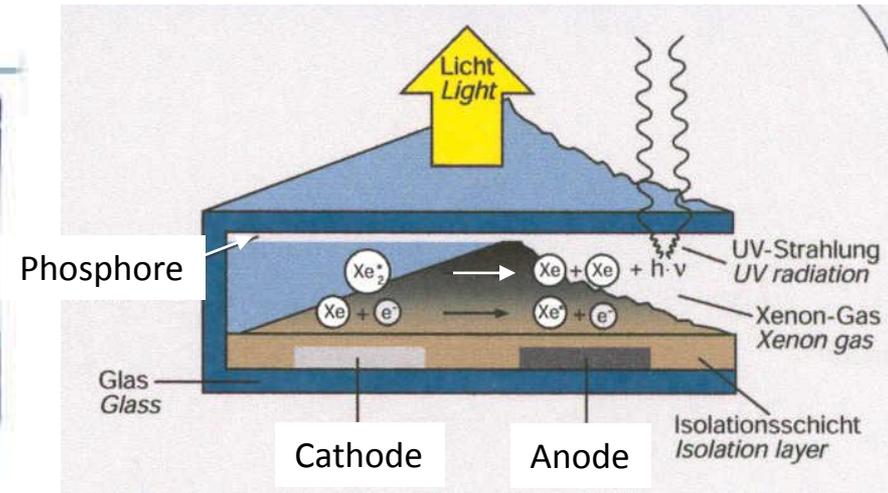
□ Avantages

- ✓ Fonctionne quelque soit la température
- ✓ Fonctionnement instantané (Photocopieur) Pas de temps de mise en température, pulse de 100ns)
- ✓ Flexibilité de la forme

Applications : source de lumière excimer

Lampe dans le visible

Lampe plate de grande dimensions

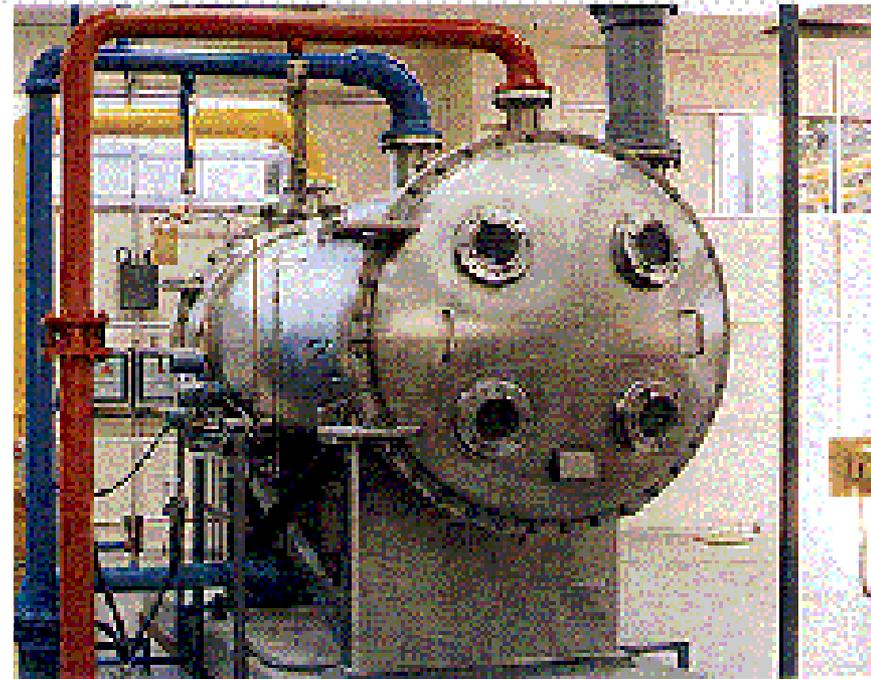
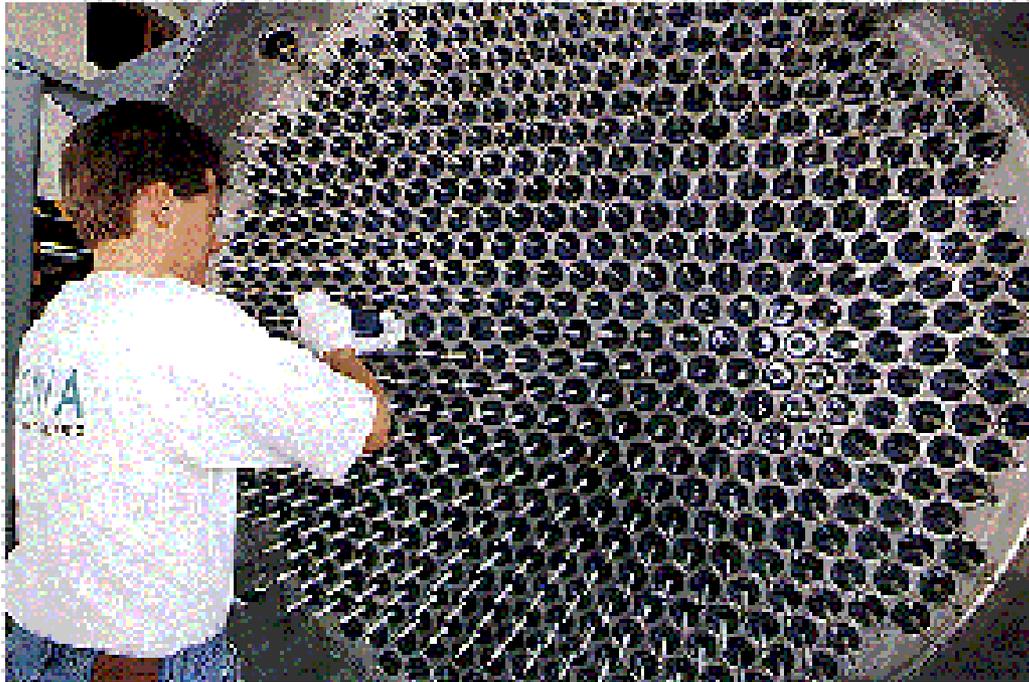
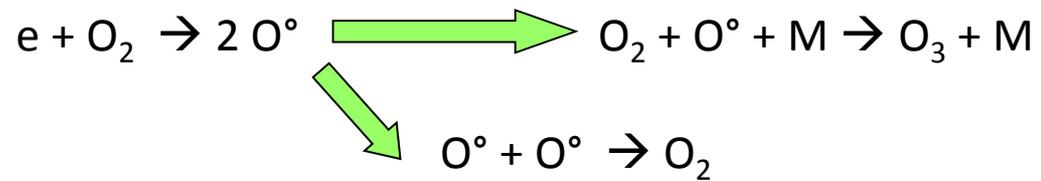


✓ Configuration coplanaire

✓ Eclairage par l'arrière des écrans à cristaux liquides

Réactions à 3 corps

Influence sur le chemin cinétique



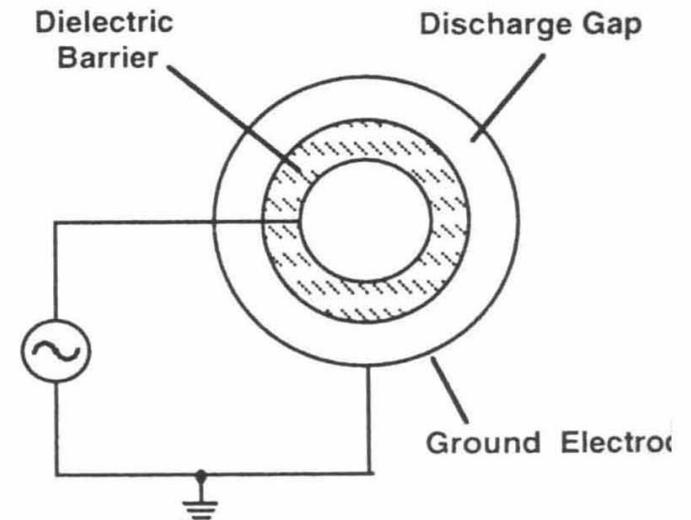
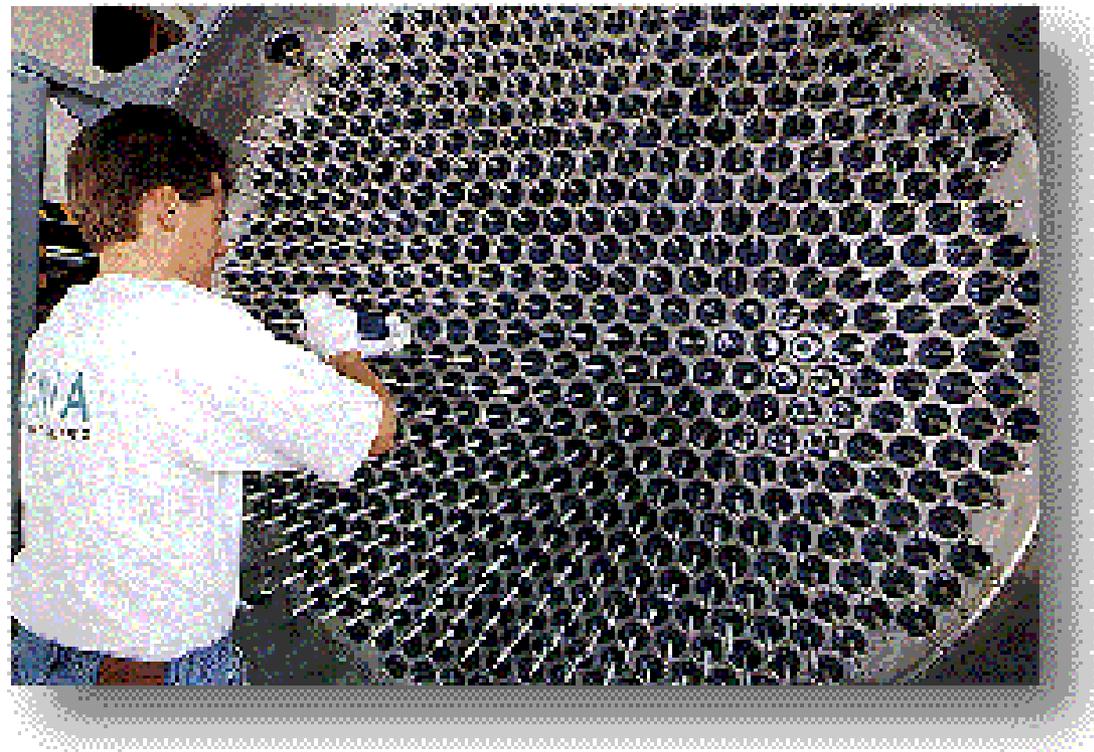
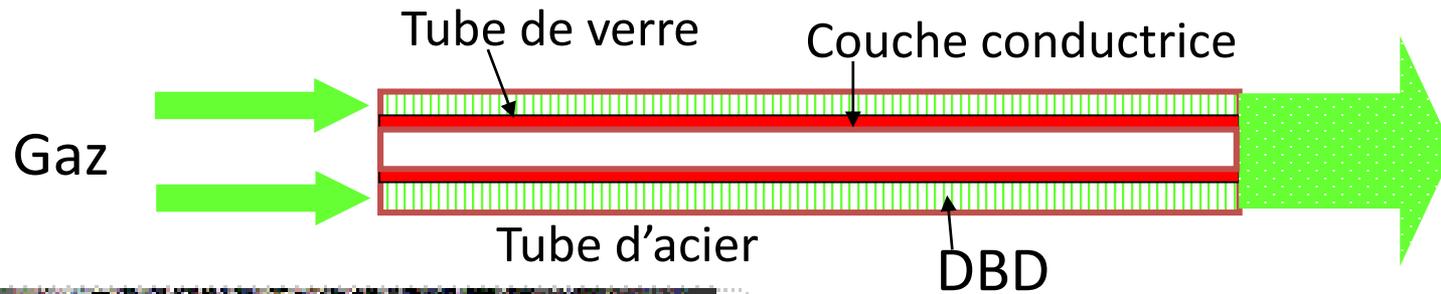
Qq MW $\xrightarrow{\text{red arrow}}$ qq centaines de kg d'ozone/h

✓ Traitement de l'eau

✓ Pâte à papier

Application à la chimie dans le gaz

Génération d'ozone à la pression atmosphérique (*Siemens, 1857*) :



La pression change significativement la cinétique chimique

- Les réactions impliquant le gaz dans son état fondamental sont dominantes
- Faire très attention lors de l'utilisation d'un schéma cinétique développé pour une décharge à basse pression. Vérifier que des approximations gênantes pour une utilisation à haute pression n'ont pas été faites en particulier :
 - Les réactions à 3 corps, réactions de quenching,...peuvent devenir dominantes.
 - La formation d'excimers incluant les ions
 - La formation de métastables du gaz vecteur (états excités à longue durée de vie) qui peuvent largement contribuer au transfert de l'énergie électrique (réactions Penning)
par exemple ionisation: $A^* + B \rightarrow A + B^+ + e$

Sommaire

I- Pourquoi faire des décharges froides à pression atmosphérique ?

1. Parce qu'on a pas le choix
2. Pour réduire le coût d'un procédé
3. A cause de la spécificité de la cinétique chimique

II- Physique des décharges hors équilibre à la pression atmosphérique ?

1. Comment la décharge s'amorce lorsque P_{xd} est élevé ?
 - le streamer en 5 étapes
2. Comment éviter la transition à l'arc ?
 - Décharge couronne
 - Décharge nanoimpulsionnelle
 - Décharge contrôlée par barrière diélectrique
3. Quelles sont les caractéristiques des micro-décharges ?
4. Décharges homogènes à la pression atmosphérique
 - Couplage des avalanches électroniques
 - Claquage de Townsend à pression atmosphérique
5. Comparaison des différentes DBD

III- Développement d'un procédé: cas de la PECVD

Physique des décharges à P_{atm}

La pression atmosphérique est un point clef pour les applications pas pour la physique des décharges

~~Plasma à la pression atmosphérique~~

Produit (Distance interélectrode X Pression)



Distance cathode anode= gap
> mm



Libre parcours moyen des électrons
< μm

Nombre de collisions électroniques: ionisation en volume



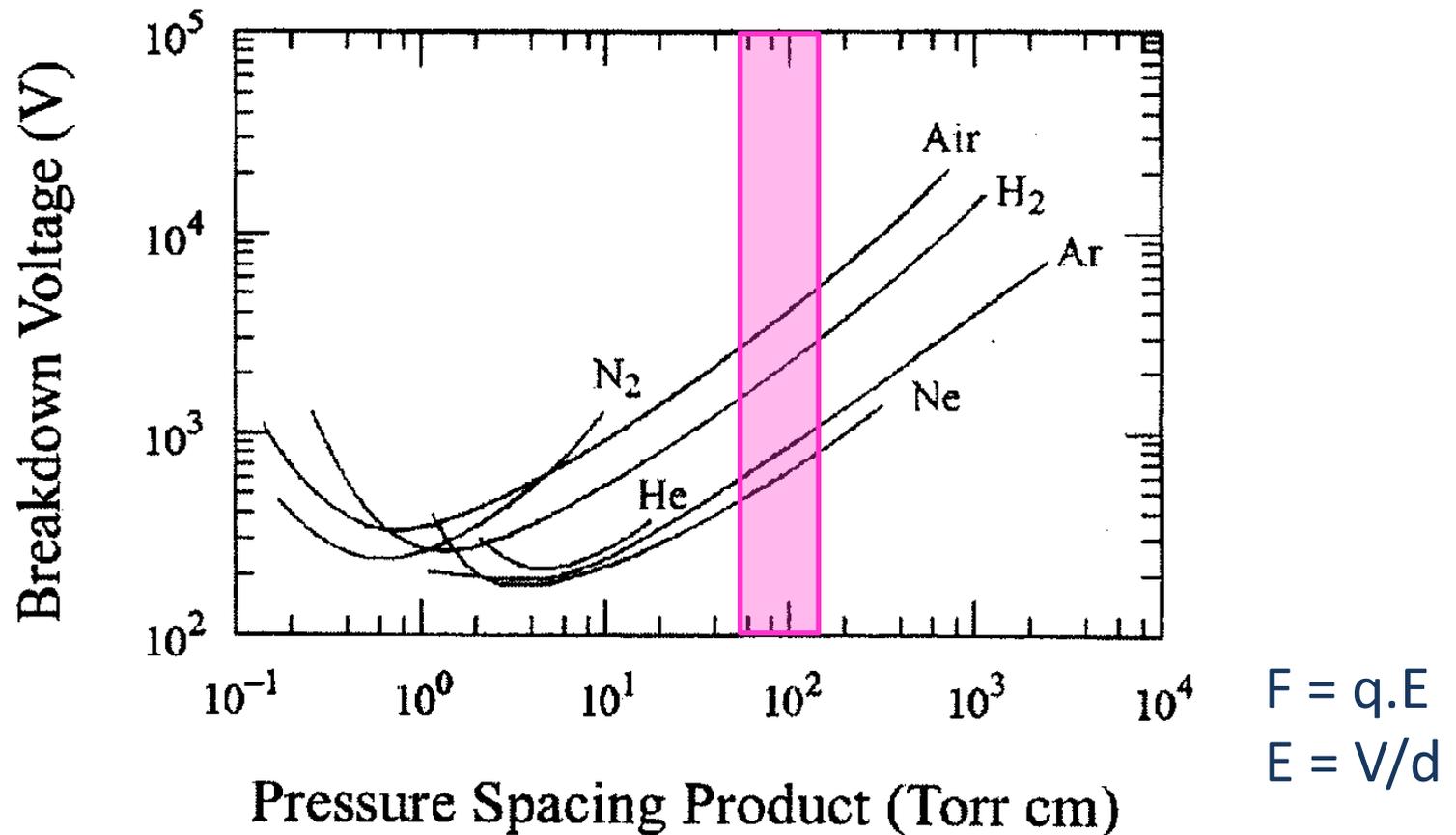
Rapport entre la création des électrons en surface / volume
ionisation γ (Ion + cathode \rightarrow e) / ionisation α (e+A \rightarrow A⁺ + e)

Claquage de **Townsend** ($\alpha + \gamma$) /Claquage de type **streamer**

Claquage du gaz

Observations expérimentales

Transition pour (Pression X distance) $> 10^4 \text{ Pa.m} \sim 10^{-1} \text{ Atm.cm} \sim 70 \text{ Torr.cm}$
 $P \propto N \propto 1/\lambda : d/\lambda \gg 1$



Le produit Pxd associé à la transition entre le claquage de Townsend et le claquage de streamer n'est pas une valeur bien définie

Physique des décharges hors équilibre à la pression atmosphérique

Rupture du gaz pour de forts produits P_{xd} ?

- Observations
- Streamer
- de l'avalanche électronique à l'étincelle

Claquage du gaz

Observations expérimentales

Spécificité de la physique des décharges froides à la pression atmosphérique

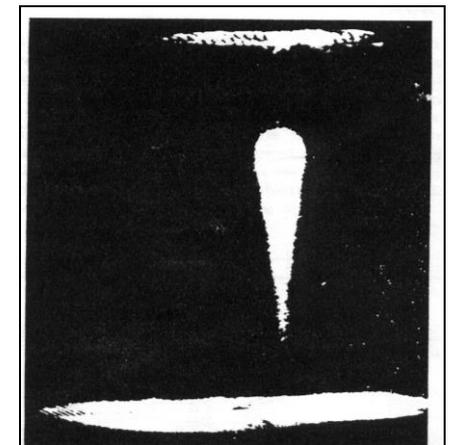
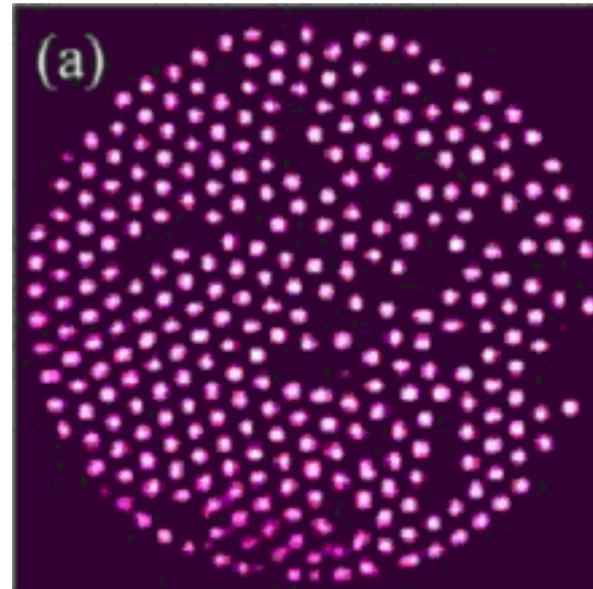
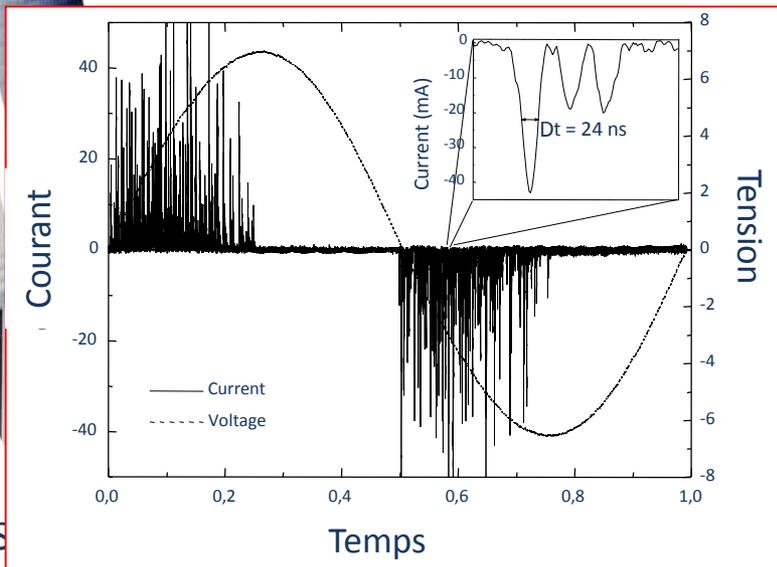
(Pression X Distance inter-électrodes) > 10^{-1} Atm.cm (~ 100 Torr.cm)

$$P \propto N \propto 1/\lambda : d/\lambda \gg 1$$



Observations

- La décharge se développe en un temps très court (10ns)
→ avant que les ions aient pu atteindre la cathode
- La dynamique de la décharge est indépendante du type de matériau formant la cathode
- Un canal lumineux s'établit après le développement de la première avalanche électronique



H. Raether, Electron avalanches and breakdown in gases, Butterworths, London 1964

Claquage du gaz

Spécificité de la physique des décharges froides à la pression atmosphérique

(**Pression X Distance inter-électrodes**) > 10^{-1} Atm.cm (~ 100 Torr.cm)

$$P \propto N \propto 1/\lambda : d/\lambda \gg 1$$



Observations

- La décharge se développe en un temps très court (10ns)
→ avant que les ions aient pu atteindre la cathode
- La dynamique de la décharge est indépendante du type de matériau formant la cathode
- Un canal lumineux s'établit après le développement de la première avalanche électronique



Incompatible avec un claquage de Townsend contrôlé par α et γ

La contribution de la surface est négligeable

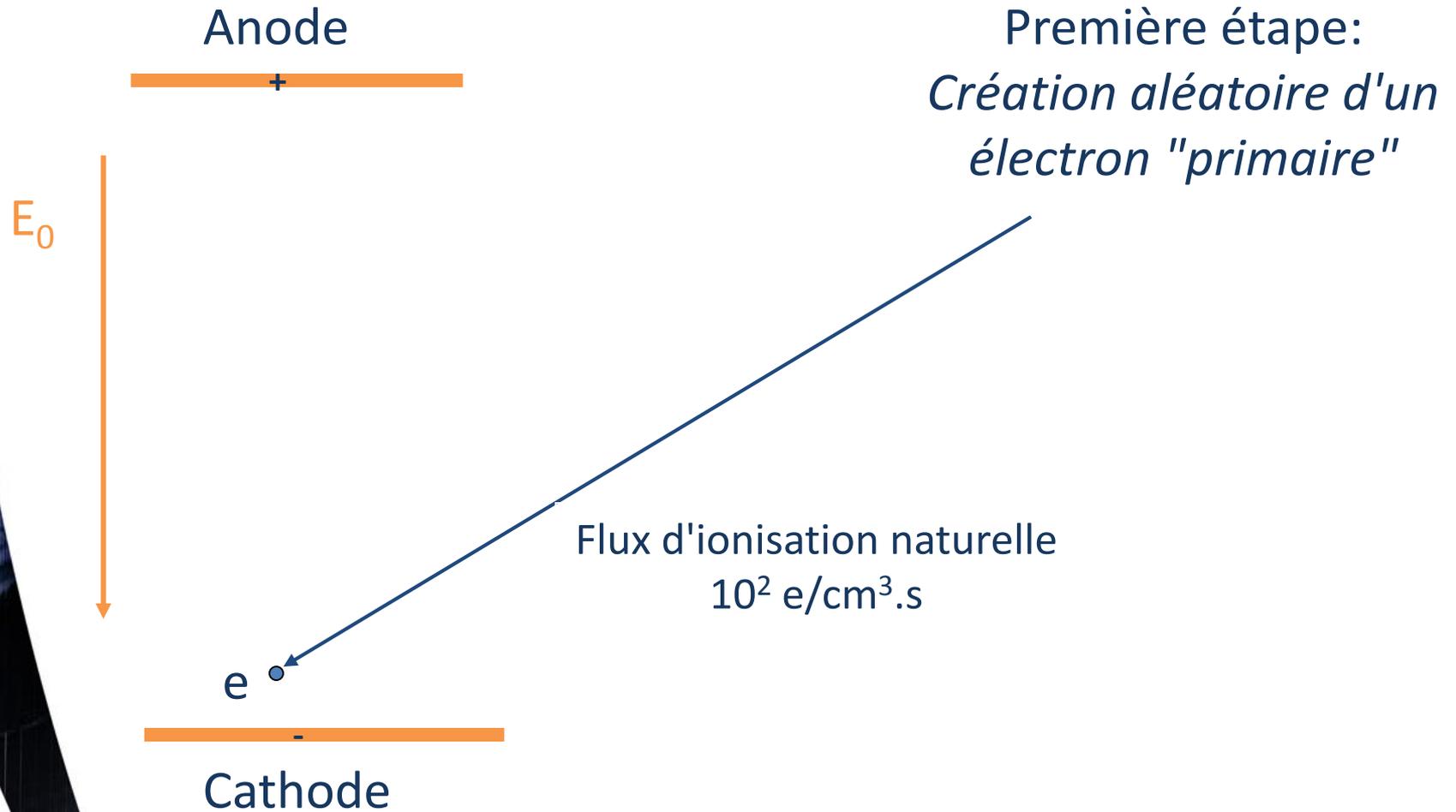


Théorie du "streamer": Loeb, Meek et Raether dans les années 40

Loeb L. B. 1960, *Basic Processes of Gaseous Electronics*, Univ. of California Press
Raether H 1964 *Electron avalanches and Breakdown in Gases*, Butterworth
Meek J. M and Craggs J. D., 1978, *electrical Breakdown of Gases*, Wiley

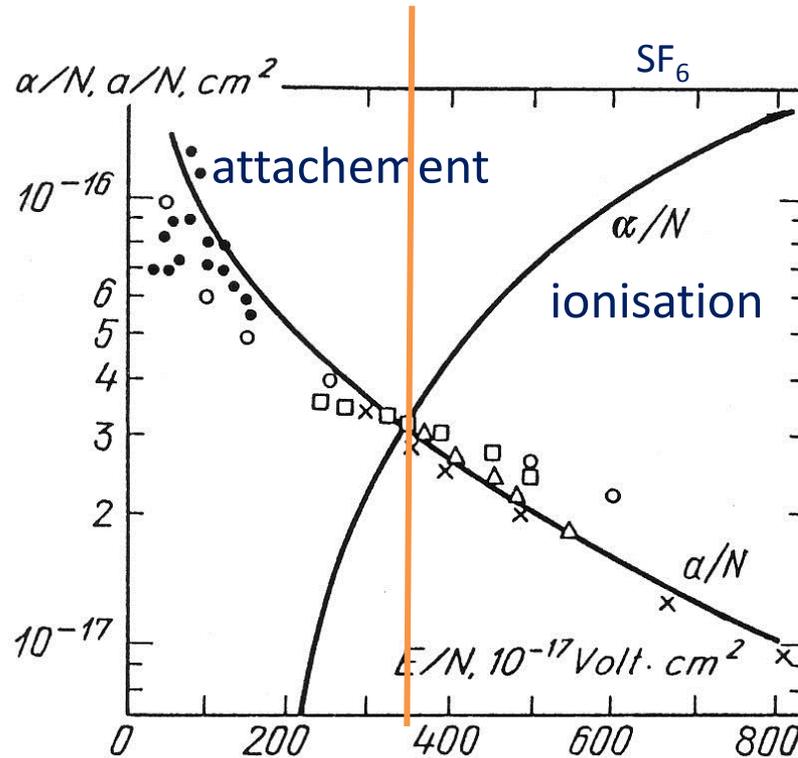
Comment la décharge s'amorce ?

1. Electron Primaire



Comment la décharge s'amorce ?

2. Avalanche Primaire



α : Coefficient attachement
 a : Coefficient d'ionisation

Première étape:
Création aléatoire d'un électron "primaire"

Deuxième étape:
Développement d'une avalanche électronique à partir de l'électron "primaire"

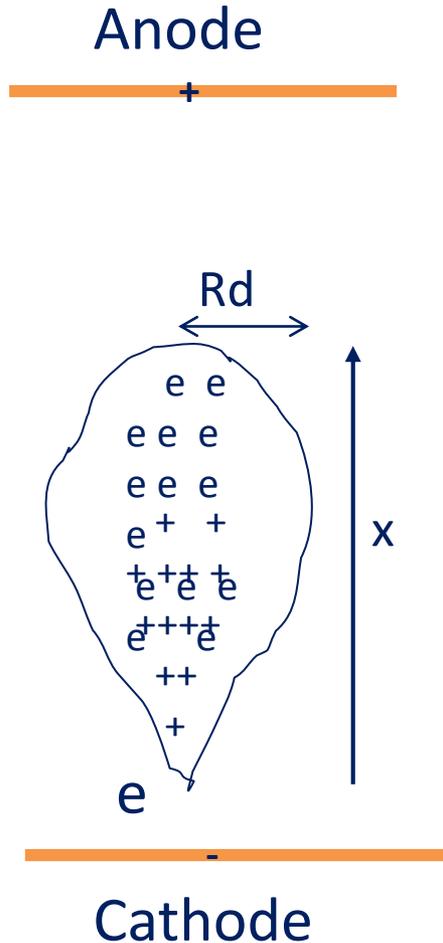


$$E_0/N > (E/N)_{\text{critique}} / \alpha/N > a/N$$

Dans l'air: 28 kV/cm
Dans SF_6 : 83 kV/cm

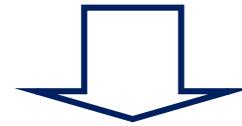
Comment la décharge s'amorce ?

2. Avalanche Primaire



Première étape:
Création aléatoire d'un électron "primaire"

Deuxième étape:
Développement d'une avalanche électronique



$$E_0/N > (E/N)_{\text{critique}} / \alpha / N = \alpha / N$$

$$N_e = \exp[(\alpha - a)x]$$

$$N_+ = \alpha / (\alpha - a) (N_e - 1) \quad N_- = a / (\alpha - a) (N_e - 1)$$

Ordres de grandeur

$$\begin{aligned} \mu_e P &: 0.45_{(\text{air})} \text{ à } 1,5_{(\text{Ne})} \cdot 10^6 \text{ cm}^2 \text{ Torr/Vs} \\ \rightarrow T_{\text{amb}}, P_{\text{atm}}: \mu_e &\approx 10^3 \text{ cm}^2/\text{Vs} \\ \rightarrow \text{Si } E_0 = 20 \text{ kV/cm} &\rightarrow V_d = 20 \cdot 10^6 \text{ cm/s} \\ \rightarrow D_e &: 10^4 \text{ cm}^2/\text{s} \end{aligned}$$

Electrons: $V_d = \mu_e E_0$

$R_d \approx \sqrt{4D_e \tau}$ avec $\tau = x/V_d$

Comment la décharge s'amorce ?

3. Naissance du streamer (ou dard)

Yu. P. Raizer (Gas Discharge Physics)

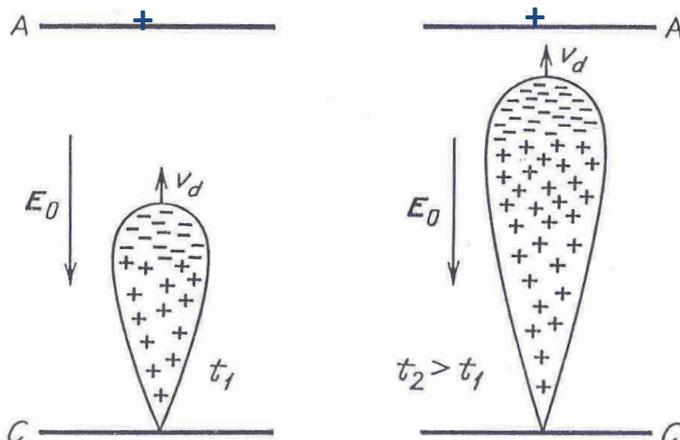


Fig. 12.1. Shape and charge distribution of an electron avalanche at two consecutive moments of time. Arrows indicate directions of external field E_0 and velocity of motion of the avalanche head,

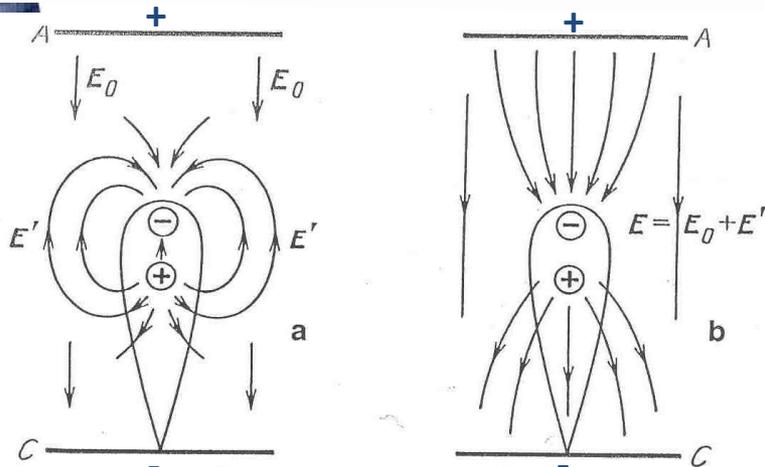


Fig. 12.3. Electric fields in a gap containing an electron avalanche. (a) Lines of force of the external field E_0 and of the field of space charge of the avalanche, E' , are shown separately. (b) lines of force of the resulting field $E = E_0 + E'$. Circles mark the centers of space charges

E' : Champ de charge d'espace

N_e : Nombre d'électron

- Si N_e est suffisamment élevée
 $E' \approx E_0$
- Distorsion du champ électrique local
- Modification de la propagation de l'avalanche



Troisième étape:
Naissance du streamer

Comment la décharge s'amorce ?

3. Naissance du streamer

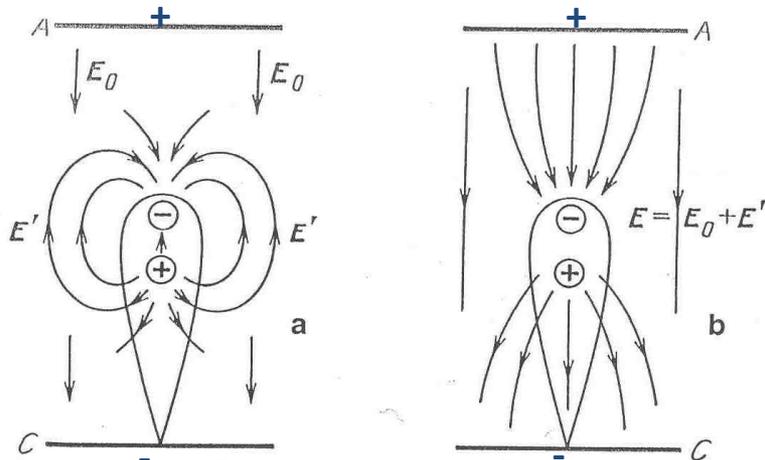


Fig. 12.3. Electric fields in a gap containing an electron avalanche. (a) Lines of force of the external field E_0 and of the field of space charge of the avalanche, E' , are shown separately. (b) lines of force of the resulting field $E = E_0 + E'$. Circles mark the centers of space charges

Yu. P. Raizer (Gas Discharge Physics)

Formation du streamer

$$\text{si } E' \approx E_0$$

E' : Champ électrique dû à la charge d'espace dans l'avalanche primaire

E_0 : Champ Laplacien ou géométrique $E_0 = V/d$

Si on considère que les ions et les électrons sont 2 sphères de rayon R

Le champ électrique à la surface s'écrit : $E' = eNe / 4\pi\epsilon_0 R^2$ with $Ne = \exp[\alpha x]$

$$E_0 \approx E' = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r^2} \exp\left[\alpha \left(\frac{E_0}{\rho}\right) * x\right]$$

Critère de Meek

Comment la décharge s'amorce ?

3. Naissance du streamer

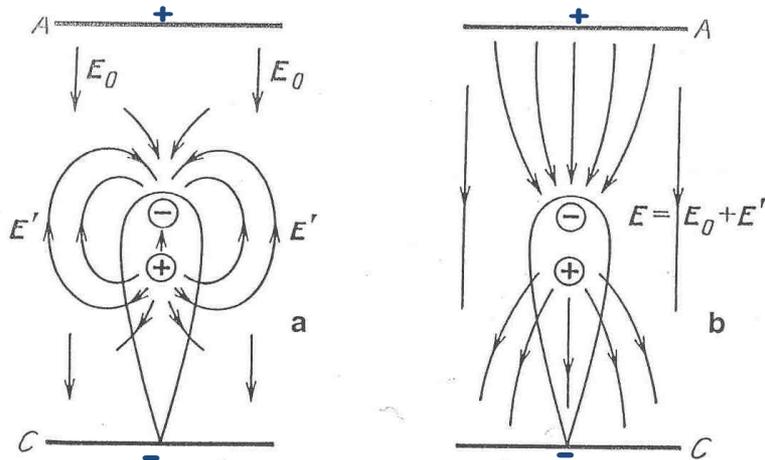


Fig. 12.3. Electric fields in a gap containing an electron avalanche. (a) Lines of force of the external field E_0 and of the field of space charge of the avalanche, E' , are shown separately. (b) lines of force of the resulting field $E = E_0 + E'$. Circles mark the centers of space charges

Yu. P. Raizer (Gas Discharge Physics)

Quelle est l'ordre de grandeur du nombre de charges nécessaire pour avoir $E' = E_0$?

$$Ne > 10^8, \alpha x \approx 18-20$$

$$R_d \approx 200 \mu\text{m}, \quad x \approx \text{mm}$$

Si on considère que les ions et les électrons sont contenus dans 2 sphères de rayon R
 Le champ à la surface est : $E' = eNe / 4\pi\epsilon_0 R^2$ avec $Ne = \exp[\alpha x]$

$$R \approx R_d = \sqrt{4D_e t}$$

$$v_e = \mu_e E_0$$

$$D / \mu = kT / e = 2\bar{\epsilon} / 3$$

$$R \approx R_d = \sqrt{4D_e t} = \sqrt{4 \frac{De x_0}{\mu_e E_0}} = \sqrt{\frac{8\bar{\epsilon} x_0}{3eE_0}}$$

Cas de l'air: pour un gap de 1cm, à P_{atm} , $E_c = E_0 = 31\text{kV/cm}$ avec $\bar{\epsilon} = 3,6 \text{ eV}$

$$R_d = 180 \mu$$

$$\rightarrow E' = E_0 \text{ pour } Ne = 0,8 \cdot 10^8 \text{ et } \alpha x = 18$$

Comment la décharge s'amorce ?

4. Propagation du streamer

Un streamer est un canal de décharge assez faiblement ionisé qui se propage très rapidement (v de l'ordre de 10^8 cm/s) vers une, ou vers les 2 électrodes

Streamer dirigé vers l'anode

Avalanches secondaires

Rôle dominant des électrons

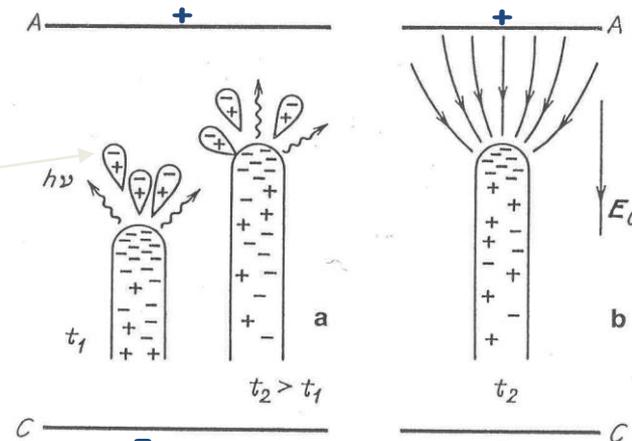


Fig. 12.6. Anode-directed streamer. (a) Photons and secondary avalanches in front of the streamer head at two consecutive moments of time. (b) Field in the vicinity of the head

Yu. P. Raizer (Gas Discharge Physics)

Le front d'ionisation se propage dans la même direction que les électrons
En tête le champ est très fort: propagation rapide
Les ions des avalanches secondaires forment un plasma avec les électrons du streamer

Comment la décharge s'amorce ?

4. Propagation du streamer

Streamer dirigé vers la cathode

- Le front d'ionisation et les électrons se propagent dans des directions opposées

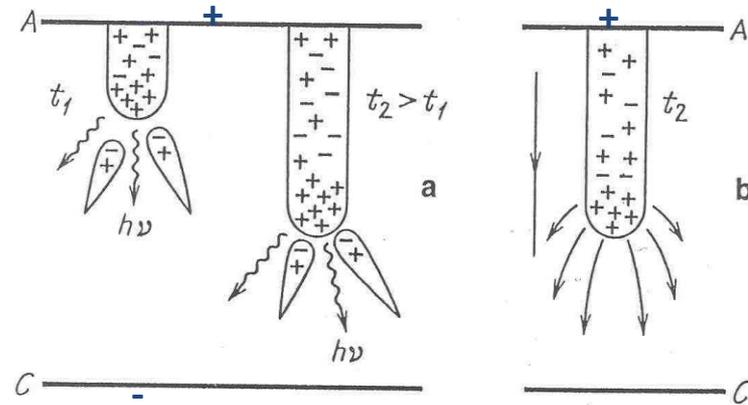


Fig. 12.5. Cathode-directed streamer. (a) Streamer at two consecutive moments of time, with secondary avalanches moving towards the positive head of the streamer; wavy arrows are photons that generate seed electrons for avalanches. (b) Lines of force of the field near the streamer head

Yu. P. Raizer (Gas Discharge Physics)

- Rôle essentiel des photons qui par photo-ionisation ($h\nu_{N_2} > E_{i_{O_2}}$) ou photo-émission (cathode), créent les électrons germes à l'origine des avalanches secondaires
- Rôle des charges des avalanches secondaires:
 - Les électrons rejoignent la partie positive du streamer pour former un plasma
 - Les ions forment une nouvelle charge d'espace positive qui est plus près de la cathode → propagation du streamer vers la cathode

Comment la décharge s'amorce?

5. Après le streamer

Streamer: propagation d'une onde d'ionisation vers les surfaces (10mA , 10^8cm/s)

Fin du streamer lorsque les surfaces sont atteintes



Les 2 électrodes sont connectées par un plasma faiblement ionisé ($\approx 10^{-5}$)



Le plasma de la micro-décharge est ambipolaire et la tension est appliquée au point de contact avec la cathode



Forte émission secondaire



Onde d'ionization de la cathode vers l'anode, Onde de retour (10^9cm/s)



Chauffage du gaz, étincelle (10^4A/cm^2 , 100V/cm)

Comment éviter la transition à l'arc?

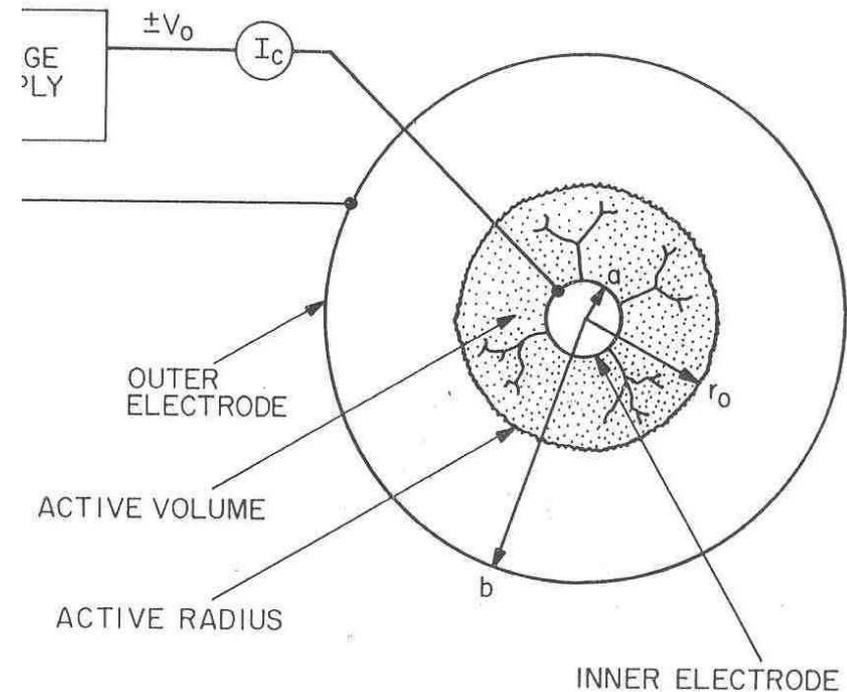
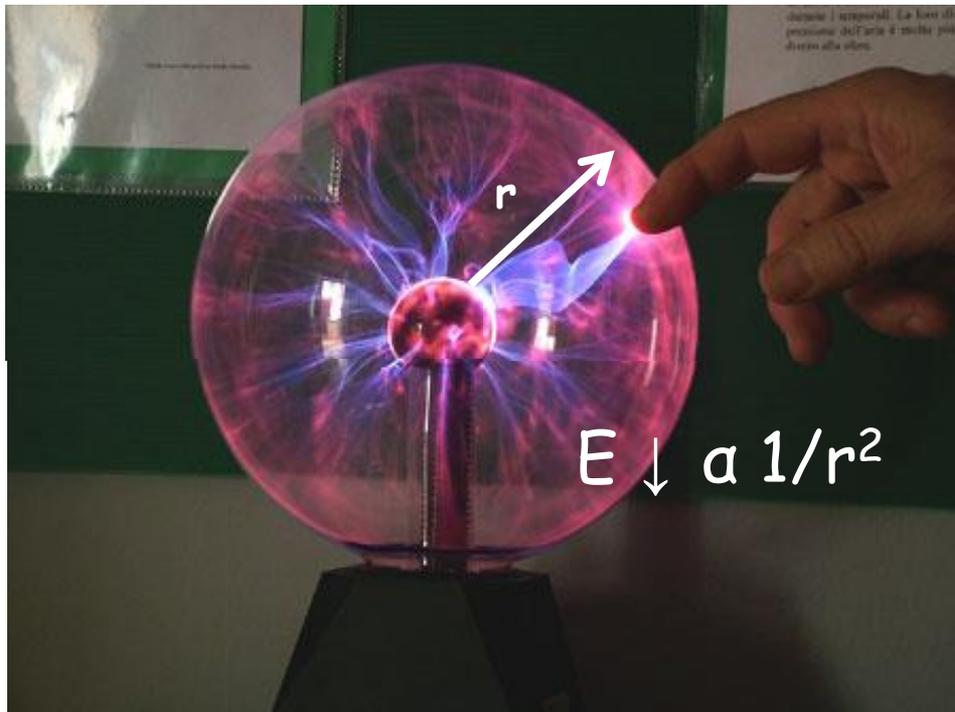
5. Après le streamer

Stopper la décharge avant que le gaz soit chauffé

- Configuration des électrode (applicateur)
 - 1- Forme : Décharge couronne
 - 3- Conductivité: Décharge à Barrière Diélectrique
- Alimentation électrique:
 - 2- Tension impulsionnelle

Corona discharge

Décharge couronne: Une electrode « gap



- C'est une solution tant que la tension est assez faible...
- C'est une solution pour diminuer la tension de claquage

Comment éviter la transition à l'arc?

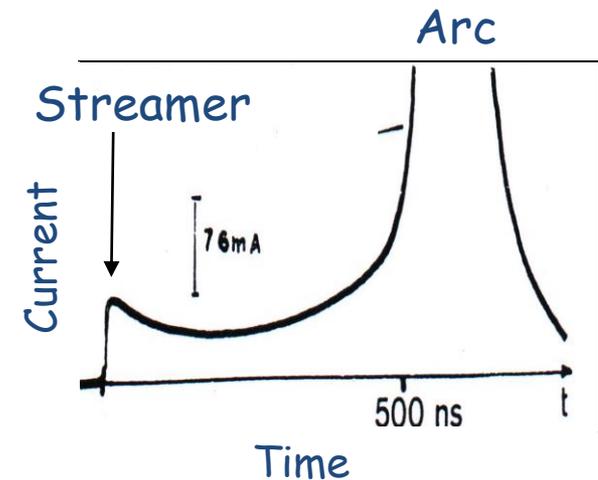
Tension impulsionnelle répétitive

La transition du streamer à l'étincelle implique un échauffement du gaz qui nécessite environ 500ns

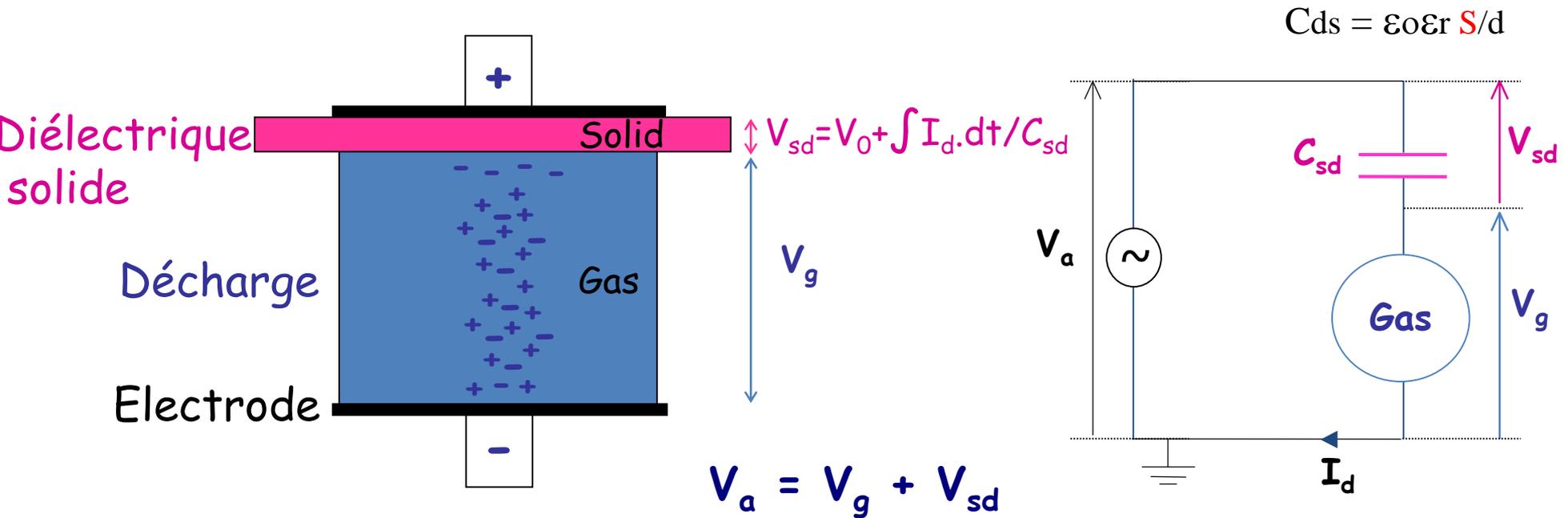
Impulsion de tension durée $< 500\text{ns}$

transition à arc évitée entre 2 électrodes métallique

N_e et T_e augmentent



Décharge à barrière diélectrique (DBD)

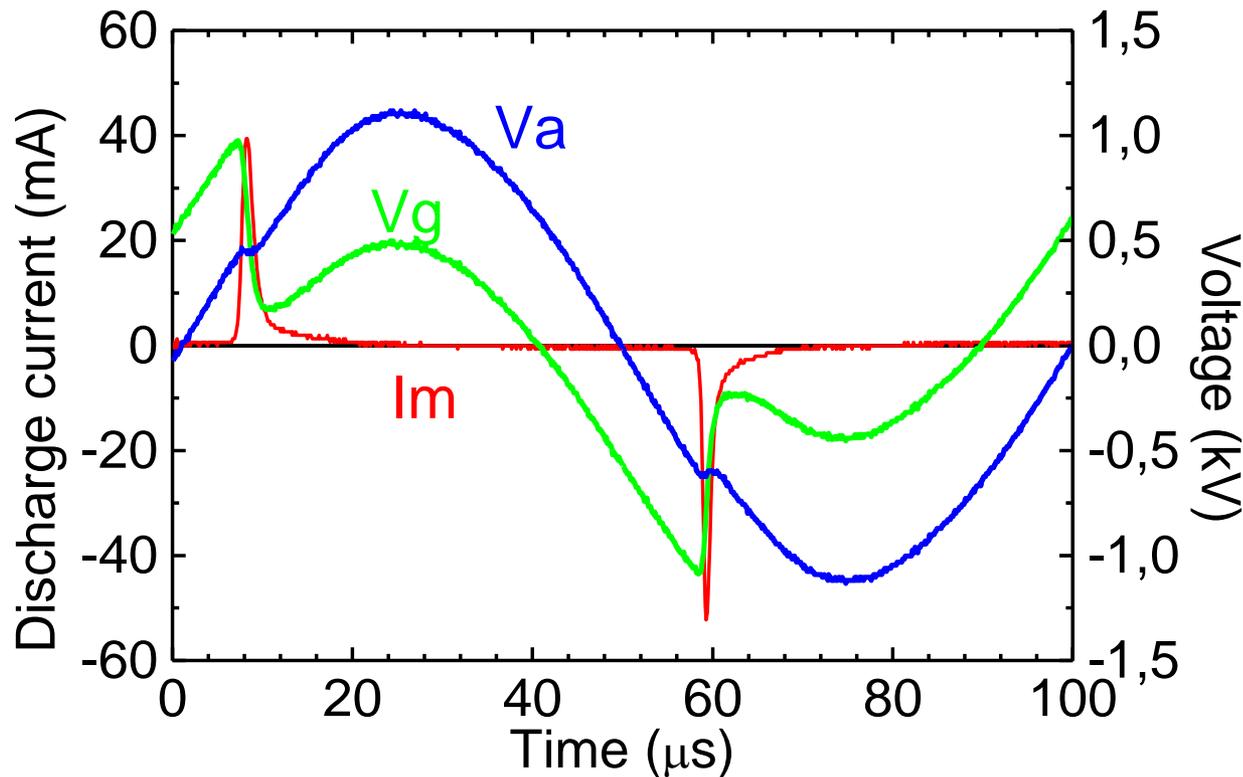


Quand $I_d \nearrow \Rightarrow V_{sd} \nearrow \Rightarrow V_g \searrow \Rightarrow$ arrêt de la décharge

- Diélectrique Décharge transitoire auto-entretenu
- Pas de transition à l'arc
- Plasma froid pour de forte valeur du produit P_{xd}
- Décharge robuste

Décharge à barrière diélectrique (DBD)

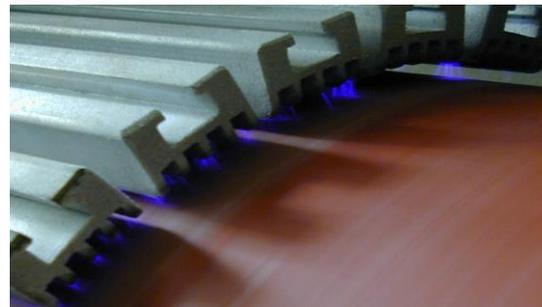
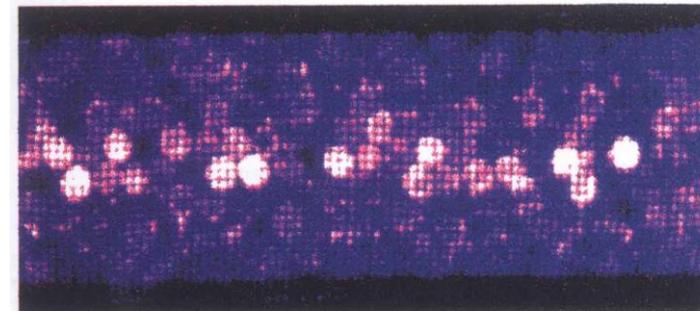
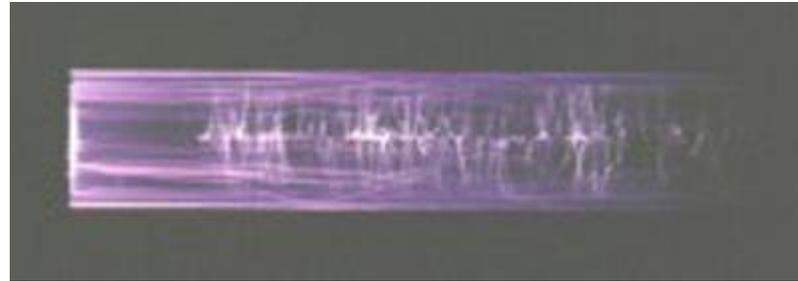
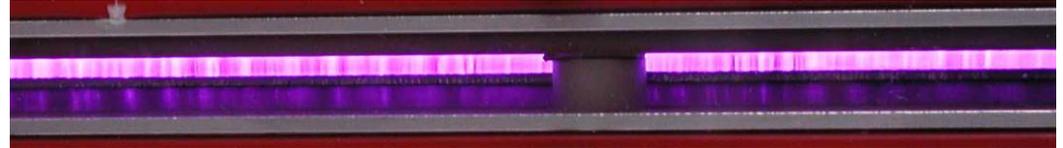
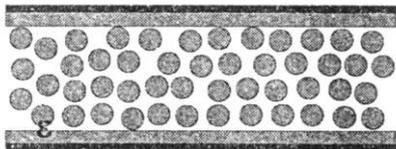
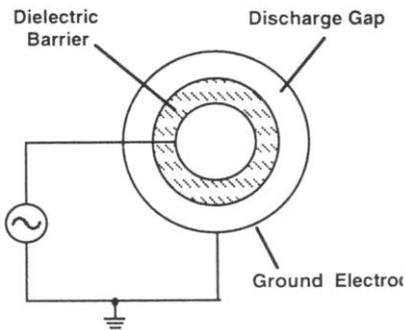
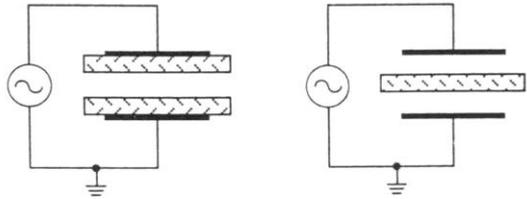
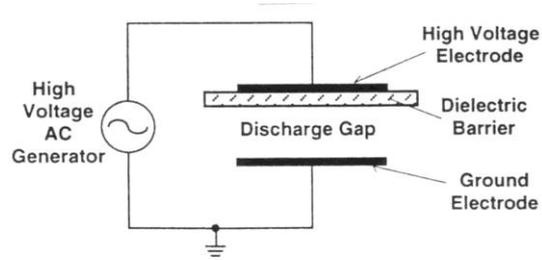
DBD luminescente dans He : exemple de forme de la tension gaz



$$V_g(t) = V_A(t) - V_{ds}(t)$$

➤ Cds charge ➡ Vg diminue ➡ la décharge s'éteint

Décharge à barrière diélectrique (DBD) - Configurations

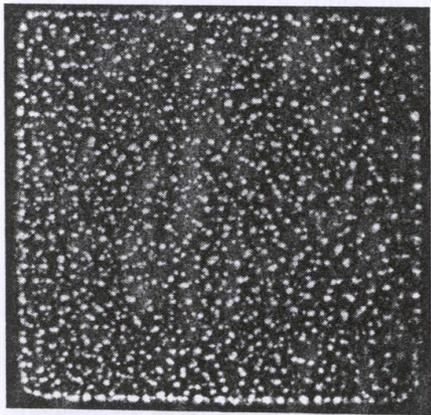


Beaucoup de configurations possibles

Décharge à barrière diélectrique caractéristiques des microdécharges

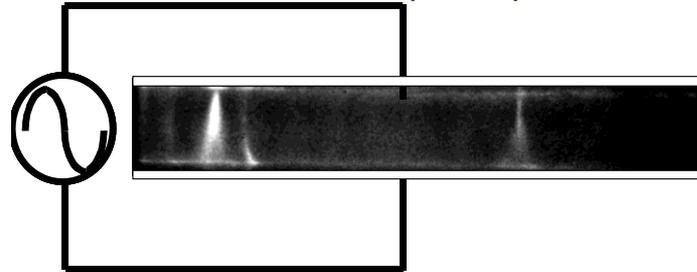
Photographies

Temps de pause: 20 ms

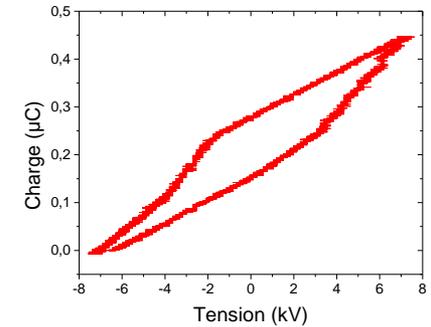


Vue de dessus

Temps de pause: 10ns

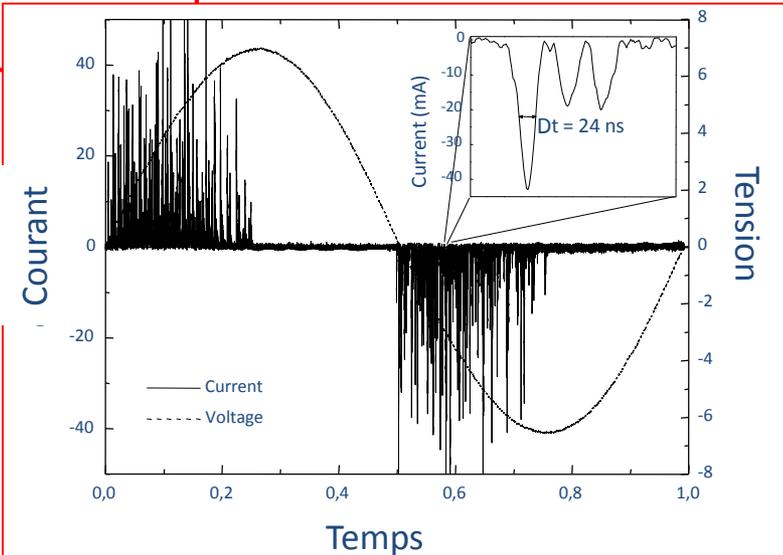


Vue de coté



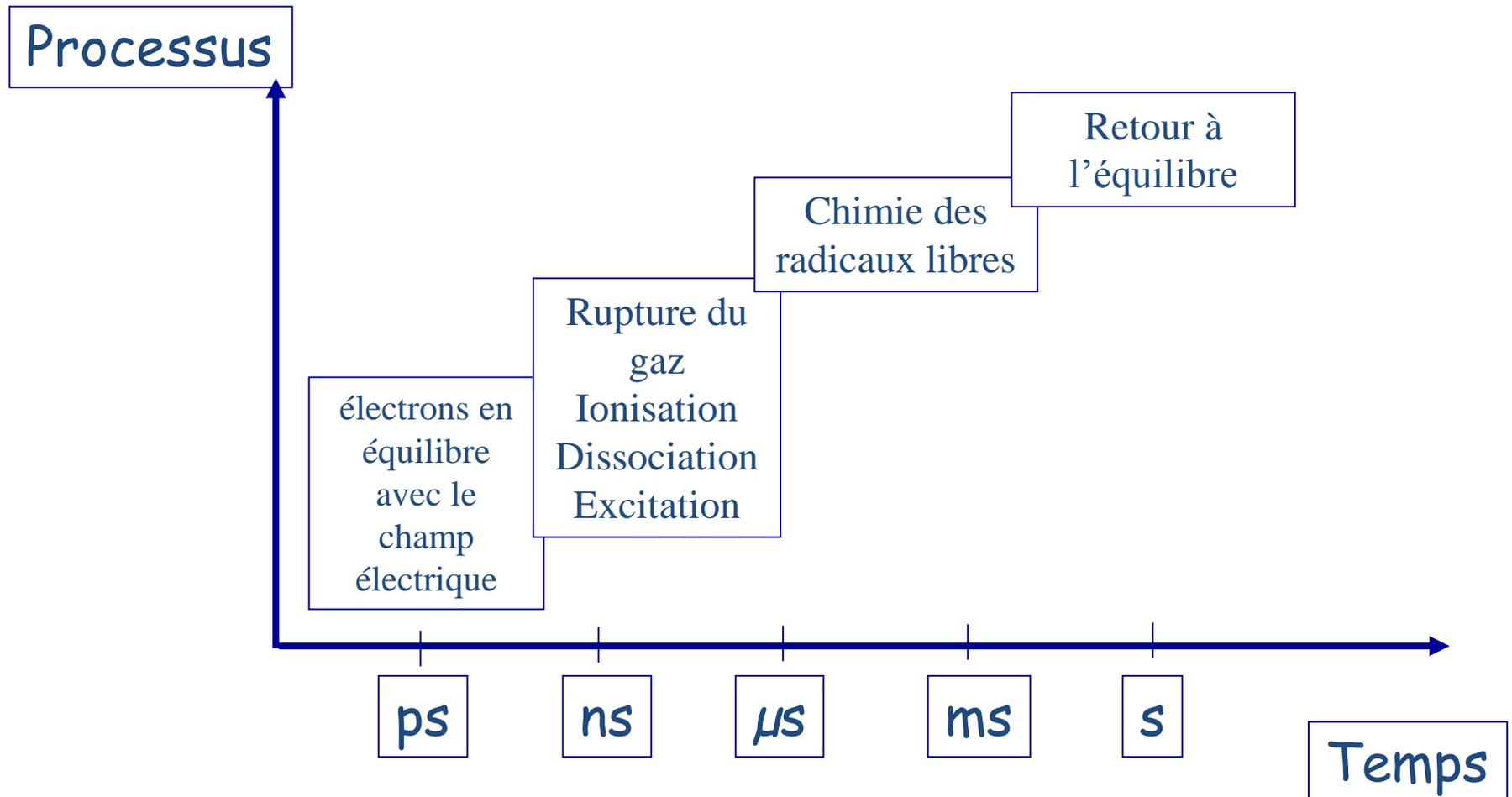
Courbes de Lissajous :
énergie déposée

- Décharge localisée : 300µm de diamètre
- Décharge très courte : < 100ns
- $N_{e=Ni} \approx 10^{14}/\text{cm}^3$
- $N = 210^{19}/\text{cm}^3$: Taux d'ionisation $\approx 10^{-5}$
- $T_{\text{gaz}} : 200-400 \text{ K}$
- $E_{\text{électrons}} : 1 \text{ à } 10 \text{ eV}$



Décharge à barrière diélectrique caractéristiques des microdécharges

Temps caractéristiques



Décharge à barrière diélectrique

chaque microdécharge est un micro réacteur

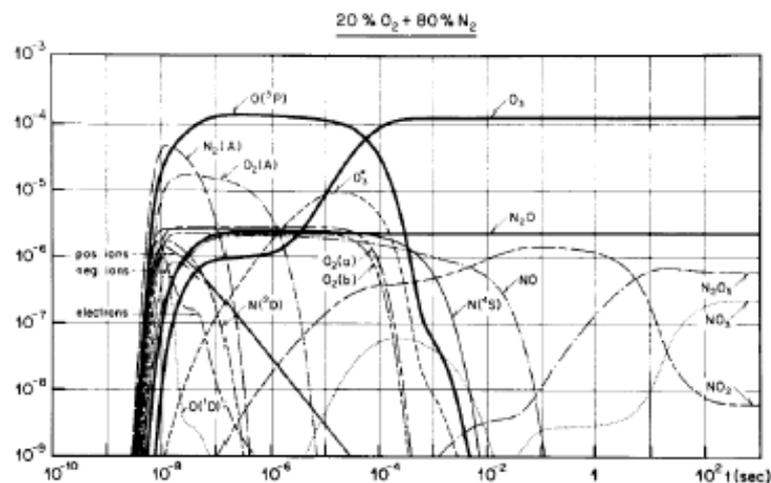
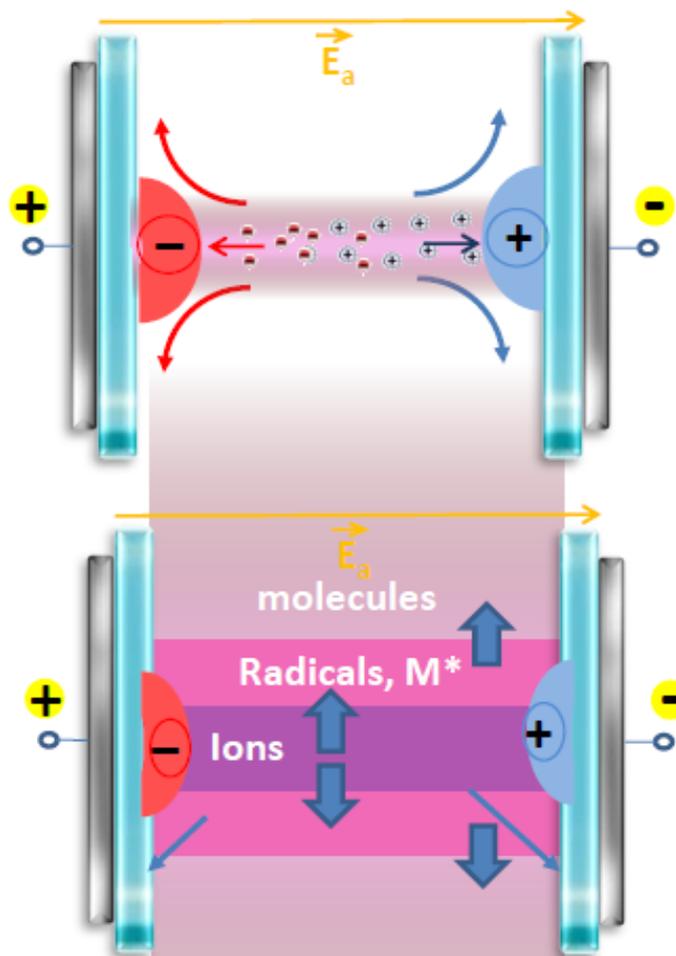
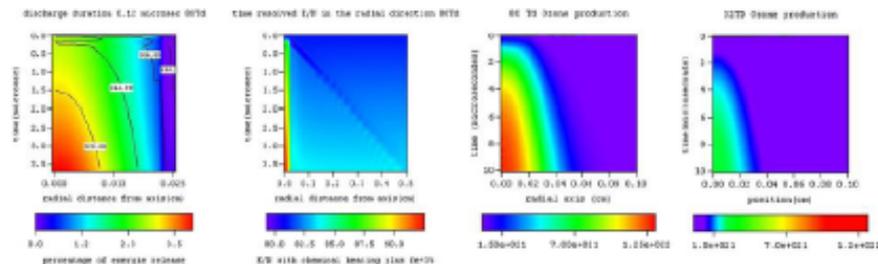


Fig. 11. The chemical reactions initiated by a microdischarge in "air" [18].

Need to take into account spatial gradient and many order of magnitude in time



Species are diffusing accordingly to their life time

Décharge à barrière diélectrique chaque microdécharge est un micro réacteur

Micro-décharges aléatoirement distribuées

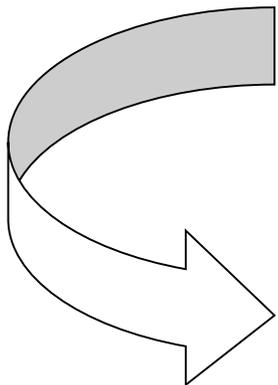
☺ : une solution pour réaliser une chimie à peu près homogène

- Micro-décharge: 100ns
- Taux de répétition de l'ordre de : 50µs (10kHz)
- Temps de process: 1s (20 000 demie-période)

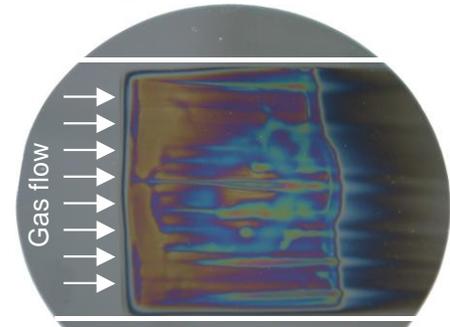
☹: Contrôle de l'énergie moyenne intégrée dans le temps et l'espace n'est pas toujours suffisant:

- Différentes chimies :

- dans le canal de décharge et dans la zone de diffusion
- dans des filaments d'énergie différente
- aux endroits où la fréquence de répétition des décharges est différente



Intérêt des décharges froides
homogènes à la pression atmosphérique



Décharge à barrière diélectrique homogène



Mécanismes qui aident à obtenir
un grand volume de plasma
quand le produit P_{xd} est élevé

Décharge à barrière diélectrique homogène

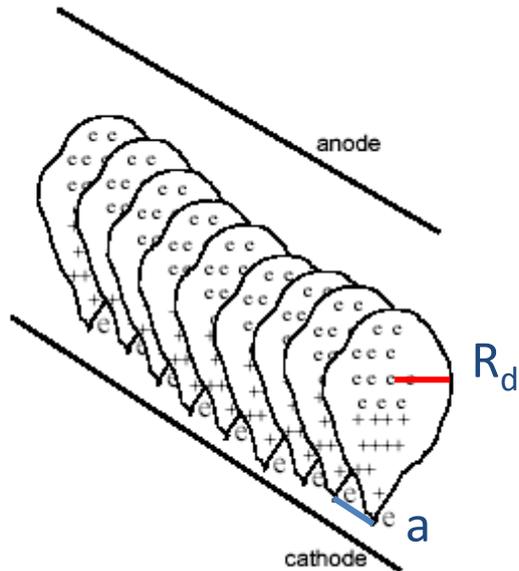


Trois solutions:

1. Couplage d'avalanches primaires : interactions conduisent à un plasma de grand volume.
2. Claquage de Townsend : avant que le champ soit suffisant pour qu'une avalanche de grande dimension se forme → pas de streamer → pas de microdécharge
3. Diminuer suffisamment la distance interélectrode pour que l'avalanche primaire ne puisse pas atteindre la taille critique (faible P_{xd})

Décharge à barrière diélectrique homogène

1^{ère} solution : couplage des avalanches électroniques



Preionisation + HT : De nombreuses avalanches se développent en même temps
Si elles se recouvrent avant la transition au streamer, la décharge est homogène

Condition de recouvrement des avalanches ?

Quand les avalanches atteignent la taille critique (x_c),
que $N_{ec}=10^8$: $R_{dc} < a/2$, a distance entre 2 $e_{primaires}$

Si N_{e0} est la densité de préionisation : $a = N_{e0}^{-1/3}$

$$R_{dc} \approx 100\mu\text{m}$$

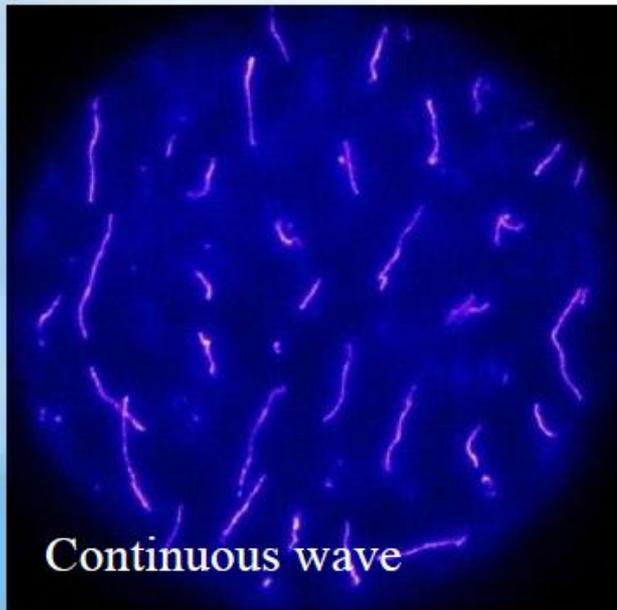
$$N_{e0} \approx 10^6/\text{cm}^3$$

Décharge à barrière diélectrique homogène

Continuous (sinusoidal)

Rise time: ~ 1 V / nsec
Sinusoidal wave

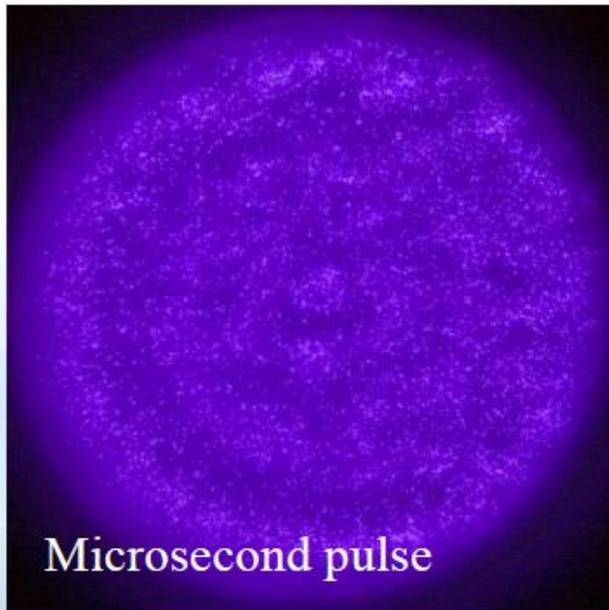
Filament temperature:
350-450K



Microsecond-pulsed

Rise time: ~ 5 V / nsec
Pulse duration: ~ 2 μ sec

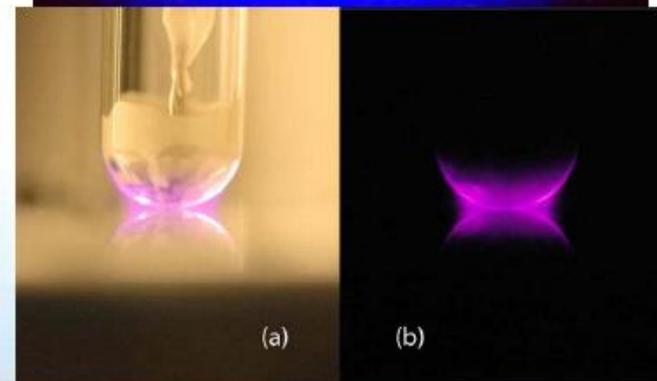
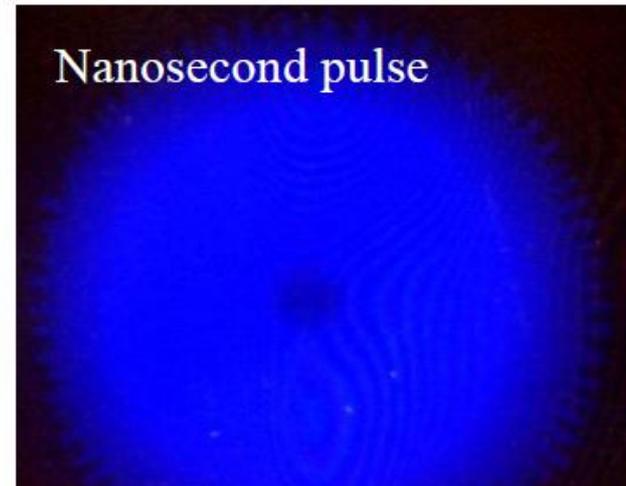
Filament temperature:
320-420K



Nanosecond-pulsed

Rise time: $\sim 3,000$ V / nsec
Pulse duration: ~ 40 nsec

Rotational temperature:
 ~ 300 K



Drexel Plasma Institute

H. Ayan *et al*, J. Phys. D: Appl. Phys. **42** (2009) 125202

Décharge à barrière diélectrique homogène

2^{ème} solution - Principe :

Obtenir un claquage du gaz pour un champ inférieur au champ de développement d'une avalanche de taille critique

⇒ obtenir un claquage de Townsend

Moyens:

- γ : Augmenter la contribution de l'émission d'électrons secondaires à la cathode avant et pendant le claquage

- Augmenter le coefficient γ

- Favoriser le bombardement de la cathode par des espèces énergétiques: ions, états excités, photons

- α : Diminuer la vitesse d'ionisation dans le gaz afin que les ions puissent atteindre la cathode: exacerber l'ionisation via des mécanismes à plusieurs étapes comme l'ionisation Penning plutôt que l'ionisation directe par les électrons :



+



Décharge à barrière diélectrique homogène

Si γ augmentent, da/dE lente et V_c faible \implies claquage de Townsend

Comment augmenter l'émission d'électrons secondaires ?

Emission d'électrons à la cathode dépend:

- γ : Choix du matériau qui constitue la cathode
 - Oxyde : MgO
 - Isolant chargé négativement
 - Diélectrique sur chaque électrode:

Quand le diélectrique est sur l'anode il se charge en électrons. A l'alternance suivante l'électrode est la cathode et l'émission secondaire est exacerbée en début de décharge lorsque la décharge s'amorce.

- Flux de particules pouvant induire l'émission d'électrons secondaires : effet mémoire

Décharge à barrière diélectrique homogène

Ralentir l'ionisation du gaz pour laisser le temps aux ions de dériver à la cathode:
Ionisation en plusieurs étape : Ionisation Penning

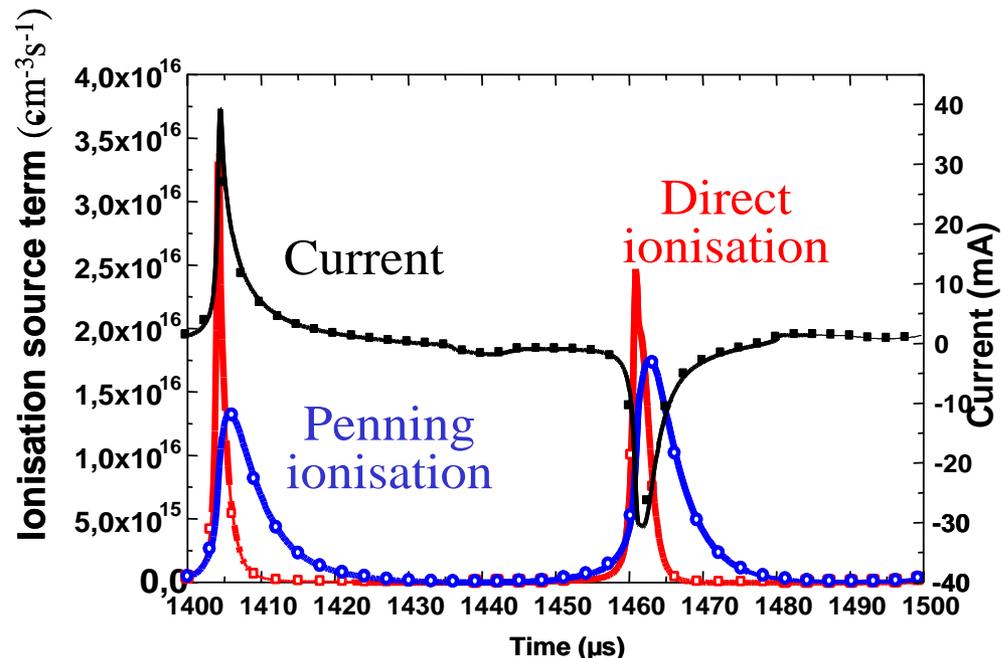
Ex : décharge luminescente à la pression atmosphérique dans He/air

Comparaison de l'importance de l'ionisation directe et de l'ionisation Penning *Modèle fluide 1D*
(P. Ségur)

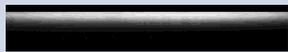
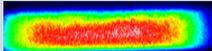
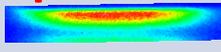
Ionisation directe
 $e + \text{He} \Rightarrow \text{He}^+ + 2 e$

Ionisation Penning
 $e + \text{He} \Rightarrow \text{He}^*$
 $\text{He}^* + \text{N}_2 \Rightarrow \text{N}_2^+ + e + \text{He}$

Contrainte sur le mélange gazeux

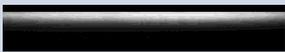
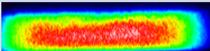
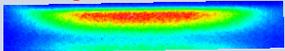


DBD's comparison

Density (cm ⁻³)	10 ⁷	10 ⁸	10 ⁹	10 ¹⁰	10 ¹¹	10 ¹²	10 ¹³	10 ¹⁴	10 ¹⁵
Max Ne	Townsend 			Glow 		Glow like 		FDBD 	
						Glow RF 		Nano-répétitive 	

- Les décharge luminescente (glow) ne fonctionnent que dans les mélanges Penning, les autres décharges fonctionnent dans l'air
- La densité d'électrons et leur énergie peut être varié sur une très grande plage en ne changeant que la forme de l'excitation

DBD's comparison

Density (cm ⁻³)	10 ⁷	10 ⁸	10 ⁹	10 ¹⁰	10 ¹¹	10 ¹²	10 ¹³	10 ¹⁴	10 ¹⁵
Max Ne	Townsend 			Glow 		Glow like 		FDBD 	
						Glow RF 		Nano-répétitive 	
Carrier gas metastable				Glow 		Townsend 			

- ✓ Maximum ionization level is related to the current amplitude
- ✓ Maximum power also depends on the discharge duration

DBD homogènes	Townsend	Glow BF	Glow RF	Glow like	Nano-répétitive	VHF (150MHz)
Power W/cm ²	10	0,1	3	10	4	10

Sommaire

I- Pourquoi faire des décharges froides à pression atmosphérique ?

1. Parce qu'on a pas le choix
2. Pour réduire le coût d'un procédé
3. A cause de la spécificité de la cinétique chimique

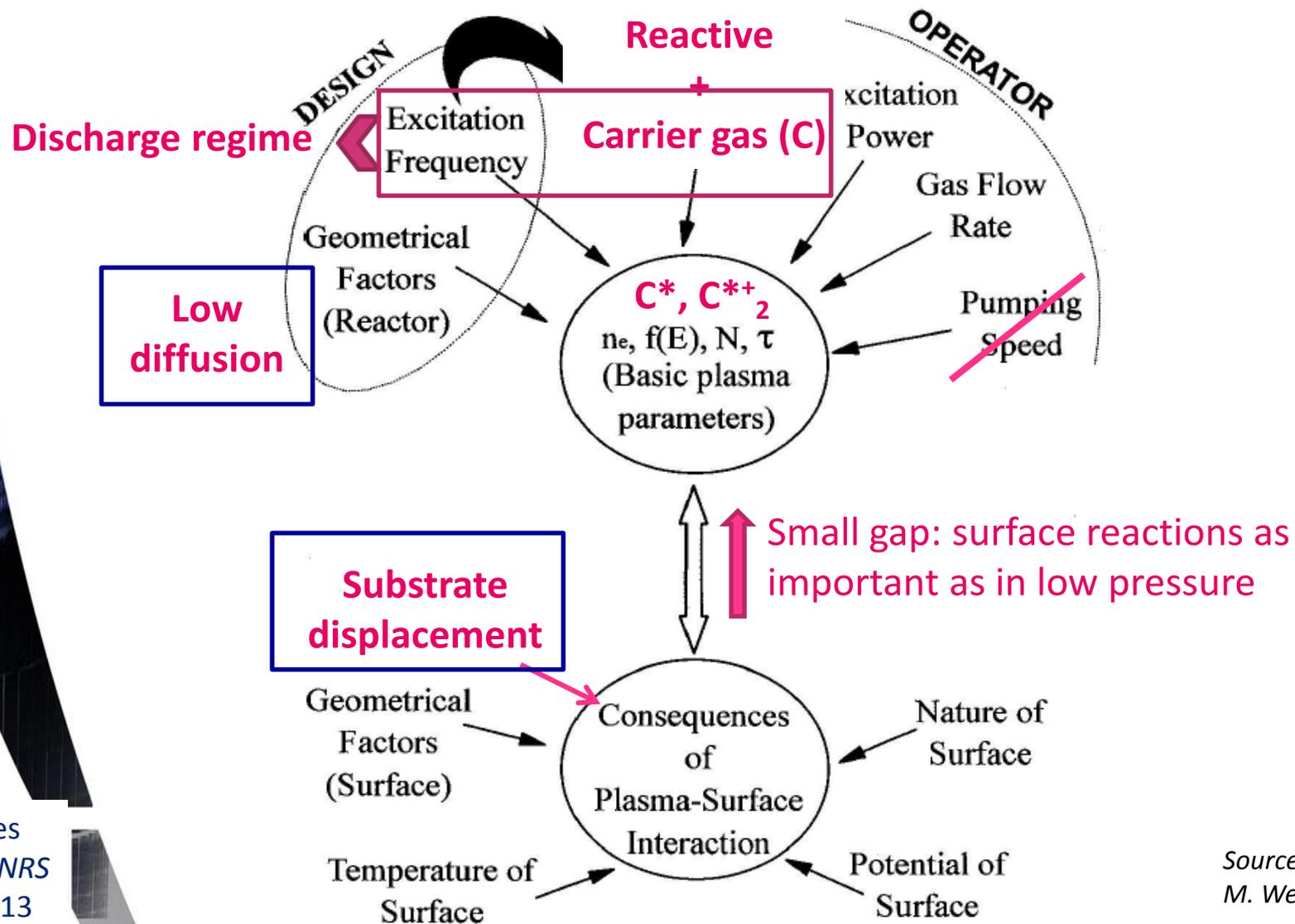
II- Physique des décharges hors équilibre à la pression atmosphérique ?

1. Comment la décharge s'amorce lorsque P_{xd} est élevé ?
 - le streamer en 5 étapes
2. Comment éviter la transition à l'arc ?
 - Décharge couronne
 - Décharge nanoimpulsionnelle
 - Décharge contrôlée par barrière diélectrique
3. Quelles sont les caractéristiques des micro-décharges ?
4. Décharges homogènes à la pression atmosphérique
 - Couplage des avalanches électroniques
 - Claquage de Townsend à pression atmosphérique
5. Comparaison des différentes DBD

III- Développement d'un procédé: cas de la PECVD

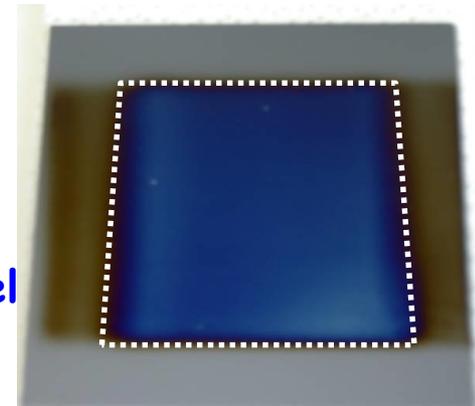
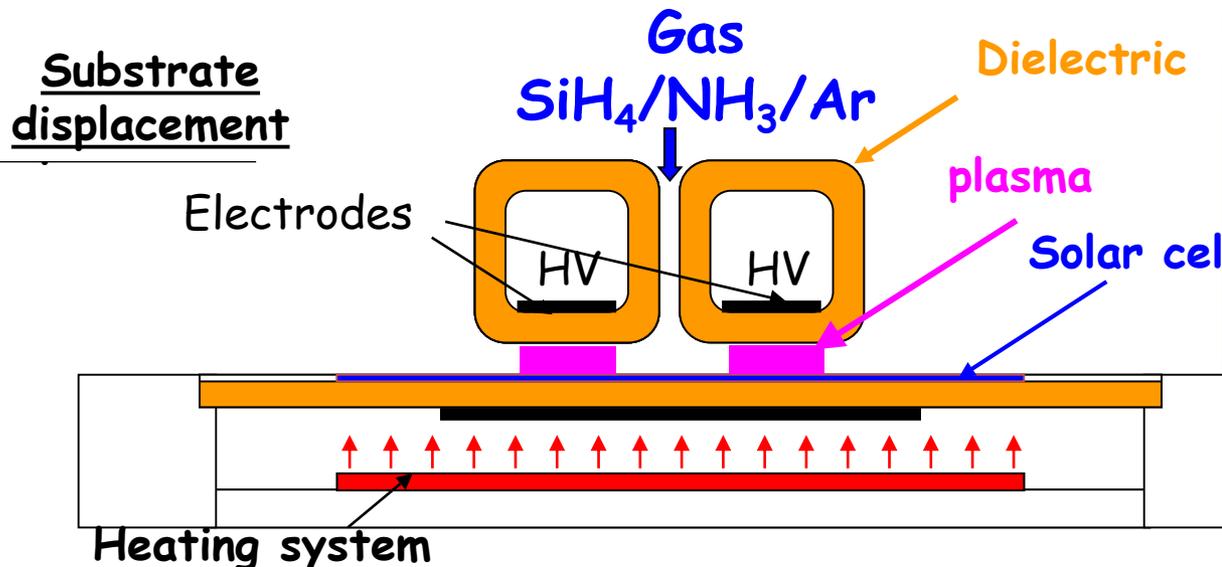
AP-PECVD problematic

Comparison of Low pressure and Atmospheric pressure PECVD parameters



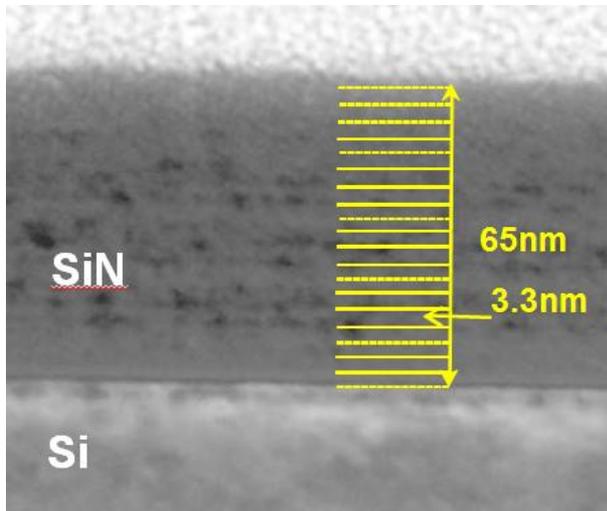
Développement de réacteur: cas du dépôt de couches minces

SiN:H couche antireflet et passivante de
cellule photovoltaïque silicium

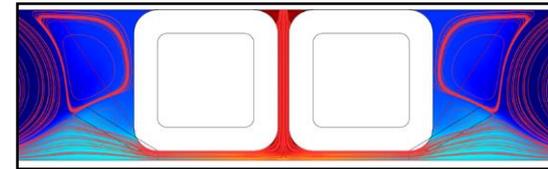


Développement de réacteur: cas du dépôt de couches minces

Photo STEM de la tranche du dépôt
Les points sombres sont des trous (nano)



Modélisation de l'écoulement



Recirculation de gaz même en dehors de la zone de dépôt

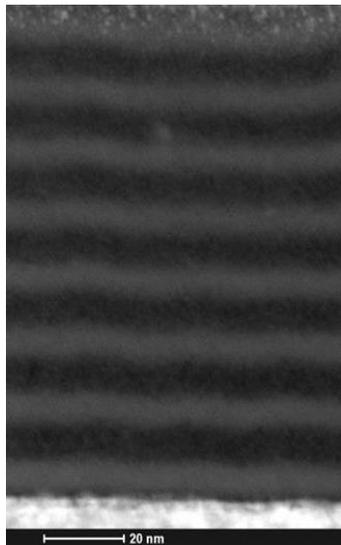
→ Nano poudres si Si[•]

Elimination des recirculation par ajout de déflecteur

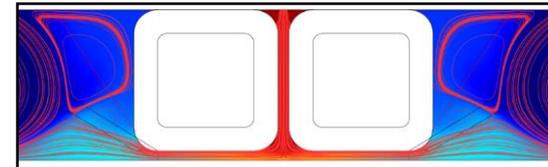


Développement de réacteur: cas du dépôt de couches minces

Photo STEM de la tranche du dépôt
Les points sombres sont des trous (nano)



Modélisation de l'écoulement



Recirculation de gaz même en dehors de la zone de dépôt

→ Nano poudres si Si⁺

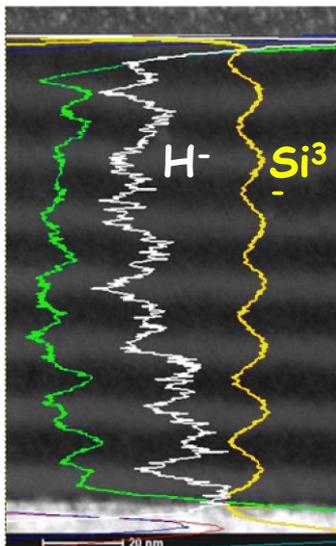
Elimination des recirculation par ajout de déflecteur



Disparition des trous mais variation de
la densité du dépôt

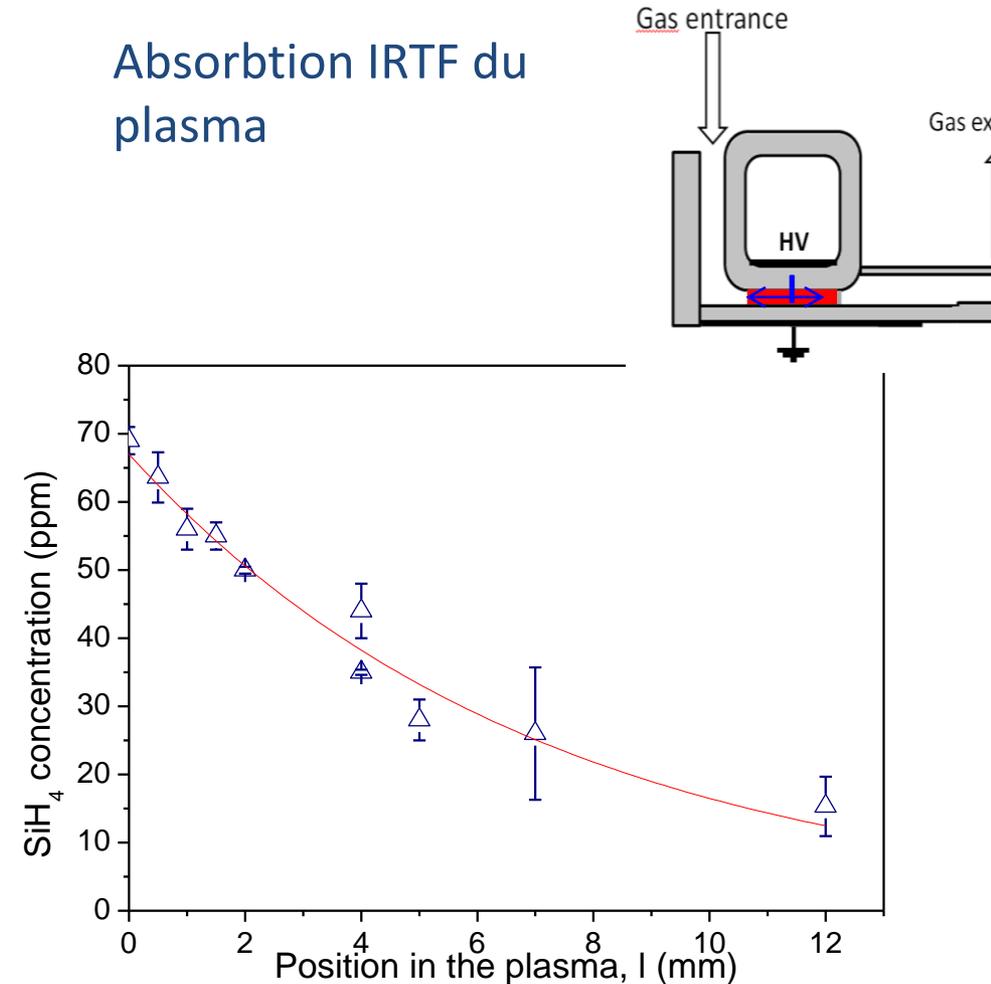
Développement de réacteur: cas du dépôt de couches minces

Photo STEM de la tranche du dépôt
et profil SIMS



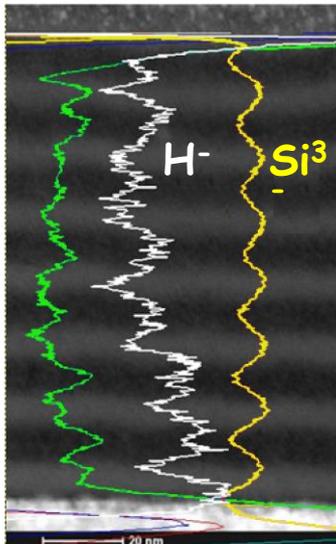
Disparition des trous mais variation de
la densité du dépôt associé à une
variation de la chimie du dépôt

Absorbtion IRTF du
plasma



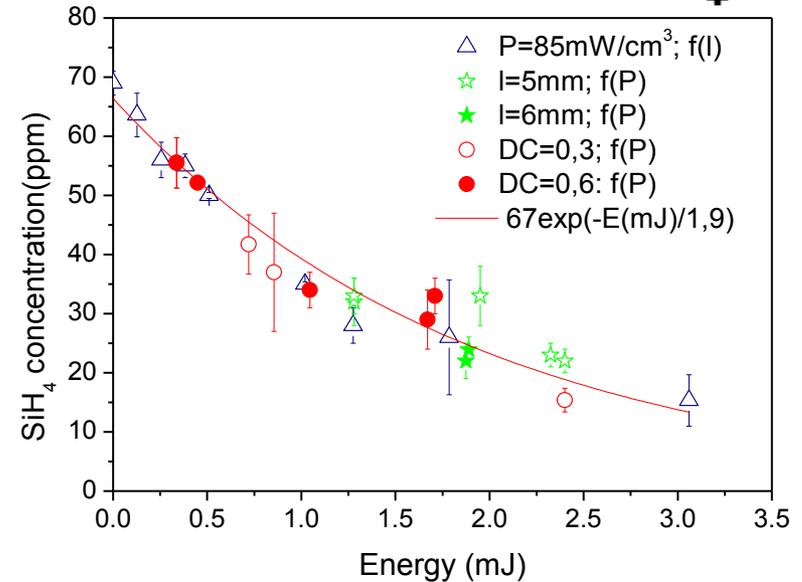
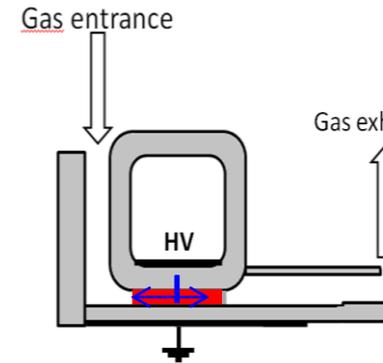
Développement de réacteur: cas du dépôt de couches minces

Photo STEM de la tranche du dépôt
Les points sombres sont des trous (nano)



Disparition des trous mais variation de
la densité du dépôt associé à une
variation de la chimie du dépôt

Absorbtion IRTF du
plasma

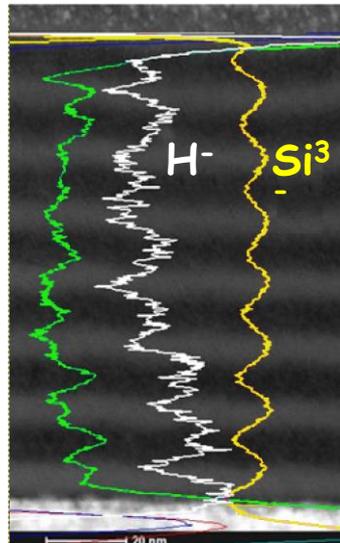


Modulation du plasma → chimie plus homogène

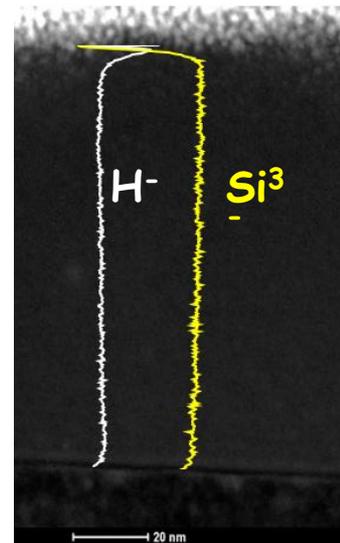
Développement de réacteur: cas du dépôt de couches minces

Tranche du dépôt

Plasma continu



Plasma modulé



Dépôt dense et uniforme dans toutes les dimensions

➔ Rendement des cellules photovoltaïques identiques avec un dépôt basse pression et pression atmosphérique

Résumé : décharges froides à pression atmosphérique

- Pour des $Pxd > 50 \text{ Torr.cm}$ (fonction du gaz) la contribution de l'émission secondaire devient faible comparée à l'ionisation du gaz → **claquage de type streamer**.
 - Développement d'une avalanche électronique qui crée $\approx 10^8$ électrons et ions
 - Champ de charge d'espace égal au champ appliqué
 - Onde d'ionisation vers l'anode
 - Onde d'ionisation vers la cathode résultant de la formation d'avalanches secondaires
- Le produit Pxd pour lequel la transition Townsend / streamer est observée dépend des conditions expérimentales
- Pour maintenir le gaz froid à la pression atmosphérique il faut interrompre la décharge avant qu'elle transite à l'arc:
 - Courbure d'une des électrodes faible par rapport à l'espace interélectrode pour que le champ varie très rapidement dans l'espace interélectrode
→ **décharge couronne**
 - Diélectrique solide dans le passage du courant entre les 2 électrodes
→ **Décharge contrôlée par barrière diélectrique**
 - Excitation impulsionnelle (**<500ns**)

Résumé : les DBD

- sont des décharges robustes obtenues dans des configurations très variées
- ont beaucoup d'applications : la **chimie dans le gaz** (Ozone, dépollution ...), le **traitement de surface** (activation de surface polymère, nettoyage de métaux, stérilisation, dépôt de couches minces ...), les **sources de lumière** en particulier UV et VUV qui utilisent les excimers ainsi que les sources planes de grandes dimensions, au contrôle de l'écoulement, à la combustion...
- sont normalement constituées de **microdécharges**
- peuvent être homogènes lorsque l'excitation est nanoimpulsionnelle, Radio Fréquence, basse fréquence dans des conditions qui permettent un claquage de Townsend
- Ont une densité électronique maximale qui varie de entre **10^8 et $10^{15}/\text{cm}^3$** suivant la forme de l'excitation et la nature du gaz
- Une puissance de **$10\text{W}/\text{cm}^2$ ou $100\text{W}/\text{cm}^3$** peut être atteinte avec une **DBD homogène**

Résumé

Du fait de la pression c'est à dire de la forte densité du gaz:

- L'ionisation dans le volume du gaz est importante

→ claquage de streamer

→ chauffage du gaz

- La cinétique chimique est relativement spécifique

- Les réactions impliquant le gaz dans son état fondamental sont dominantes

- Faire très attention lors de l'utilisation d'un schéma cinétique développé pour une décharge à basse pression :

* Vérifier que des approximations gênantes pour une utilisation à haute pression n'ont pas été faites: les **réactions à 3 corps**, **réactions de quenching**,...peuvent devenir dominantes. La formation d'**excimers** ne peut pas être négligée ainsi que celle de **métastables** et donc des **réactions Penning**, les **ions** peuvent aussi être différents.

* Rajouter toutes les réactions faisant intervenir les espèces dans leur niveau fondamental.

- Le libre parcours moyen des radicaux est aussi très faible et le couplage décharge écoulement du gaz est fondamental