THÈSE

Pour obtenir le grade de **DOCTEUR**

Délivré par

UNIVERSITE DE PERPIGNAN VIA DOMITIA

Préparée au sein de l'école doctorale **305 :**

Énergie Environnement E²

Et de l'unité de recherche :

PROMES-CNRS UPR 8521

Spécialité : Sciences de l'ingénieur

Et pour obtenir le grade de **PHILOSOPHIAE DOCTOR (Ph.D.)**

Délivré par

INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Spécialité : Sciences de l'énergie et des matériaux

Présentée par **Romain MAGNAN**

Oxyde transparent conducteur de ZnO:V à partir d'une cible de nanoparticules : De l'ablation par laser pulsé à un procédé de décharge à barrière diélectrique double fréquence à pression atmosphérique

Soutenue le 25/09/2020 devant le jury composé de :

R. CLERGEREAUX Directeur de recherche, LAPLACE, Toulouse, France	Rapporteur
K. HASSOUNI Professeur, LSPM, Villetaneuse, France	Rapporteur
N. NAUDE Maître de conférences, LAPLACE, Toulouse, France	Examinateur
E. TOMASELLA Professeur, ICCF, Clermont-Ferrand, France	Examinateur
K. DJESSAS Professeur, UPVD, Perpignan, France	Examinateur
G. HAGELAAR Directeur de recherche, LAPLACE, Toulouse, France	Examinateur
F. MASSINES Directrice de recherche, CNRS-PROMES, Perpignan, France	Directrice de thèse
M. CHAKER Professeur, INRS-EMT, Varennes, Canada	Directeur de thèse

REMERCIEMENTS

Je remercie Monsieur Gilles FLAMANT, ancien directeur du laboratoire PROMES-CNRS, ainsi que Monsieur Alain DOLLET, directeur actuel, de m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire.

Le travail présenté dans ce document a été réalisé en cotutelle entre le laboratoire CNRS-PROMES de Perpignan (France) et l'INRS de Varennes (Canada) sous la direction de Madame Françoise MASSINES et de Monsieur Mohamed CHAKER. Je tiens à leur exprimer ma profonde reconnaissance pour m'avoir fait confiance, m'avoir conseillé tout en me laissant une grande liberté d'action durant ces quatre années.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur Richard CLERGEREAUX, Directeur de Recherche au CNRS et à Monsieur Khaled HASSOUNI, Professeur à l'université de Paris pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail et en participant à ce jury en tant que rapporteurs.

Je tiens également à exprimer à Messieurs Nicolas NAUDE, maître de conférence à l'Université de Toulouse, Éric TOMASELLA, professeur à l'Université de Clermont-Ferrand, Kamal DJESSAS, professeur à l'Université de Perpignan et Gerjan HAGELAAR, Directeur de recherche au CNRS mes sincères remerciements pour avoir accepté d'être membre du jury de cette thèse.

Je tiens également à remercier tous mes camarades du Laboratoire pour leur disponibilité et leur sympathie au laboratoire comme en dehors. Merci à Jérémie, Fabien, Zineb, Paul, Aurélie, Laurie, Béatrice, Raphaël…et à tous ceux que j'oublie.

J'adresse un grand merci à Emmanuel HERNANDEZ, à Jean-Jacques HUC ainsi qu'à Hervé DUVAL pour leur aide technique, leurs conseils et leurs qualités humaines qui ont rendu cette expérience encore plus agréable.

Je souhaite adresser une mention particulière à Gilles et Victoria HERNANDEZ qui m'ont énormément apporté notamment durant ma fin de thèse … sans leur précieuse aide je n'aurais certainement pas pu clôturer convenablement cette aventure. MERCI pour tout, je n'oublierai pas ce que vous avez fait pour moi !

Je ne saurais oublier ma mère et mes grands-parents qui ont toujours respecté et soutenu mes choix. C'est en grande partie grâce à eux si je suis arrivé jusque-là, qu'ils trouvent dans cette réussite le résultat de leur confiance. Mes pensées vont aussi vers Jean-François qui, a été présent tout au long de ces années a su m'apporter son soutien.

RÉSUMÉ

Les plasmas froids sont couramment utilisés pour des procédés de traitement de surface tel que la gravure ou le dépôt de couche mince. Leur utilisation se fait majoritairement à basse pression, ce qui limite la dimension des surfaces traitées et empêche le traitement en ligne et de ce fait augmente le coût de production. Les plasmas froids à pression atmosphérique se présentent comme une alternative moins onéreuse mais ne sont, pour le moment, utilisés industriellement que pour l'activation de surface polymère. A cette pression, une décharge électrique peut conduire au régime d'arc, qui localise la décharge, entraîne une forte augmentation de la température et endommage le substrat à traiter. Pour éviter ces problèmes, une solution consiste à placer un diélectrique entre les électrodes métalliques. Ces décharges sont appelées : Décharges contrôlées par Barrière Diélectrique (DBD).

Les DBD sont généralement filamentaires ce qui est un inconvénient pour l'obtention de couches minces homogènes. Des solutions ont été développées pour obtenir des décharges homogènes. Néanmoins, le temps de traitement avec des décharges homogènes est long pour des visées industrielles, ce qui est due aux faibles puissances mise en jeux. De récents travaux ont mis en avant que l'augmentation de la fréquence utilisée accroît considérablement la puissance de la décharge et de ce fait augmente la vitesse de traitement. Ces études ont conduit à de nouveaux modes de décharges et en particulier aux décharges doubles fréquences dont la physique reste à étudier afin de pouvoir les optimiser pour une application. La majorité des décharges étudiées en double fréquence porte sur des couples radio fréquence (RF) supérieure au MHz, les couples radio fréquence basse fréquence (BF) sont encore peu explorés.

L'objectif de cette thèse en cotutelle entre la France et le Canada est d'étudier et de développer une méthode d'élaboration de couches minces nano-composites de ZnO:V, basée sur la mise en vol et le dépôt de nanoparticules (NPs) de ZnO :V par des DBD double fréquence. Cette méthode de dépôt vise à réduire le coût de production par l'utilisation de nanoparticules synthétisées par méthode sol-gel et de DBD dans une configuration compatible avec le dépôt de couches minces en continu à pression atmosphérique. Ce procédé s'inspire de la pulvérisation à basse pression et porte sur une DBD double fréquence avec un couple RF-BF (MHz-kHz) et la pulvérisation d'une cible de NPs. Les propriétés de la couche mince recherchées sont celles d'un Oxyde transparent conducteur (OTC).

Cette thèse exploratoire relève plusieurs défis. Le premier et le plus risqué est de trouver une source plasma à la pression atmosphérique capable de générer un flux d'ion assez intense et énergétique pour mettre en vol des NPs d'une cible. En effet, la pulvérisation pas plasma est basée sur le bombardement de la cible par des ions accélérés dans la gaine qui se forme au voisinage de la cathode. A pression atmosphérique, cette gaine est collisionnelle, ce qui limite l'énergie des ions qui ne sont accélérés que sur un libre parcours moyen de l'ordre du micron alors que la largeur de la gaine est supérieure à 100 µm. Le deuxième défi est de trouver une configuration de réacteur compatible avec un traitement en continu qui permettre de mettre en vol et redéposer les NPs. Pour bien définir la gamme d'OTC réalisable à partir de NPs de ZnO :V les travaux se sont déroulés en trois phases :

• La détermination de la gamme d'OTC pouvant être obtenue à partir d'une cible de NPs de ZnO:V(1 %at.) basé sur une étude des dépôts obtenus par ablation laser à partir d'une cible de NPs de ZnO:V(1 %at.) et de cibles métalliques de ZnV. Dans tous les cas, l'ensemble des couches minces présentent une orientation préférentielle selon le plan (002) et une fin de structure selon le plan (103). La résistivité la plus faible (4 x 10^{-4} Ω.cm) est observée pour les dépôt faits à 250 °C à partir d'une cible de Zn :V(3 %at.) alors que les meilleures propriétés optiques sont celles d'une couche mince quasi-amorphe obtenue à 20 °C à partir de la cible de NPs de ZnO:V. Cette couche mince présente une transmission de 40% dans l'UV à 250 nm, 90% dans le visible et 80% dans le PIR à 2500 nm avec une résistivité de 6 x 10^{-2} Ω.cm.

• La recherche et l'optimisation d'une source plasma DBD pour mettre en vol des NPs de ZnO:V dans une configuration compatible avec le dépôt de couches minces contrôlées. La démarche a consisté à chercher à accroître le flux et l'énergie des ions à la cathode en appliquant, sur une des électrodes, une tension radiofréquence (5 MHz) qui génère une forte densité d'ions (~2 x 10^{11}/cm^3) et sur l'autre électrode une tension basse fréquence (50 kHz) afin de transporter les ions vers la cathode. La première étape a été de bien comprendre la physique de la DBD RF-BF en couplant la caractérisation optique de la décharge résolue spatio-temporellement et la modélisation fluide-1D avec un modèle développé par Gerjan Hagelaar du CNRS-LAPLACE à Toulouse, France.

Il ressort que lorsque la tension BF augmente, la décharge initialement RF en régime α bascule en régime γ durant environ 1/5 du cycle BF. Nous avons donc appelé ce régime de DBD RF α-γ. Ce régime de forte puissance (~ 3 W/cm^3) est stable et homogène. Le modèle montre qu'en régime γ la décharge est auto-entretenue dans la gaine.

Ce mode γ est observé lorsque la tension gaz atteint une valeur suffisamment élevée (~750 V) qui est indépendante de l'amplitude de la tension RF. Le passage en mode γ induit une charge

des diélectriques suffisante pour diminuer la tension gaz jusqu'au point ou la décharge redevient une décharge en mode α. Il se caractérise par l'augmentation de l'intensité lumineuse et sa localisation au plus près de la cathode pendant le temps ou la tension gaz est la plus élevée. Les émissions de l'argon et de NH s'amplifient tout comme les densités moyennes d'électrons et d'ions. Ce régime n'est observé expérimentalement qu'en présence de ppm de NH_3, c'est à dire dans un mélange Penning. La tension BF nécessaire à la transition diminue quand la quantité de NH_3 augmente car le niveau d'ionisation du gaz augmente au travers de la réaction de Penning. Avec un coefficient d'émission secondaire d'électron nul, aucune transition n'est visible. Tout comme l'augmentation de la quantité de NH_3, l'augmentation de ce coefficient diminue la tension BF nécessaire pour atteindre la transition.

La transition du mode α au mode α-γ multiple le flux d'ions à la cathode par un facteur 7 alors que leur énergie s'accroit d'un facteur 4. L'étude expérimentale montre que lorsqu'une cible de NPs interagit avec une DBD RF-BF en mode α-γ, des NPs sont mises en vol.

• La conception et le test d'une configuration de réacteur DBD comprenant deux zones plasmas successives : la première pour mettre en vol les NPs d'une cible, la deuxième pour déposer les NPs sur un substrat. Cette dernière est basée sur une DBD double fréquence BF-BF obtenue par application d'une tension 50 kHz qui génère des électrons pour charger les NPs et une tension 1 kHz dont on sait qu'elle peut assurer le transport des NPs chargées du volume vers les surfaces. La faisabilité a été montrée par l'observation de NPs sur le substrat. La méthode en l'état ne permet pas d'éviter l'agrégation des NPs. Une auto-organisation des NPs sur le substrat est observée et reste à expliquer.

Cette thèse montre tout l'intérêt des DBD double fréquence pour le traitement de surface. Elle démontre la possibilité de polariser une DBD et la possibilité de transporter les espèces lentes comme les ions et les NPs. Une décharge DBD double fréquence permet d'utiliser les ions pour traiter une surface à la pression atmosphérique et de contrôler de façon sélective le transport des espèces moins mobiles comme les NPs.

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS ..... **III**

RÉSUMÉ ..... **V**

SOMMAIRE ..... **IX**

CHAPITRE I INTRODUCTION **1**

I.1. Oxyde transparent conducteur (OTC) **2**

I.1.1. Propriétés physiques du ZnO et du ZnO dopé 2

I.1.1.1. ZnO 3

I.1.1.2. ZnO dopé 3

I.1.2. Méthodes d'élaboration de couche mince d'OTC 5

I.1.2.1. Pulvérisation cathodique 5

I.1.2.2. Ablation par laser pulsé (PLD) 6

I.2. DBD à pression atmosphérique et traitement de surface **8**

I.2.1. Physique des DBD basse fréquence 9

I.2.1.1. Décharge filamentaire 10

I.2.1.2. Décharge homogène 12

I.2.2. Physique des décharges radio fréquence 17

I.2.2.1. Ionisation mode-α 19

I.2.2.2. Ionisation mode-γ 20

I.2.3. DBD double fréquence et procédé de dépôt 22

I.2.3.1. Transition du mode-α au mode-γ 22

I.2.3.2. Dépôt de couches minces par procédé double fréquence 23

I.3. Objectifs et démarche scientifique **26**

CHAPITRE II COUCHE MINCE D'OXYDE TRANSPARENT CONDUCTEUR DE ZnO PAR PLD A PARTIR D'UNE CIBLE DE NANOPARTICULES 29

II.1. Présentation de l'article 29

II.2. Transparent and conductive vanadium doped zinc oxide thin films by pulsed laser deposition from different targets 30

II.2.1. Introduction 31

II.2.2. Experimental details 32

II.2.3. Results and discussion 33

II.2.3.1. Structural and morphological analysis 33

II.2.3.2. Electrical properties 36

II.2.3.3. Optical properties 39

II.2.4. Conclusion 44

CHAPITRE III LES REGIMES DE DBD-DF : MODE-α et MODE-α-γ 45

III.1. Présentation de l'article 45

III.2. Atmospheric pressure dual RF-LF frequency discharge: Influence of LF voltage amplitude on the RF discharge behavior 46

III.2.1. Introduction 47

III.2.2. Experimental set up 48

III.2.3. Model description 49

III.2.3.1. Equations and boundary conditions 49

III.2.3.2. Validation of the model 52

III.2.4. Influence of the LF voltage amplitude on RF discharge 53

III.2.4.1. Identification of the different modes 54

III.2.4.2. Comparison of the different discharge modes 56

III.2.5. Conclusion 67

CHAPITRE IV DBD-DF COMPRÉHENSION DE LA TRANSITION DU MODE-α au MODE-α-γ 69

IV.1. Présentation de l'article 69

IV.2. Atmospheric pressure dual RF-LF frequency discharge: transition from α to α-γ-mode 70

IV.2.1. Introduction 71

IV.2.2. Experimental set-up 73

IV.2.3. Results and discussion 75

IV.2.3.1. Experimental results 75

IV.2.3.2. Modelling results 79

IV.2.4. Conclusion 91

CHAPITRE V DÉPÔTS DE ZnO:V A PRESSION ATMOSPHERIQUE 93

V.1. Présentation des cellules de décharge 94

V.1.1. Cellule pour l'étude de la mise en vol des NPs 94

V.1.2. Cellule pour le dépôt de NPs de ZnO : V 95

V.2. Résultats et discussion 97

V.2.1. Mise en vol des NPs 97

V.2.2. Procédé de dépôt de NPs 99

V.2.2.1. Etude de la DBD double fréquence BF-BF (50 kHz-1 kHz) 99

V.2.2.2. Dépôt de NPs sur substrat de silicium 101

V.2.3. Synthèse 105

CONCLUSION 107

REFERENCES 113

CHAPITRE I

INTRODUCTION

Ce chapitre contient les principes de bases nécessaires pour appréhender les travaux présentés par la suite. La première partie est consacrée aux oxydes transparents conducteurs (OTC), la seconde partie porte sur les décharges à pression atmosphérique avant d'en venir à la troisième et dernière partie traitant des objectifs et de la démarche suivie dans ce travail.

I.1. Oxyde transparent conducteur (OTC)

Un Oxyde Transparent Conducteur (OTC) en couche mince a pour but d'associer deux propriétés : une forte transparence optique sur une large gamme spectrale comprenant le visible (> 85% dans le visible) et une conductivité électrique élevée (résistivité < 10^{-3} Ω.cm). Ils sont utilisés dans une large variété d'applications telles que les écrans plats, les fenêtres antigel, les miroirs et fenêtres électrochromatiques, les écrans à cristaux liquides, les capteurs de gaz et toutes autres applications optoélectroniques telles que les technologies photovoltaïques. Réunir ces deux propriétés est a priori antinomique. En effet un matériau transparent dans le domaine du visible possède un gap élevé (supérieur à 3 eV) empêchant l'absorption de la lumière visible ce qui le rend isolant électrique. Ainsi, un matériau possédant une excellente conductivité électrique n'est pas transparent comme par exemple les métaux. Néanmoins, un semi-conducteur dopé peut allier ces deux propriétés. En effet, un semi-conducteur est transparent dans le domaine du visible. C'est en revanche un mauvais conducteur mais un dopage avec un faible pourcentage atomique de métal peut le rendre conducteur. Les travaux sur ce thème ont été initiés dans les années 1900 sur des couches minces d'oxyde de cadmium (CdO). Aujourd'hui, l'OTC le plus utilisé est l'oxyde d'indium dopé étain (ITO)[1]–[5]. Cependant, de nombreuses recherches ont pour objectif de substituer à l'ITO des OTC moins toxiques et moins onéreux majoritairement composés de ZnO dopé au gallium, au titane, au molybdène, à l'aluminium ou plus récemment pour au vanadium[6]–[14].

I.1.1. Propriétés physiques du ZnO et du ZnO dopé

Le ZnO est un matériau présentant un intérêt considérable pour beaucoup d'applications dû à ses propriétés de structure, optiques et électriques [15]. C'est un matériau très stable même à haute température (il se liquéfie à 2250 K), il est facilement gravé par tous les acides et alcalis ce qui facilite la fabrication de dispositifs de très petite taille. Le ZnO n'est pas un matériau nouveau et connaît déjà des applications principalement grâce à son comportement piézoélectrique dans des dispositifs SAW (ondes acoustiques en surface) et à sa bonne transmission dans le visible pour des fenêtres optiques. Le ZnO est également utilisé dans les diodes électroluminescentes et les cellules photovoltaïques.

I.1.1.1. ZnO

L'oxyde de zinc que l'on trouve dans la nature est connu sous le nom de Zincite. Il cristallise généralement dans la phase hexagonale compacte (wurtzite). Cependant il peut être élaboré dans la phase cubique (blende) lorsqu'il est déposé sur certains substrats de symétrie cubique par croissance épitaxiale. L'application d'une grande pression hydrostatique au ZnO de structure wurtzite le transforme en phase rocksalt (structure NaCl) qui est plus connue par les géologues. Dans ce travail, nous nous intéresserons uniquement au ZnO de structure wurtzite (fiche JCPDS 00-036-1451) dont la maille est représentée en **Figure I-1**.

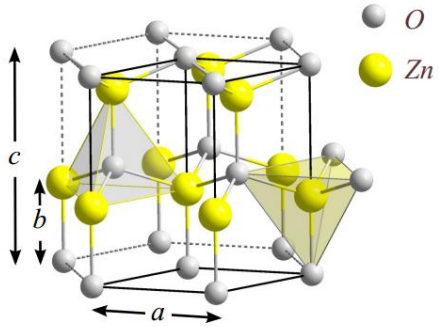


Figure I-1. Structure hexagonale du ZnO avec pour paramètres de maille : a = b = 3,.2498 Å et c = 5,2066 Å

Le ZnO est un semi-conducteur présentant une large bande interdite de 3,44 eV à 300 K. Cette valeur correspond à un seuil d'absorption dans le proche ultraviolet. Il est naturellement de type-n en raison du dopage électronique introduit par le zinc en position interstitielle et les lacunes d'oxygène dans la matrice du ZnO. La concentration de porteurs varie entre 10^{15} et 10^{17} cm^{-3},leur mobilité est autour de 50 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ avec une résistivité électrique variant de 10^{-1} à 10^3 Ω.cm.

I.1.1.2. ZnO dopé

En vue d'élaborer un OTC en couche mince, le dopage a pour objectif principal de fortement diminuer la résistivité électrique (autour de 3 décades) tout en conservant une transmission optique maximale sur une large plage de longueur d'onde. Il a été démontré que l'aluminium est l'un des éléments les plus efficaces pour doper du ZnO [6], [7]. Pour ce faire, différentes techniques comme le dépôt par électro-spray, spin coating, pulvérisation magnétron radio fréquence, atomic layer deposition (ALD) ou encore l'ablation par laser pulsé (PLD) ont été utilisées [16]–[22]. A partir de ces différentes techniques de dépôts et en fonction du substrat, des couches minces de ZnO:Al (ou AZO) peuvent être réalisées avec une cristallinité variant de polycristalline à épitaxiée. La quantité de dopant dans la cible, la température du substrat ou

encore la pression d'oxygène dans la chambre de dépôt sont des paramètres clés pouvant grandement influencer les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces. Pour de faible dopage (inférieur à 10 %at.), la phase hexagonale du ZnO (fiche JCPDS 00-036-1451) est la seule phase cristalline identifiée sur les diffractogrammes de rayon X, confirmant qu'aucune phase secondaire n'est induite par l'élément dopant. Les propriétés optiques et électriques sont quant à elles impactées par la quantité de dopant, la transmission diminue et la conductivité électrique augmente avec l'augmentation de ce dernier [16], [21], [23]. L'augmentation de la température du substrat et de la pression d'oxygène améliorent la cristallinité et augmentent la taille des cristallites. L'optimisation de ces paramètres de température et de pression permet ainsi d'obtenir un minimum de résistivité électrique autour de 10^3 Ω.cm[20], [22]–[24]. Une étude [6] comparant des couches minces de AZO élaborées par différentes méthodes : arc plasma sous vide, pulvérisation magnétron radio fréquence et PLD montre que les OTC de AZO ont une conductivité et une stabilité électrique limitées notamment pour des épaisseurs inférieures à 100 nm. L'ajout de 0,3%at. de vanadium permet d'améliorer la stabilité et pour une épaisseur de dépôt et une température de substrat similaires, la PLD offre la plus grande stabilité et les meilleures propriétés électriques, à savoir une résistivité autour de 2.10^{-4} Ω.cm une concentration de porteur de l'ordre de 10^{21} cm^{-3} et une mobilité de 100 $cm^2V^{-1}s^{-1}$. Plus récemment des couches minces de ZnO:V (VZO) ont été élaborées par pulvérisation RF magnétron et l'effet de la concentration en vanadium ainsi que la température du substrats sur les propriétés du dépôts furent étudiées [13][11][12]. Comme pour les couches de AZO, la transmission optique baisse avec la quantité de dopage notamment dans le proche infrarouge mais reste supérieure à 85% dans le visible et la conductivité électrique augmente. Pour des dopages au vanadium inférieurs à 30%at. aucune phase secondaire n'est observée. Les conditions d'élaborations reportées afin d'élaborer un OTC de qualité sont une température de substrat autour de 300°C et un dopage inférieur à 5%at.

I.1.2. Méthodes d'élaboration de couche mince d'OTC

Les dépôts de couches minces peuvent se décomposer en deux grandes familles. Les techniques dites par voie chimique en solution (bains électrolytiques, procédés sol-gel) et les techniques par voie physique en phase vapeur telle que la Chemical Vapor Deposition (CVD) ou la Physical Vapor Deposition (PVD), en basse pression ou à pression atmosphérique. Le recyclage des bains des voies chimiques en solution pose problème et même si la simplicité et le faible coût des procédés sol-gel est intéressant, ces procédés ne permettent pas d'obtenir des couches minces de haute qualité cristalline contrairement aux techniques par voie physique.

L'élaboration de matériaux tels que les oxydes est possible par les techniques de CVD, pour cela des gaz précurseurs organométalliques sont décomposés sous l'effet de la chaleur (MOCVD). Les gaz précurseurs sont volatiles, souvent toxiques et très réactifs. De plus, dans la majeure partie des cas des procédés de purifications tels que la recristallisation ou la sublimation sont nécessaires. Les méthodes d'élaborations par PVD sont basées sur l'évaporation thermique d'une cible sous vide, l'énergie des espèces est faible (~ 0,1 eV) et la mobilité des atomes à la surface du substrat se voit réduite, ce qui amène à la croissance de couches minces de qualité cristalline convenable mais perfectible. Coupler les techniques de CVD ou de PVD avec un plasma (PACVD-PAPVD) permet en PVD d'augmenter l'énergie des espèces et dans le cas des CVD permet d'utiliser les espèces énergétiques du plasma pour dissocier les précurseurs diminuer la température du gaz et améliorer considérablement la qualité des couches minces élaborées. En complément de ces procédés classiques, des méthodes de croissances pulsées sont également utilisées pour l'élaboration de couches minces de grande qualité cristalline. L'une des plus connues et des plus utilisées est l'ablation par faisceau laser nanoseconde ou femtoseconde (PLD pour Pulsed Laser Deposition). La pulvérisation cathodique (ou sputtering) et la PLD font parties de techniques de dépôts les plus utilisées pour l'obtention d'OTC de qualité, ces deux techniques sont décrites plus en détails par la suite.

I.1.2.1. Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique consiste à éjecter des atomes d'une cible sous l'effet du bombardement ionique. Une partie des atomes éjectés atteint le substrat ce qui permet la croissance de la couche mince, le substrat peut être chauffé afin de permettre une meilleure diffusion des espèces et ainsi améliorer la qualité cristalline de la couche mince en croissance. Les procédés conventionnels fonctionnent dans un gaz d'argon soit en décharge à courant continu (décharge DC) soit en radio fréquence à 13,56 MHz. En radio fréquence, l'ajout d'une

structure magnétique derrière la cible permet d'augmenter la densité du plasma au voisinage de celle-ci et donc d'augmenter le rendement de pulvérisation. Cette méthode de pulvérisation cathodique magnétron est présentée schématiquement en **Figure I-2**.

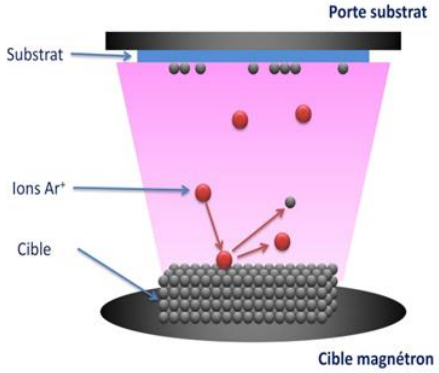


Figure I-2. Schéma d'un procédé de pulvérisation cathodique assisté par magnétron

I.1.2.2. Ablation par laser pulsé (PLD)

La PLD est une technique conceptuellement simple, de brèves impulsions laser sont focalisées sur un matériau cible dans le but d'en évaporer une infime quantité et d'élaborer une couche mince sur un substrat. L'énergie du laser est partiellement absorbée par la cible et si la fluence (densité d'énergie en J/cm²) est suffisamment élevée, la matière en surface de la cible est ionisée et accélérée, il en résulte un plasma nommé plume. L'expansion anisotrope et adiabatique de cette plume plasma perpendiculairement à la surface de la cible permet le dépôt des espèces ablatées à la surface du substrat. Plus on augmente la fluence, plus l'ablation est importante mais la couche mince n'est pas pour autant de meilleure qualité. Il faut choisir la longueur d'onde du laser en fonction de l'absorption du matériau cible. De nombreux paramètres peuvent avoir une influence sur le dépôt et ses propriétés : le type de laser, sa puissance, la fréquence des pulses, le matériau constituant la cible, le type de substrat, la distance cible-substrat, la température du substrat, la pression et la nature du gaz présent dans l'enceinte... La **Figure I-3** représente schématiquement la chambre d'ablation utilisée en PLD, cette chambre est similaire à celle utilisé lors des expériences au laboratoire INRS-EMT.

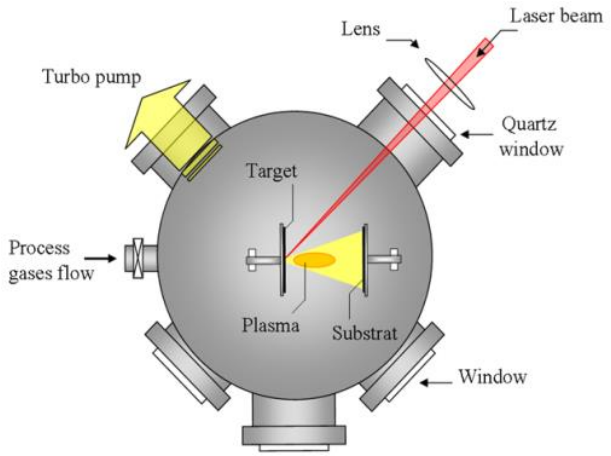


Figure I-3. Schéma d'un système d'ablation par laser pulsé

Le réacteur de dépôt peut être mis sous vide jusqu'à 10^{-7} Torr à l'aide d'une pompe turbo-moléculaire, la cible ainsi que le substrat peuvent être mis en rotation afin d'homogénéiser l'ablation et le dépôt. Le substrat peut également être chauffé durant la croissance du dépôt, ce qui permet d'améliorer la cristallinité de la couche mince. Un système d'injection de gaz est nécessaire afin de pouvoir travailler en présence de gaz neutres ou réactifs. Le laser est contrôlé par un système optique, des lentilles sont utilisées afin de focaliser le faisceau sur la cible, typiquement 1 à 10 mm², et des atténuateurs permettent d'obtenir la fluence souhaitée, généralement entre 0,1 et 10 J/cm². La fréquence de répétition des pulses varie en fonction de la cible à ablater mais est comprise entre 1 et 100 Hz et l'impulsion peut durer typiquement de 1 à 50 ns. Les principales sources laser utilisées en PLD sont le Laser YAG (335 nm) et le Laser UV à gaz excimère : ArF (193 nm) ou KrF (248 nm) car la plupart des matériaux absorbent les UV, des lasers infrarouges avec des impulsions de l'ordre de la picoseconde peuvent également être utilisés sur des cibles plus sensibles.

I.2. DBD à pression atmosphérique et traitement de surface

Les réacteurs basse pression sont le plus communément utilisés pour le dépôt de couche mince, le traitement et la fonctionnalisation de surface mais la possibilité d'utiliser des plasmas à pression atmosphérique présente un grand intérêt. Malgré leur tendance à créer des filaments et à être difficile à contrôler, les plasmas à pression atmosphériques présentent de nombreux avantages pour les applications industrielles. L'absence de système de pompage onéreux, l'absence de temps de mise sous vide poussé et la possibilité de traiter en continu un substrat sont des facteurs importants qui diminuent les coûts et attirent l'attention des industriels.

Le produit entre la pression du gaz (P) et la distance inter électrode (d) définit la tension nécessaire à l'amorçage d'une décharge. Le produit P*d définit le nombre de collision en volume. L'augmentation de ce produit signifie que la contribution de l'ionisation en volume devient de plus en plus importante face à celle en surface comme par l'exemple l'émission d'électron secondaire suite à un bombardement ionique. Pour un produit P*d supérieur à la dizaine de Torr/cm le claquage est du type streamer menant majoritairement à une décharge filamentaire, une décharge homogène est toutefois réalisable par couplage de streamer. Pour un produit P*d inférieur à la dizaine de Torr/cm le claquage est du type Townsend menant à une décharge homogène. A pression atmosphérique et pour un gap gazeux millimétrique le libre parcours moyen des électrons est faible, le claquage d'un gaz entre deux électrodes est du type streamer et conduit à un passage à l'arc électrique où la température des électrons et proche de celle des neutres. La décharge est dite à l'équilibre thermodynamique.

Il existe plusieurs moyens d'éviter le passage à l'arc :

- Diminuer le produit Pression*Distance inter électrode et se ramener à des valeurs similaires à la basse pression avec des gaps de l'ordre du cm
- Localiser la décharge en utilisant une répartition non uniforme du champ électrique pour ne pas court-circuiter les électrodes (principe des décharges couronnes)
- Limiter le courant fourni par l'alimentation en plaçant par exemple un dispositif résistif qui entrainera une chute de tension appliquée sur le gaz lors de l'augmentation du courant
- Utiliser une source de tension impulsionnelle (~ns) de plus courte durée que le temps de développement d'un streamer
- Pré-ioniser le gaz pour augmenter la densité d'électrons germes (pour éviter la formation d'un streamer la densité d'électrons doit être de 10^5 à 10^6 cm^{-3})
- Utiliser un diélectrique sur une ou les deux électrodes, décharge contrôlée par barrière diélectrique (DBD)

Ces dernières feront l'objet de notre étude. Le diélectrique permet l'accumulation de charges à sa surface ce qui se traduit par une augmentation de la tension aux bornes du diélectrique (V_{ds}). Si V_{ds} augmente plus vite que la tension appliquée (V_a) au cours du développement de la décharge elle cause une chute de tension appliquée sur le gaz (V_g) et conduit à l'extinction de la décharge ce qui empêche la thermalisation des électrons et évite le passage à l'arc. La décharge est contrôlée par une barrière diélectrique. Les plasmas résultant des DBD possèdent un taux d'ionisation faible ($<10^4$) et sont hors équilibre thermodynamique, la température moyenne des électrons est nettement plus élevée que celle des neutres. Ce type de plasma est appelé plasma froid. Lorsque le gap gazeux est millimétrique, la décharge est généralement filamentaire mais toutefois sous certaines conditions la décharge peut être homogène permettant le dépôt de couches minces homogènes et denses. Les DBD fonctionnent habituellement en basse fréquence (< 100 kHz) mais l'utilisation de fréquences plus élevées telles que les radios fréquences (MHz) permet d'homogénéiser la décharge, d'augmenter la puissance et de ce fait la vitesse de décomposition des précurseurs et le taux de dépôt [25].
Par la suite, la physique des décharges DBD filamentaires et homogènes en basse fréquence (BF) est présentée ainsi que celle des décharges radio fréquence (RF).

I.2.1. Physique des DBD basse fréquence

C'est en 1857 que les premiers travaux sur les DBD voient le jour, l'entreprise Siemens les utilisait pour la production d'ozone. L'intérêt pour ce type de décharge n'a jamais cessé d'augmenter, les DBD sont aujourd'hui utilisées pour la génération d'UV, la dépollution, les lampes à eximer mais aussi le dépôt de couche mince [26]. Une DBD est une source de plasma froid hors d'équilibre caractérisée par la présence d'au moins un diélectrique entre les deux électrodes métalliques. La présence du diélectrique permet d'éviter le passage à l'arc et impose l'utilisation d'une excitation électrique alternative. La **Figure I-4** représentes différentes configurations possibles de DBD. Les diélectriques couramment utilisés sont de l'alumine (Al_2O_3) mais peuvent être en verre, en quartz ou en caoutchouc.

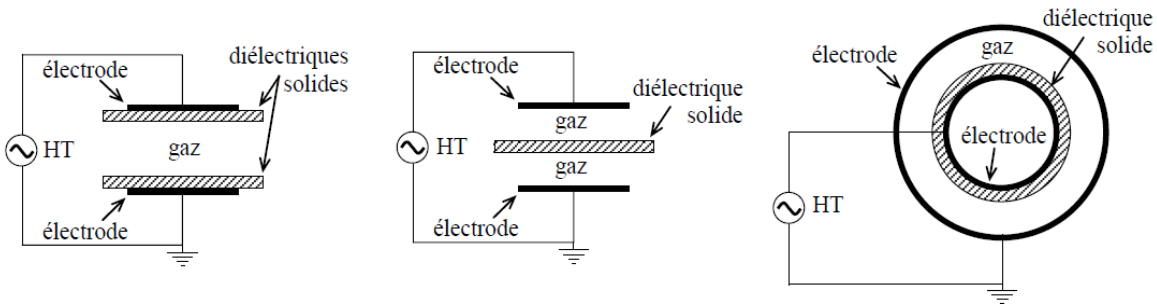


Figure I-4. Différentes configurations de décharge contrôlée par barrière diélectrique (DBD)

I.2.1.1. Décharge filamentaire

Un claquage de type streamer conduit le plus souvent à une décharge filamentaire. La théorie du streamer fut développée par Loeb, Meek et Raizer [27]. Le développement d'un canal de décharge filamentaire (10^{-8} s) est présenté schématiquement en **Figure I-5**.

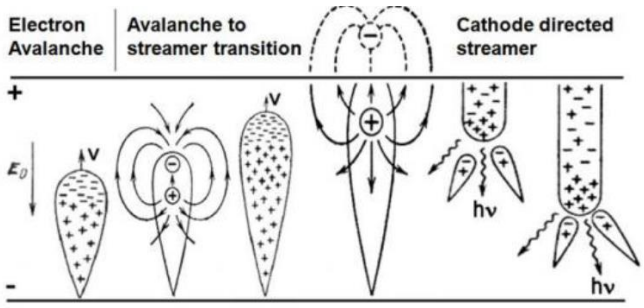


Figure I-5. Schémas de transition de l'avalanche électronique à la propagation du streamer [27]

L'application d'un champ réduit E/N (avec E le champ électrique et N la densité de neutre) élevé (~ 30kV/cm dans l'air) peut entraîner le développement d'une avalanche électronique à partir d'un électron initialement présent dans le gaz. La différence de mobilité entre les électrons et les ions est telle que les électrons se propagent vers l'anode et laissent derrière eux une traînée d'ions. La séparation des charges entraîne une zone de charge d'espace et donc un champ électrique. Lorsque le champ résultant de la charge d'espace est du même ordre de grandeur que le champ géométrique E/d (avec d la distance entre les électrodes) le champ électrique local en tête et en queue de l'avalanche augmente ce qui accélère la propagation vers l'anode. Pour cela la densité d'électrons doit être supérieure à $10^8/cm^3$. Le canal de décharge se développe rapidement avant que les ions n'aient pu atteindre la cathode. Des électrons produits par photoémission à la cathode ou par photo-ionisation entre la charge d'espace positive et la cathode engendrent des avalanches électroniques et permettent la propagation vers la cathode. Plus le streamer se propage vers la cathode plus l'émission d'électrons secondaires est forte. Cette émission est causée par le fort champ électrique entre la zone de charge d'espace positive

et la cathode. Lorsque le streamer connecte les deux électrodes un canal de décharge faiblement ionisé est créé, le streamer se transforme en micro-décharge. Ces micro-décharges sont à l'origine des décharges filamentaires. Un exemple d'oscillogramme courant-tension typique ainsi qu'une photographie d'une décharge filamentaire sont présentés en **Figure I-6**. Les grandeurs caractéristiques d'un canal de décharge sont données en **Tableau I-1**.

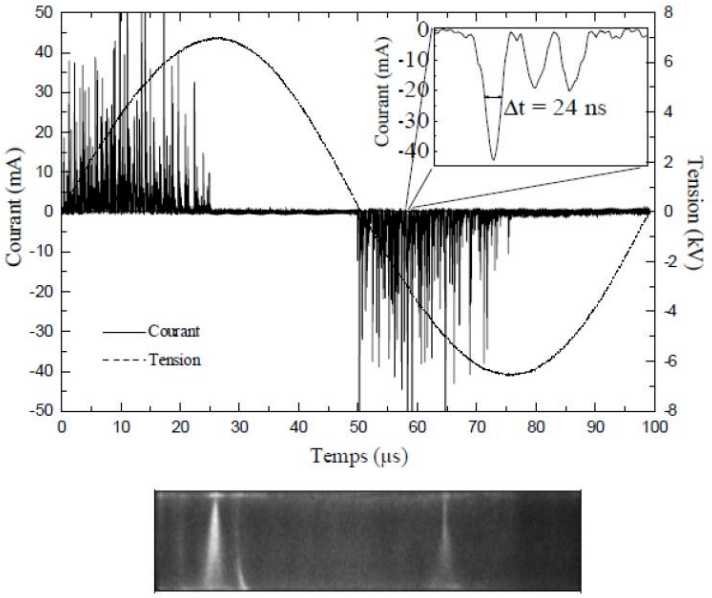


Figure I-6. Courant, tension appliquée ainsi qu'une photographie d'une décharge filamentaire [28]

Tableau I-1. Valeur caractéristiques d'un canal de décharge filamentaire [29]

Durée (ns)	1 à 10
Vitesse de propagation (cm/s)	10^8
Rayon du filament (µm)	100
Densité de courant (A/cm²)	100 à 1000
Densité électronique (cm^{-3})	10^{14} à 10^{15}
Energie électronique moyenne (eV)	1 à 10 eV

Chaque micro-décharge induit une impulsion de courant, lorsque celles-ci sont indépendantes les unes des autres l'oscillogramme du courant présente un grand nombre d'impulsions comme ci-dessus.

Selon les applications visées, l'aspect filamentaire de la décharge n'est pas un inconvénient comme le montre l'utilisation du procédé de traitement de surface Corona qui est l'une des applications industrielles de DBD la plus utilisée, notamment dans l'industrie des films polymères et des fibres. Cette méthode permet un fonctionnement en continu et peut être

intégrée dans un ligne de production. Un exemple de réacteur de traitement industriel est présenté en **Figure I-7**.

[CPI]

[VETAPHON]

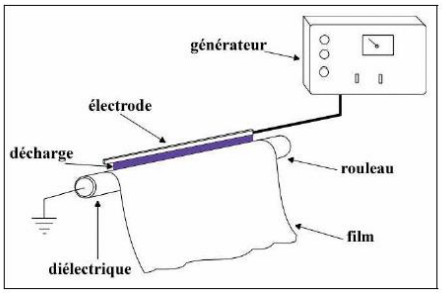


Figure I-7. Photographie et schéma de principe d'un traitement en ligne de film polymère (largeur 2 mètres) par procédé Corona

Les vitesses de défilement peuvent atteindre 800 m/min et ce procédé peut traiter une large variété de matériaux : polymère, verre, papier, tissus… Cependant la distance entre le matériau à traiter et l'électrode haute tension doit être constance ce qui limite l'utilisation à des substrats 1 ou 2D du type plaque, film ou fibre. Ce type de décharge n'est pas homogène sur tout la surface traitée et est générée dans l'air ce qui limite le domaine d'application.

I.2.1.2. Décharge homogène

A pression atmosphérique les décharges DBD avec un gap gazeux millimétrique sont généralement filamentaires, mais une décharge homogène peut toutefois être obtenue. Dans les années 1930, une étude dans l'air et dans l'hydrogène a révélé l'existence de décharge homogène de grand rayon [30]. En 1968 une décharge autre que filamentaire fut observée dans l'hélium [31]. Par la suite, Okazaki a montré qu'une décharge homogène pouvait être obtenue en hélium, nomma le régime « luminescent » [32], [33] et commença à étudier les applications possibles telles que le dépôt de couches minces et la formation d'ozone. C'est à partir des années 1990 que des travaux sur la physique des décharges furent réalisés dans l'azote puis dans l'air ainsi que dans l'argon [34], [35]. Les décharges homogènes sont également utilisées et étudiées pour le traitement de surface polymères et le dépôt de couches minces antireflet et passivantes [36]–[39].

Deux mécanismes de claquages peuvent mener à des décharges homogènes, un couplage d'avalanches électroniques ou un claquage de type Townsend.

1- Décharge homogène par couplage d'avalanche électroniques

Le développement simultané de plusieurs avalanches électroniques mène à une décharge homogène (**Figure I-8**). Si le champ électrique de charge d'espace de chaque avalanche limite radialement le gradient du champ et de ce fait augmente le rayon du streamer [40].

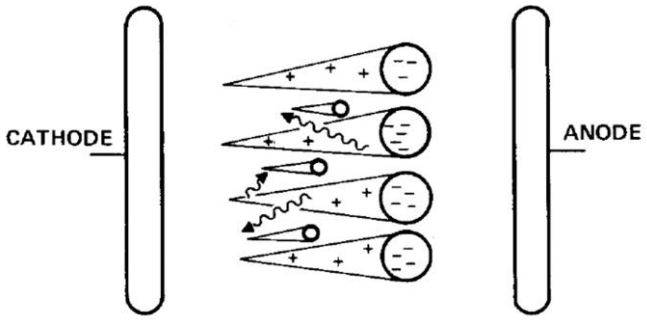


Figure I-8. Schémas de multiples avalanches électroniques primaires avant le développement du streamer [40]

Afin que les multiples avalanches électroniques se produisent, la densité initiale d'électrons doit être comprise entre 10^4 et 10^6 cm^{-3} en fonction de la distance inter-électrode et du gaz utilisé. Une pré-ionisation du gaz est donc indispensable en utilisant une source extérieure comme par exemple un laser ou une source de tension impulsionnelle avec un temps de l'ordre de la nanoseconde. Pré-ioniser un gaz pour une application de traitement de surface ou de dépôt de couche mince est difficilement envisageable.

2- Décharges homogènes par claquage de type Townsend

Le claquage de type Townsend se produit si l'émission d'électrons secondaire à la cathode (γ) joue un rôle fondamental dans l'auto-entretient de la décharge. La loi permettant l'obtention d'un claquage Townsend [40] (ce claquage peut également être appelé claquage Paschen) est donnée par l'équation (I-1).

$$Pd = \frac{1}{\alpha/P}\ln\left(1+\frac{1}{\gamma}\right) \qquad \textbf{(I-1)}$$

Où P est la pression, *d* est la distance inter-électrode, α est le coefficient d'ionisation en volume et γ est le coefficient d'émission d'électrons secondaires de la cathode. La décharge est auto-entretenue lorsqu'un électron primaire est remplacé par au moins un électron secondaire.

Pour obtenir un claquage du type Townsend le champ électrique doit être inférieur au champs de développement d'une avalanche de trop grande taille conduisant au streamer [41]. L'ionisation Penning peut être utilisée car elle permet la création d'électrons pour un champ électrique plus faible que celui nécessaire à l'ionisation directe. Le claquage de type Townsend est également facilité la pré-ionisation du gaz par l'effet mémoire. Etant donné que les DBD produisent une décharge à chaque alternance de l'excitation, l'utilisation de l'effet mémoire de la décharge précédente pour faciliter l'ionisation à l'alternance suivante est possible. Le piégeage des électrons et des ions dans la colonne positive ou l'accumulation d'états métastables si leur durée de vie est supérieure à la ½ période sont à l'origine de l'effet mémoire. Le piégeage des ions d'une décharge à l'autre permet, au changement de polarité, l'émission d'électrons secondaires à la cathode favorisant le claquage de type Townsend. Les métastables diffusant à la cathode peuvent également induire une émission d'électron secondaire. L'accumulation de métastables peut également permettre de faire de l'ionisation Penning avec les impuretés du gaz comme dans le cas de l'hélium. Dans le cas de l'argon, l'énergie de l'état métastable est trop faible pour ioniser les impuretés, un mélange Penning doit être utilisé comme par exemple argon-acétone ou argon-ammoniac.

Deux types de décharges homogènes résultent d'un claquage Townsend : la décharge Townsend et la décharge luminescente. Suite au claquage, si le courant de décharge maximum reste faible, la densité d'ion reste faible et la charge d'espace positive dans le volume gazeux ne déforme pas le champ géométrique E/d le régime obtenu est une décharge Townsend. Dans une décharge de Townsend le champ électrique est uniforme dans tout l'espace gazeux, la densité ionique est toujours plus élevée que la densité électronique donc la formation d'un plasma n'a pas lieu. Ce régime est principalement observé dans l'azote et dans l'air. La **Figure** I-9 présente un oscillogramme courant-tensions et une photographie d'une décharge Townsend dans l'azote.

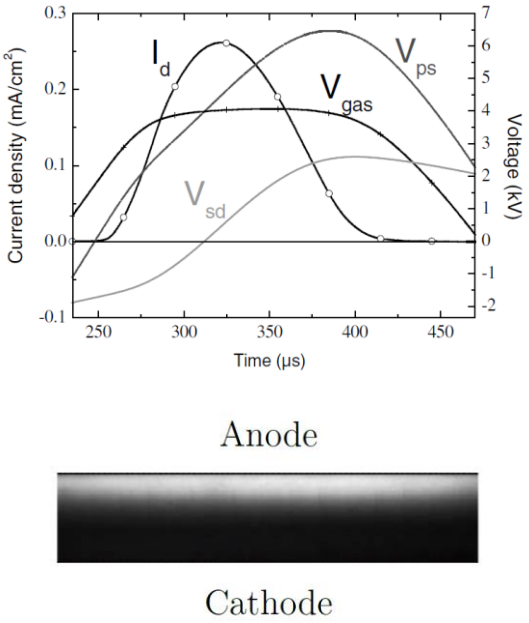


Figure I-9. Evolution du courant-tensions et photographie (exposition 10 ns durant toute la montée du courant de décharge) d'une décharge Townsend dans l'azote avec une distance inter-diélectrique de 1 mm [42]

Etant donné qu'en décharge Townsend la formation d'un plasma n'a pas lieu, le piégeage des ions ne se fait pas, ce n'est donc pas eux qui sont à l'origine de l'émission lumineuse à la cathode. Les métastables d'azote n'ont pas assez d'énergie pour ioniser le gaz mais comme ils sont créés à l'anode, ils peuvent diffuser jusqu'à elle et entrer en collision avec le diélectrique induisant l'émission d'électrons secondaires qui deviendront par la suite des électrons germes pour les avalanches.

Si le courant maximum atteint des valeurs plus élevée que précédemment, le gaz à un taux d'ionisation plus haut, le champ de charge d'espace positive devient suffisamment important pour modifier la répartition du champ géométrique, une chute cathodique se forme. Le régime luminescent est atteint, il est principalement observé dans l'hélium, l'argon et les mélanges Penning. Ce régime est appelé luminescent par analogie avec les décharges continues à basse pression car il possède une distribution lumineuse semblable avec une lueur négative proche de la cathode et une large colonne positive proche de l'anode. La **Figure I-10** présente un oscillogramme courant-tensions et une photographie d'une décharge luminescente dans l'hélium.

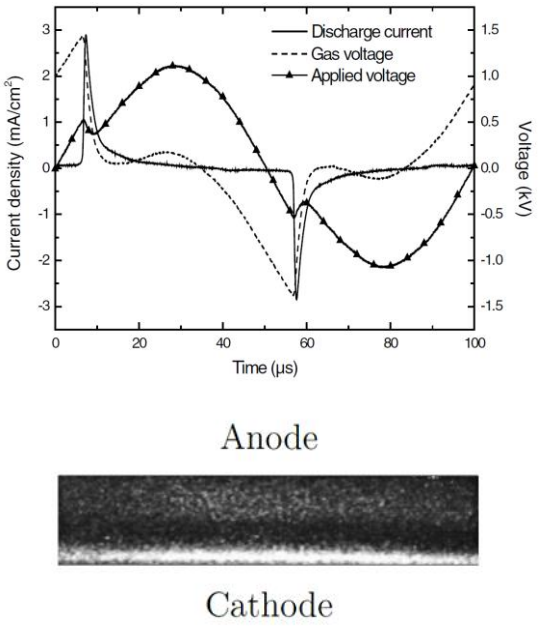


Figure I-10. Evolution du courant-tensions et photographie (exposition 10 ns durant toute la montée du courant de décharge) d'une décharge luminescente dans l'hélium avec une distance inter-diélectrique de 5 mm [42]

La décharge luminescente présente un pic de courant élevé sur un temps court (quelques µs). Le maximum de courant est atteint au moment où la tension gaz est égale à la tension appliquée ou quand la tension aux bornes du diélectrique est nulle, la chute de la tension gaz est causée par l'accumulation de charge à la surface sur diélectrique ce qui entraine l'extinction de la décharge et évite donc le passage à l'arc. Les électrons restés à la surface du diélectrique permettent d'augmenter l'émission secondaire lors de l'allumage de la décharge suivante ce qui facilite l'amorçage et ainsi l'obtention d'une décharge homogène. L'émission secondaire est causée par les ions piégés dans la colonne positive qui lors du changement de polarité dérivent vers la cathode, la bombardent et permettent l'extraction des électrons.

Les principales caractéristiques des décharges Townsend et luminescente sont regroupées en **Tableau I-2**.

Tableau I-2. Caractéristiques des décharges Townsend et luminescente

	Décharge **TOWNSEND**	Décharge **LUMINESCENTE**
Durée d'allumage	Dizaine de µs	Quelques µs
Densité électronique maximale (cm^{-3})	10^8	10^{11}
Densité ionique maximale (cm^{-3})	10^{10}	10^{10}
Densité de métastable maximale (cm^{-3})	10^{13}	10^{11}
Gaz	Azote, air	He, Ar et mélange Penning
Fréquences d'excitation	< 10 kHz	> 1 kHz
Densité de courant (mA/cm^2)	0,1 à 10	10 à 100
Puissances (W/cm^3)	~ 1	< 1

I.2.2. Physique des décharges radio fréquence

Historiquement les premières décharges radio fréquence (RF) étudiées à la pression atmosphérique étaient en configuration jet plasma [43], [44] à 13,56 MHz. Par la suite les décharges capacitives homogènes furent étudiées aussi bien expérimentalement que numériquement et il a était mis en avant que l'ajout d'un diélectrique permet d'homogénéiser la décharge sur une plus grande surface notamment à forte puissance [45]–[47].

Augmenter la fréquence d'excitation du kilohertz au mégahertz permet de fortement accroître la puissance de la décharge, de ce fait augmenter la décomposition des précurseurs et donc d'augmenter la vitesse de dépôt [25], [48]. Contrairement au DBD usuelle (avec une fréquence inférieure à 100 kHz) qui fournissent une seule décharge par ½ alternance, une fois le claquage réalisé les décharges RF restent allumée en permanence et la tension de maintien est deux fois plus faible que celle nécessaire à l'amorçage. L'étude menée par Bazinette *et al* sur l'élaboration de couches minces d'oxyde de silicium met en avant l'importance d'une modulation de la fréquence RF. La modulation permet de contrôler la vitesse de décomposition des précurseurs et éviter la formation de poudre, permet l'homogénéisation du dépôt et l'obtention une couche mince dense [49]. La valeur de tension de claquage des décharges RF est un tiers plus basse que celle des DBD-BF [50], ce qui rend le système facilement exploitable. Lorsque la fréquence RF dépasse les 10 MHz, une boite d'accord est nécessaire pour accorder l'impédance entre l'alimentation électrique et le réacteur plasma, généralement l'impédance de

la boite d'accord est de 50 Ω. Contrairement au régime basse fréquence, en décharge RF la mobilité des ions est trop faible pour leur permettre de suivre les oscillations du champ électrique à l'échelle du MHz. Les ions sont donc piégés dans le gap et c'est le déplacement des électrons qui modifie la répartition du champ électrique. Comme le présente le schéma en **Figure I-11**, il est ainsi possible de séparer le plasma dans le volume où le champ électrique est quasi nul des gaines situées entre le volume plasma et la paroi où le champ électrique est appliqué.

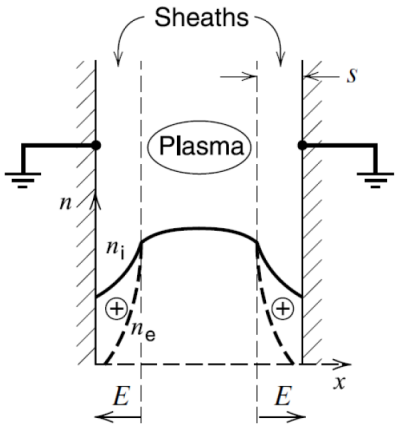


Figure I-11. Répartition des densités électronique et ionique ainsi que celle du champ électrique d'une décharge RF [51]

Les ions étant piégés en volume seul les électrons sont initialement perdus à la paroi, le plasma étant un milieu à comportement collectif un potentiel électrique plus élevé en volume vient s'opposer à la perte des électrons à la paroi et assurer la continuité du courant. Une zone de charge d'espace entre le volume et la paroi se forme et le champ électrique dans la gaine entraine les ions à la paroi pour maintenir la continuité du courant. Les électrons traversent la barrière de potentiel des gaines que lors du changement de polarité. Dans la gaine la densité d'ion est nettement plus importante que celle des électrons et l'énergie des ions peut atteindre la centaine d'électronvolt à basse pression ce qui rend le système intéressant pour la gravure. A la pression atmosphériques les ions possèdent considérablement moins d'énergie (< 1eV)

Les mécanismes d'ionisations en RF diffèrent de ceux des BDB-BF. Des résultats de simulations numériques ont montré qu'il est possible d'amorcer une décharge RF sans émission d'électron secondaire ce qui n'est pas envisageable à basse fréquence. Ces études ont également permis de mettre en avant le fait que la physique des décharges RF à la pression atmosphérique est similaire à celle de basse pression [47], [52].

Dans un plasma RF, la puissance injectée peut-être est dissipée suivant différents mécanismes en fonction des particules, de la tension appliquée et du type de régime (α ou γ) [53]. Les électrons peuvent être « chauffés » de façon ohmique (collisions) en volume soit de façon stochastique (interaction gaine-électron). Les ions quant à eux sont accélérés dans la gaine en direction de la cathode. A basse pression et en régime α, le « chauffage » stochastique est dominant mais lorsque la tension augmente et que le régime γ est atteint, le « chauffage » ohmique dans la gaine devient important. A la pression atmosphérique, les libres parcours moyens sont faibles, le plasma est fortement collisionnel et le « chauffage » ohmique est dominant en volume [54].

A basse pression comme à pression atmosphérique, deux régimes (ou modes) de décharge sont observés : le mode alpha (α) et le mode gamma (γ) qui sont présentés en suivant.

I.2.2.1. Ionisation mode-α

Lorsque l'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée est proche de celle nécessaire au claquage, la décharge est en mode-α. Lorsque la tension appliquée est la tension minimale nécessaire au maintien de la décharge, le champ électrique en volume est faible et s'ajuste pour compenser uniquement les pertes à la paroi ce qui limite le « chauffage » des électrons. Si l'on s'éloigne de la tension de maintien, les électrons sont accélérés par les oscillations de la gaine et sont dirigés vers le volume, l'ionisation se produit en bordure de gaine. Le mécanisme de « chauffage » des électrons a pression atmosphérique a principalement été étudié dans l'hélium [55].

La **Figure I-12** présente les profils spatio-temporels de l'excitation de l'hélium sur une période d'une décharge RF à 13,56 MHz, pour une pression de 2 Torr et à pression atmosphérique (760 Torr).

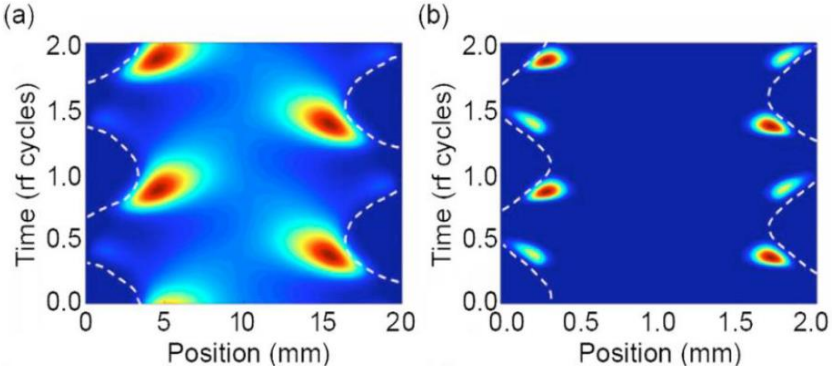


Figure I-12. Profils spatio-temporels de l'excitation de l'hélium sur une période d'une décharge RF à 13,56 MHz pour une décharge **a)** à 2 Torr et **b)** à pression atmosphérique (760 Torr) [55]

A la pression atmosphérique, le « chauffage » des électrons se produit majoritairement lors de l'expansion de la gaine mais il se produit également lors du retrait. Le « chauffage » par retrait est d'autant plus important que la pression est élevée. En effet le taux élevé de collisions limite la capacité des électrons à suive la contraction (ou le retrait) rapide de la gaine. Un champ électrique causé par une zone de charge d'espace négative se crée et accélère les électrons afin de leur permettre de suivre la contraction de la gaine. Il induit le « chauffage » lors de la contraction de gaine.

La **Figure I-13** mets en évidence le comportement optique d'une décharge RF en mode-α à 5 MHz dans de l'hélium ainsi qu'un oscillogramme typique du courant-tension. Le courant est la tension appliquée sont sinusoïdaux avec un déphasage de π/2 typique d'une décharge capacitive. L'émission lumineuse est majoritairement en volume. Ce type de comportement est similaire à une décharge RF dans l'argon [56].

a) b)

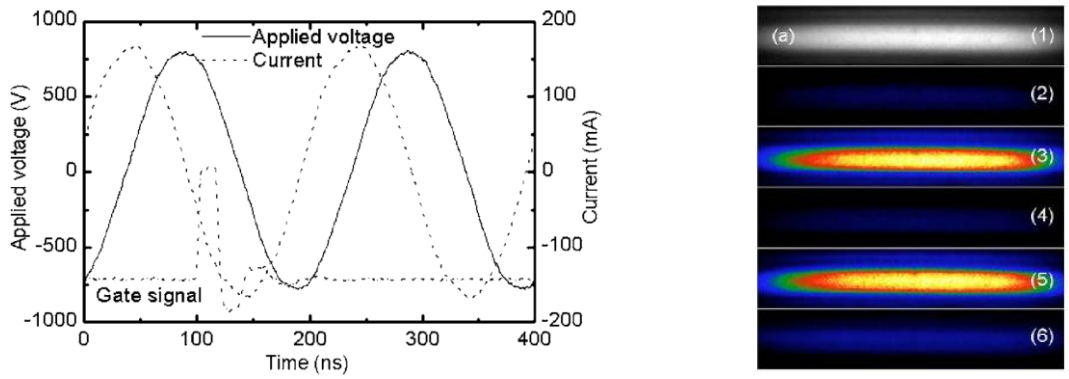


Figure I-13. Décharge RF à 5 MHz dans de l'hélium avec diélectrique et un gap de 2 mm. **a)** Variation du courant et de la tension appliquée et **b)** photographie avec un temps d'exposition de 1 ms pour l'image (1) et 10 ns pour les images (2) à (6). Les images (2) (3) (4) (5) et (6) sont respectivement prises à t = 0, T/4, 2T/4, 3T/4 and 4T/4 [57]

Typiquement, dans une décharge RF en mode-α, les densités électronique, ionique et de métastable sont de $10^{10\text{-}11}$ cm^{-3}, la densité de courant est de l'ordre de quelques centaines de mA/cm^2, la fréquence est supérieure à 1 MHz et la puissance est supérieure à $1W/cm^3$. Les gaz couramment utilisés sont l'argon et l'hélium. Les gaz moléculaires peuvent être utilisés mais conduisent à une forte élévation de la température.

I.2.2.2. Ionisation mode-γ

Pour des amplitudes de tensions supérieures à celle permettant l'obtention du mode-α, l'accélération des ions dans la gaine devient telle que l'émission d'électrons secondaires se produit et devient le mécanisme d'ionisation dominant. Le mode-γ est atteint et les électrons

ionisent dans la gaine. L'énergie des électrons devient majoritaire dans la gaine où le champ électrique est le plus intense, comme le présente la **Figure I-14** qui met en avant la puissance absorbée par les électrons dans différentes décharges RF en hélium pour : le mode-α, la transition entre le mode-α et le mode-γ et le mode-γ [55].

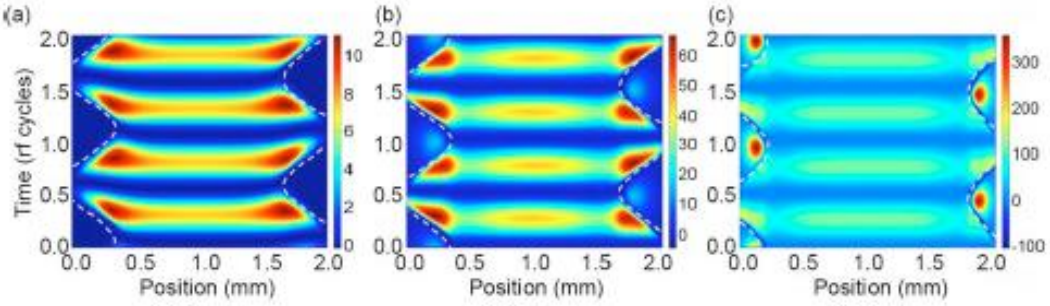


Figure I-14. Puissance absorbée par les électrons pour différents **modes (a)** mode-α **(b)** la transition entre le mode-α et le mode-γ et **(c)** mode-γ [55]

Comme précédemment, en mode-α la puissance est absorbée en bordure de gaine, durant l'expansion et durant la contraction. A la transition, la puissance commence à être absorbée dans la gaine mais la puissance maximale est toujours absorbée en bordure et finalement le mode-γ est atteint quand la puissance absorbée devient maximale dans la gaine. En mode-γ la gaine devient plus étroite.

Des études en hélium et en argon ont également permis de mettre en avant le mode-γ ainsi que l'effet des diélectriques sur l'homogénéité de la décharge par l'intermédiaire de photographies du plasma[56], [57].

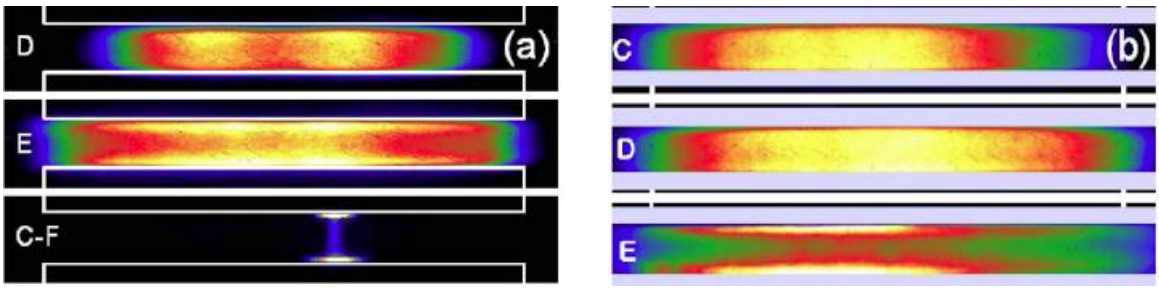


Figure I-15. Photographies d'une décharge RF à 13,56 MHz, les électrodes font 20 mm de diamètre pour un gap gazeux de 2mm dans de l'argon, **(a)** sans diélectrique, de D à C-F la tension appliquée augmente **(b)** avec diélectrique, de C à E la tension appliquée augmente [56]

La **Figure I-15a**(D-E) et **b**(C-D) présente une décharge en mode-α. Plus la tension appliquée augmente plus la puissance augmente et la décharge s'amplifie. La lumière maximale est émise depuis le volume, sans diélectrique l'émission proche paroi devient dominante. La présence du

diélectrique permet d'homogénéiser la décharge principalement au travers du gap. En mode-γ, **Figure I-15a**(C-F) et **b**(E), lumière maximale est émise proche paroi, dans la région de la gaine. La présence du diélectrique permet d'homogénéiser la décharge sur toute la surface et d'éviter la localisation.

I.2.3. DBD double fréquence et procédé de dépôt

Les procédés multifréquences ont été étudiés dans un premier temps à basse pression afin de contrôler indépendamment le « chauffage » des électrons et l'accélération des ions dans la gaine. En d'autres termes, séparer la génération du plasma et le flux d'ions à la surface [58]–[61]. A pression atmosphérique le taux de collision est élevé et les études sont principalement orientées sur les décharges double fréquence (DF) et leurs impacts sur la fonction de distribution en énergie des électrons, le contrôle de la densité électronique et le mode de décharge[62]–[66]. La majeure partie des études portent sur les radios fréquences mais quelques-unes combinent les basses et hautes fréquences [67]–[71]. Certaines études utilisent ces procédés double fréquence, ou une modulation, pour élaborer des couches minces ou des nano-composites [36], [72], [73].

I.2.3.1. Transition du mode-α au mode-γ

Des modélisations de décharges DBD dans l'argon et dans l'hélium utilisent deux radios fréquences (14 et 2 MHz) afin d'étudier la transition du mode-α au mode-γ [62], [65].

Dans l'étude menée par Zhang *et al* dans de l'argon avec un gap gazeux de 2 mm, la tension totale est égale à 1000V. C'est la somme de la tension haute fréquence, U_{hf}, (14 MHz) et de la tension BF, U_{lf}, (2 MHz). La **Figure I-16** présente l'évolution spatio-temporelle de l'ionisation par impact électronique en fonction de la tension BF appliquée durant une période de la basse fréquence [62].

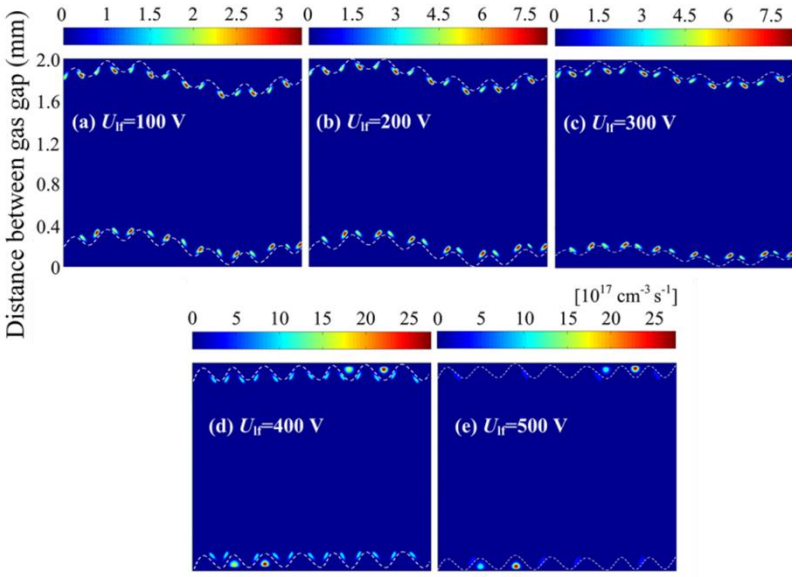


Figure I-16. Evolution spatio-temporelle sur une période basse fréquence de l'ionisation par impact électronique en fonction de la tension basse fréquence, dans une décharge DBD d'argon pour U_{total} = 1000 V = U_{hf} + U_{lf} [62]

Dans un premier temps plus la tension BF augmente plus l'amplitude de l'oscillation de la gaine induite par la BF diminue mais ne modifie pas le profil spatio-temporel de l'ionisation par impact électronique à l'échelle de la RF, **Figure I-16(a-e)**. La décharge est toujours en mode-α avec une ionisation qui se fait en bordure de gaine, lors de l'expansion et de la contraction à l'échelle de la haute fréquence. Si la tension BF continue d'augmenter, **Figure I-16(d)**, une ionisation additionnelle à lieu dans la gaine, le mode hybride α-γ est atteint. La décharge passe en mode-γ pour une tension plus élevée quand l'ionisation devient maximale dans la zone de gaine. Ce qui ne se passe qu'une fois par ½ période BF quand l'expansion de la gaine est maximale, **Figure I-16(e)**. Une étude similaire a été menée par Waskoenig *et al* dans de l'hélium avec les mêmes fréquences (14 MHz et 2 MHz) et le même gap de 2 mm mais sans diélectrique. Au travers de l'évolution de l'excitation de l'hélium par impact électronique en fonction de la puissance issue de la basse fréquence les deux modes (α et γ) ont été observés ainsi que le mode hybride α-γ.

I.2.3.2. Dépôt de couches minces par procédé double fréquence

Selon la littérature, il est possible d'appliquer deux fréquences simultanées sur une décharge DBD ou d'alterner la fréquence d'excitation de la DBD. Liu *et al* utilisent une configuration roll to roll à la pression atmosphérique pour le traitement de polymères, un couple de fréquences 200 kHz-13,56 MHz, un mélange gazeux Ar/O_2/N_2 et un précurseur d'hexamethyldisiloxane (HMDSO O[Si(CH_3)$_3$]$_2$). L'utilisation d'une fréquence RF permet d'homogénéiser la décharge

fonctionnant initialement à 200 kHz ainsi que d'augmenter la puissance injectée. Les images de surface prises par microscopie électronique à balayage des dépôts obtenus en fonction des conditions expérimentales sont présentées en **Figure I-17**.

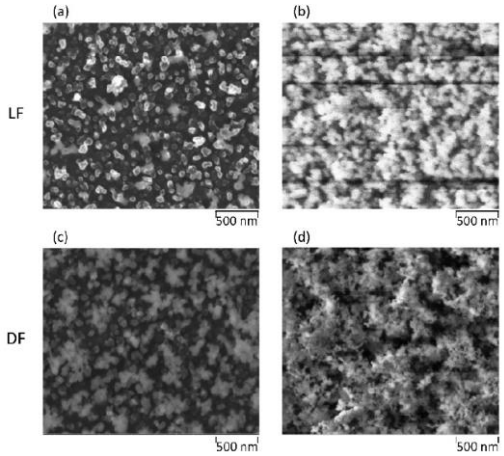


Figure I-17. Images de surface prises par microscopie électronique à balayage des films de « silica-like » déposés : **(a)** P_{BF} = 125 W, P_{RF} = 0 W, **(b)** P_{BF} = 200 W, P_{RF} = 0 W, **(c)** P_{BF} = 100 W, P_{RF} = 25 W and **(d)** P_{BF} = 100 W, P_{RF} = 100 W [73]

En simple fréquence, l'augmentation de la puissance basse fréquence (P_{BF}) entraine la génération de filaments. En rajoutant une tension RF, la densité de plasma en volume augmente, l'uniformité de la décharge est améliorée et la quantité de filaments diminue. La diminution des filaments limite les défauts et améliore la perméabilité des couches minces. L'augmentation de la puissance injectée améliore la microstructure des couches minces, diminue la quantité d'hydrocarbure et augmente l'oxydation. Les augmentations de la densité électronique et de la température du gaz permettent de casser plus efficacement les liaisons Si-CH_3. Plus la puissance RF augmente plus une morphologie du « type éponge » est visible sur les images de surface.

La double modulation est une autre façon d'utiliser deux fréquences alternativement. Cette méthode fait ses preuves pour contrôler la croissance d'un nano-composite constitué de nanoparticules (NPs) inclues dans une matrice. Les études menées sur un dispositif DBD du type plan-plan par Brunet *et al* ont démontré qu'une fréquence lente (1 kHz) est nécessaire pour contrôler les NPs et les déposer sur le substrat et que plus la fréquence est rapide plus la croissance de la matrice carbonée est élevée du fait de l'augmentation de la puissance de la décharge facilitant la décomposition du précurseur d'isopropanol (C_3H_8O).

Afin de concilier ces deux paramètres, le « frequency-shift keying » (FSK) a été utilisé. Le FSK est défini par quatre paramètres, la fréquence du FSK (($f_{FSK} = 1/T_{FSK}$) qu'il faut ajuster en fonction du temps de résidence du gaz, la fréquence haute (f_{H}) et la fréquence basse (f_B) associée respectivement à chacun des états binaires (0 et 1) ainsi que le rapport cyclique définit par T_{ON}/T_{FSK}. Un exemple de FSK utilisé ainsi que des photographies des différents dépôts obtenus en fonction du rapport cyclique par Brunet *et al* sont présentés en **Figure I-18**.

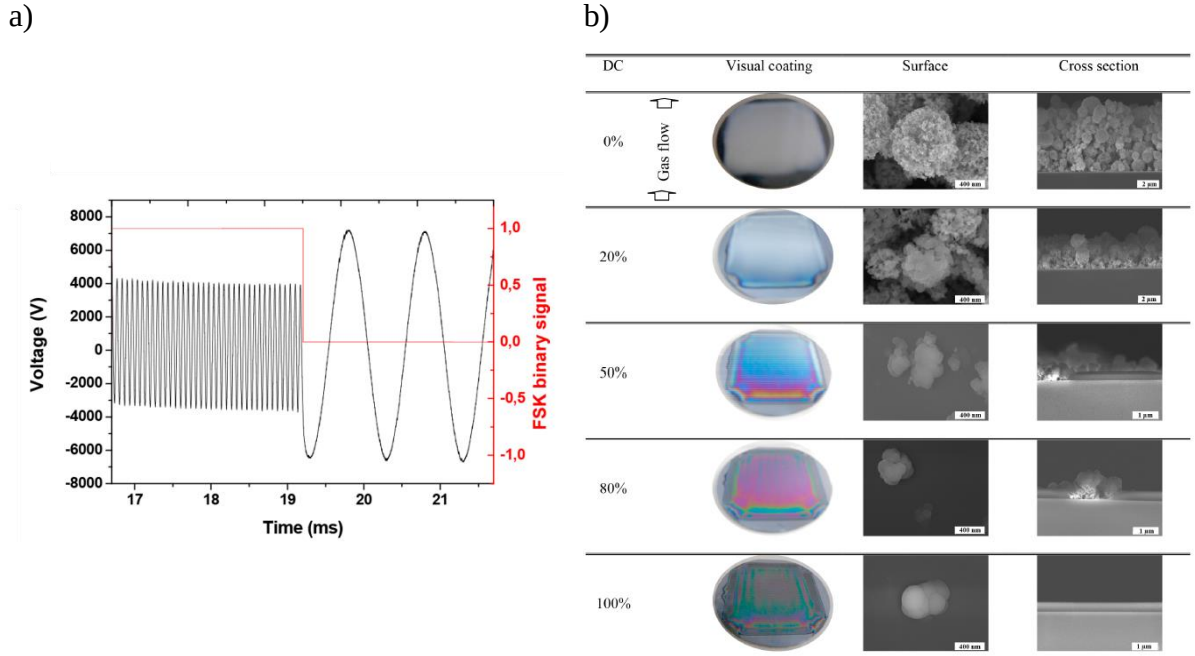


Figure I-18. a) Un cycle FSK appliqué sur les électrodes avec 200 Hz comme fréquence FSK, 15 kHz comme fréquence haute, 1 kHz comme fréquence basse et un rapport cyclique de 50 % **b)** photographies des différents dépôts obtenus en fonction du rapport cyclique [72]

La modulation FSK a permis de réaliser des nano-composites à partir de nanoparticules de TiO_2 en suspension dans de l'isopropanol. Les dépôts obtenus présentent une bonne homogénéité malgré le caractère filamentaire de la décharge. Le FSK contrôle indépendamment la quantité de nanoparticules dans le dépôt ainsi que le taux de croissance de la matrice. Plus le rapport cyclique est élevé, plus la haute fréquence est appliquée, moins de nanoparticules se retrouvent dans le dépôt et inversement. Cette étude nous sert de basse concernant l'utilisation d'une basse fréquence à 1 kHz pour le contrôle des NPs en vue de les déposer une fois qu'elles seront mises en vol dans notre DBD double fréquence RF-BF.

I.3. Objectifs et démarche scientifique

Cette thèse en cotutelle entre la France et le Canada a pour objectif de développer une méthode innovante d'élaboration de couches minces nano-composites de ZnO:V, basée sur la mise en vol et le dépôt de nanoparticules de ZnO :V par des décharges à barrière diélectrique double fréquence. Cette méthode de dépôt vise à réduire le cout de production par l'utilisation de NPs synthétisées par sol gel et de DBDs dans une configuration permettant le dépôt en continu à pression atmosphérique. Pour être compatible avec le traitement de grandes surface, les DBD sont générées dans une configuration plan/plan. L'approche scientifique est basée sur deux avancées récentes : (i) l'obtention d'OTC de qualité par pulvérisation plasma à basse pression de cible de nanoparticules de ZnO :V synthétisées à bas coût et de façon maitrisée par sol-gel (ii) l'obtention de DBD homogènes double fréquences RF-BF qui offrent à priori la possibilité de générer de fortes densité d'ions dans une décharge homogène à la pression atmosphérique et de contrôler le transport des ions vers la surface.

L'approche suivie pour déterminer la faisabilité du procédé comprends trois étapes :

(i) Définir les propriétés des OTC obtenus à partir de nanoparticules de ZnO :V synthétisées par la méthode sol-gel. En effet, le vanadium a été peu utilisé comme dopant du ZnO et généralement les méthodes physiques réalisent le ZnO à partir de cibles céramiques industrielles ou de cibles métalliques dans une atmosphère d'oxygène. Pour répondre à ce premier objectif, l'étude porte sur les dépôts du ZnO:V par ablation laser qui assure une excellente maitrise des couches minces et ainsi l'obtention de bonnes propriétés structurales, optiques et électriques répondant aux critères d'un OTC. Ces dépôts sont réalisés avec le système d'ablation laser IPEX du laboratoire de micro et nano fabrication de l'INRS-EMT. La démarche a consisté à comparer les dépôts faits à partir de cibles de NPs de ZnO :V (1%) synthétisées par la méthode par sol-gel, de Zn(métallique), Zn :V(1%at.) et Zn :V(3%at.) issues du commerce. Outre la cible, les paramètres de dépôt sont la température du substrat et la pression d'oxygène dans la chambre d'ablation. Des substrats cristallins (Silicium <100> et saphir plan C (α-Al_2O_3 orienté <001>)) et amorphes (SiO_2) sont utilisés afin de permettre une large gamme de caractérisation. La caractérisation structurale est effectuée par diffractométrie de rayons X (XRD) et la composition chimique des couches est déterminée par spectroscopie de photoélectrons induits par rayon X (XPS). L'épaisseur des couches minces est mesurée par microscopie électronique à balayage (SEM). Des images de surface ainsi que la rugosité des couches minces sont obtenues à partir du microscope à force atomique (AFM). Les mesures de résistivité électrique sont faites par la méthode des quatre pointes et la transmission (de 250 nm à 2500 nm) est effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre Agilent Cary 7000. Cette étude des

dépôts par ablation laser de couches minces de ZnO :V a pour objectif de bien comprendre le lien entre leur microstructure et leurs propriétés électriques et optiques.

(ii) Optimiser la source plasma c'est-à-dire la DBD pour accroître le flux et l'énergie des ions à la cathode. A pression atmosphérique, les gaines sont collisionnelles ce qui limite l'énergie des ions à la cathode à des valeurs de l'ordre de dixième d'électronvolt qui font que la communauté scientifique n'a jamais envisagé de pulvériser une cathode par DBD. Pourtant tout expérimentateur sait qu'une micro-décharge peut éroder les électrodes. Les effets thermiques sont certainement importants, mais les effets des ions pourraient intervenir. Comme nous cherchons une solution pour déposer des couches minces denses et de qualité, nous envisageons des décharges homogènes qui conduisent à des densités d'énergie beaucoup plus faible que les micro-décharges. La prise de risque est donc forte et le défi de cette thèse est de trouver une solution pour mettre en vol des NPs dans une configuration compatible avec le dépôt de couches minces contrôlées. L'approche est basée sur l'étude et l'optimisation de la DBD RF-BF plan/plan obtenue par application simultanée d'une tension RF (5 MHz) sur une des électrodes et d'une tension BF (50 kHz) sur l'autre électrode. Les deux tensions sont synchronisées et reliées à la même masse. Les valeurs de fréquences sont définies par les moyens expérimentaux disponibles. La première étape est de bien comprendre la physique de cette décharge afin de pouvoir optimiser le flux et l'énergie des ions à la cathode. Pour atteindre cet objectif, l'effet des paramètres et en particulier de l'amplitude des tensions RF et BF ont été étudiés à PROMES-CNRS en couplant l'expérimental (Spectroscopie d'émission optique, photomultiplicateur, imagerie rapide et mesures électriques) et la modélisation (simulation fluide 1D avec un code développé par G. Hagelaar du LAPLACE à Toulouse, France).

(iii) Montrer la mise en vol des NPs et leur dépôt sur le substrat, ce qui suppose de concevoir une configuration de réacteur adaptée qui utilise le fait que le gaz puisse passer successivement dans deux zones plasma ayant des caractéristiques différentes puisqu'une DBD plan/plan adaptée pour mettre en vol des nanoparticules d'une cible ne peut pas être adaptée pour déposer des nanoparticules sur un substrat. Comme pour la PLD, une cible de nanoparticules de ZnO:V(1%at.) synthétisées par la méthode sol-gel est utilisée. Deux configurations ont été réalisées au laboratoire CNRS-PROMES. La première configuration, permet de révéler la présence de nanoparticules extraites de la cible par le bombardement ionique généré par une DBD RF-BF en récoltant les poudres sur des grilles TEM disposées dans le flux de gaz en aval de la décharge. Dans la seconde configuration, les grilles TEM sont remplacées par un substrat de silicium placé dans une seconde zone de DBD. Cette deuxième DBD est aussi double fréquence.

Une fréquence sert à générer un plasma qui charge les NPs et la deuxième est assez basse pour les transporter vers le substrat par effet électrostatique. Suite aux travaux de Brunet *et al*, cette deuxième fréquence est de 1 kHz. Etant donné que dans le réacteur utilisé l'électrode support de la cible et support du substrat est la même, la première fréquence est 50 kHz. Cette thèse est la première sur ce sujet, la première aussi qui associe deux zones plasma différentes, et l'objectif est de montrer la faisabilité et non d'optimiser les dépôts.

CHAPITRE II

COUCHE MINCE D'OXYDE TRANSPARENT CONDUCTEUR DE ZnO PAR PLD A PARTIR D'UNE CIBLE DE NANOPARTICULES

II.1. Présentation de l'article

Depuis quelques années un fort engouement a vu le jour pour remplacer l'oxyde d'indium dopé étain dans le domaine des oxydes transparents conducteurs (OTC). De nombreuses études se sont portées sur l'oxyde de zinc (ZnO) comme substituant et de nombreux dopages ont été réalisés afin d'améliorer la conductivité électrique de ce dernier. A ce jour, le dopage de l'oxyde de zinc à l'aluminium semble être le plus efficace. Néanmoins, certaines études ont mis en avant une stabilité électrique limitée dans le temps qu'un co-dopage au vanadium permettrait d'éviter. Les couches minces d'oxyde de zinc dopé vanadium (VZO) ont v principalement été réalisées par pulvérisation cathodique assistée par magnétron. Les études mettent en avant l'importance de la qualité cristalline de la couche mince et la comparaison de plusieurs méthodes de dépôt ont placé l'ablation par laser pulsé comme une des techniques la plus adéquate pour l'obtention d'une bonne cristallinité et de propriétés optoélectroniques intéressantes. La présente étude compare les couches minces d'OTC d'oxyde de zinc dopé vanadium élaborées par ablation par laser pulsé à partir d'une cible de nanoparticules (synthétisées par la méthode sol-gel) et à partir de cibles métalliques commerciales. Son objectif est de définir les propriétés des couches de ZnO :V qu'il est possible d'obtenir à partir de NPs. Différents paramètres d'élaboration tel que la quantité de vanadium, la pression d'oxygène dans l'enceinte et la température du substrat ont été modifiés afin d'optimiser les propriétés structurales, électriques et optiques des couches minces. La suite du chapitre est consacrée à l'article intitulé « *Transparent and conductive pulse laser deposited vanadium doped zinc oxide thin film* » *. L'élaboration des couches minces ainsi que les caractérisations ont été réalisées au laboratoire INRS-EMT de Varennes au Canada. Les mesures de transmission UV-Vis-PIR des couches minces a été réalisée au département de Génie Physique à Polytechnique Montréal, Canada. Afin d'éviter les redondances, les références de l'articles sont incluses dans la liste complète de références située en fin de thèse.

Publication : R. Magnan, F. Massines and M. Chaker, 2020, journal, en préparation avant soumission.

II.2. Transparent and conductive vanadium doped zinc oxide thin films by pulsed laser deposition from different targets

Romain MAGNAN[1,2], Mourad NOUIRI[3], Ahmed BENSEKHRIA[2], Françoise MASSINES[1] and Mohamed CHAKER[2]*

[1]Laboratoire Procédés Matériaux et Energie Solaire, PROMES CNRS, UPR 8521, Rambla de la thermodynamique, 66100 Perpignan, France

[2]Institut National de la Recherche Scientifique, 1650 boulevard Lionel Boulet J3X1S2 Varennes, Canada

3 Laboratoire de Physique des Matériaux et des Nanomatériaux Appliquée à l'Environnement, Faculté des Sciences de Gabes, Cité Erriadh, Zrig Gabes, Tunisia

* Corresponding author: chaker@emt.inrs.ca

Abstract

This work reports on vanadium doped zinc oxide transparent and conductive thin films elaborated by pulsed laser deposition from Zn, Zn:V(1 and 3at.%) metallic targets and target made from ZnO:V(1at.%) nano-particles synthetized with sol-gel method. The structural, electrical and optical properties of vanadium doped zinc oxide thin films (V concentration from 0 to 3 at.%) grown on fused quartz and silicon substrates were investigated. The films were elaborated for a substrate temperature varying from 20 °C to 600 °C and a O_2 pressure varying from 0 to 20 mTorr. XRD analysis shows the formation of hexagonal wurzite structure with a (002) preferential orientation. The electrical resistivity decreases with vanadium concentration and reached a minimum of 4×10^{-4} Ω.cm. A high optical transmission is obtained over a large range of wavelength, the maximum values reached at 250 nm and 2500 nm are 40% and 85% respectively. The optical energy gap changed from 3.2 to 3.66 eV as vanadium concentration increases from 0 to 3 at.%. For the same 1at.% vanadium concentration, the lower resistivity is obtained at room temperature for the nano-particles target and at 250°C for the metallic target with values of 4×10^{-3} Ω.cm and 5×10^{-4} Ω.cm respectively. The thin film made from the nano-particles target at room temperature leads to a quasi-amorphous coating with a very high transmission in the whole range of wavelength (40% at 250 nm, 90% in the visible and 80% at 2500 nm) showing the interest of this low cost target.

Keywords: Pulsed laser deposition (PLD), thin films, nanoparticles, transparent conducting oxide (TCO)

II.2.1. Introduction

Nowadays zinc oxide can be considered as one of the most promising material, since it covers many application areas. Firstly, it is used as a transparent conductive oxides (TCO) for optoelectronic devices such as solar cell, liquid crystal display and light emitting diodes, owing to its physico-chemical properties, especially a high optical transparency and a good electrical conductivity. ZnO has a wide direct band gap of about 3.37 eV with a large excitation bending energy[74] a good thermal and mechanical stability allowing good performance of ZnO-based heterostructures. Also, as an abundant material, nontoxic, chemically stable and simply synthesized, ZnO replaces indium tin oxides as window layer in optoelectronic devices. In addition, it was reported by many works that ZnO thin layer can acts as a double role as an anti-reflecting layer and the n-layer in solar cells such as the ZnO/p-Si -based solar cell heterostructures[75]. The potentiality of zinc oxide has been widening thanks to a large possible doping elements, which introduce some specific properties. Aluminum and indium are largely used to enhance the electrical conductivity of ZnO thin layer[76]. Li doping of ZnO ensures the enhancement of the photoluminescence spectra[77]. Transition metals were introduced for ferromagnetism properties: Mn[78], Co[79], V[80]and Ni[81]. Also, Ca[82], Ce[83] and Ga[84] doping can improve the photocatalytic performance of ZnO[83].

The main difference between different works consists in the experimental protocol used to prepare ZnO thin films. We can notice for example electro-spray, spin coating, atomic layer deposition (ALD), radio frequency magnetron sputtering or pulsed laser deposition (PLD) [8], [10], [19], [85]–[87]. Among the used technique, a promising protocol reported by Ben ayadi et *al.*[88] consists in the coupling of the solgel route and the RF-sputtering technique. Firstly, the desired nanoparticles (NPs) were synthesized via solgel route. Then the NPs were used to prepare the target source to the sputtering process. This protocol ensures high chemical and structural properties of ZnO films. The potentiality of the reported protocol is mainly manifested when we have to prepare thin doped zinc oxides. In fact, in a conventional route we have to mix intrinsic ZnO powder with the doping element in the desired stoichiometry, which cannot guarantee a uniform doping profile in the obtained films. All works related to solgel - sputtering coupling proves the good uniformity of the doping profile in ZnO films with different investigated elements such as: (Al,Co) co-doped ZnO[89], In-doped ZnO[90] and Ga-doped ZnO[76]. As an emergent alternative protocol, many works have reported the use of PLD technique to prepare doped ZnO thin films by using a home-made source target. But reported work reveals a complex protocol. For example, Yamaguchi et al.[91] reported the necessity to introduce a voltage bias in PLD protocol to enhance the crystallographic properties of ZnO

films. For V-doped ZnO, the targets used can be Zn metal with V stripes sticking on the surface or ZnO and V_2O_5 powders mixed and sintered, ceramic ZnO with V chips or V doped ZnO nanoparticles (NPs) using sol-gel method [11]–[13], [92], [93].

Since the PLD ensures higher crystallographic properties and surface uniformity compared to the RF-sputtering we propose to investigate the properties of V-doped ZnO thin films prepared by PLD using nanoparticles synthesized by solgel route.

In this work we report a comprising study between VZO thin films obtained using commercial source target and a lab-made target using VZO NPs. Structural, optical and electrical results are discussed.

II.2.2. Experimental details

Four different targets were used. Three metallic one: Zn, Zn:V(1%) and Zn:V(3%) and a lab-made ZnO:V(1%) NPs target. VZO nanoparticles were synthesized using solgel route. As a standard protocol a 56 ml methanol solution containing 8 g of acetate dehydrate [$Zn(CH_3CCOO)_2$:$2H_2O$] was prepared. After rigorous magnetic stirring the adequate quantity of ammonium metavanadate was introduced as vanadium precursor. The quantity was adjusted by the [V]/[Zn] ratio. The obtained solution was introduced in the autoclave and dried in the supercritical condition of ethyl alcohol as suggested by El Mir protocol [94]. The source target is obtained by compacting the nanoparticles (10 metric ton) and annealing at 1000°C for 5h. VZO NPs are well crystallized with a hexagonal wurtzite structure. The average nanoparticle size is of about 25 nm with a prismatic shape. Detailed structural and morphological studies of VZO NPs for different doping ratio were previously reported [13].

The base pressure of the PLD chamber was~ 10^{-6} Torr. VZO films were grown on fused quartz substrates by PLD using a KrF laser (λ = 248 nm, repetition rate of 20 Hz). The commercial undoped and vanadium (1 and 3 at. %) doped zinc metal targets (KJ Lesker, 99.95 % pure) were ablated with a laser fluency of 4 J/cm². Since physico-chemistry properties of thin films are largely depending on the deposition rate, we have used a laser fluency of about 2 J/cm^2 for our lab-made target (performed using ZnO:V(1at.%) nanoparticles synthesized via solgel route). The target-to-substrate distance was set at 6.5 cm. The substrate and the target were continuously rotated in order to achieve good film homogeneity. The deposition time was fixed to achieve the thin film thickness of about 200 nm.

Parameters investigated other than the 4 targets are the oxygen pressure (P_{O2}) and the substrate temperature (Ts). A narrower range of oxygen pressure is considered for ZnO:V(1at.%) NPs

target than for metallic targets : 0, 5 and 10 mTorr for the NPs target and 1, 5, 10, 20 mTorr for the metallic one. In all the cases, the considered substrate temperatures are 20, 250, 400 and 600 °C.

The crystalline structure of the films was analyzed by grazing incidence X-ray diffraction (GIXRD, ω = 1°) and in Bragg-Brentano (θ-2θ) configuration using a PANalytical's X'Pert PRO Materials Research Diffractometer with Cu Kα radiation operated at 45 kV and 40 mA. Film thickness was determined by cross-section using a scanning electron microscopy (SEM, JOEL JSM-6300F) while surface morphology was imaged by atomic force microscopy using tapping mode (AFM, DI-EnviroScope, Veeco). A standard four-probe method was used to determine the resistivity. The optical transmittance of the film was measured with UV-Vis-NIR spectrophotometer (Agilent Cary 7000).

II.2.3. Results and discussion

II.2.3.1. Structural and morphological analysis

Figure II-1 presents typical XRD patterns of the undoped and doped ZnO thin layers grown at temperature of 250°C or higher for Bragg-Brentano and grazing incidence configurations. The pattern obtained in the θ-2θ configuration reveals that the experimental protocol enhances a preferential orientation of the growth process along the (002) axis of the wurtzite structure of ZnO, according to JCPDS Card No. 00-036-1451. This is an indication of a well columnar morphology of the films. The presence of sharp peaks in all XRD patterns indicates that all films present a high quality crystalline structure. The absence of extrinsic and intrinsic secondary phases in all obtained films, points out the purity of the films that are in the doping limit of ZnO with vanadium. The shift of the peak maximum corresponds to a tensile stress increasing with the vanadium concentration. This is in agreement with the literature. Wang *et al.*[92] reported the decrease of the compressive stress in VZO thin films with the rise of the vanadium doping ratio. This is explained by the lower ionic radius of V compared to Zn (V^{5+} → 0.059 nm and Zn^{2+} → 0.074 nm).

a) b)

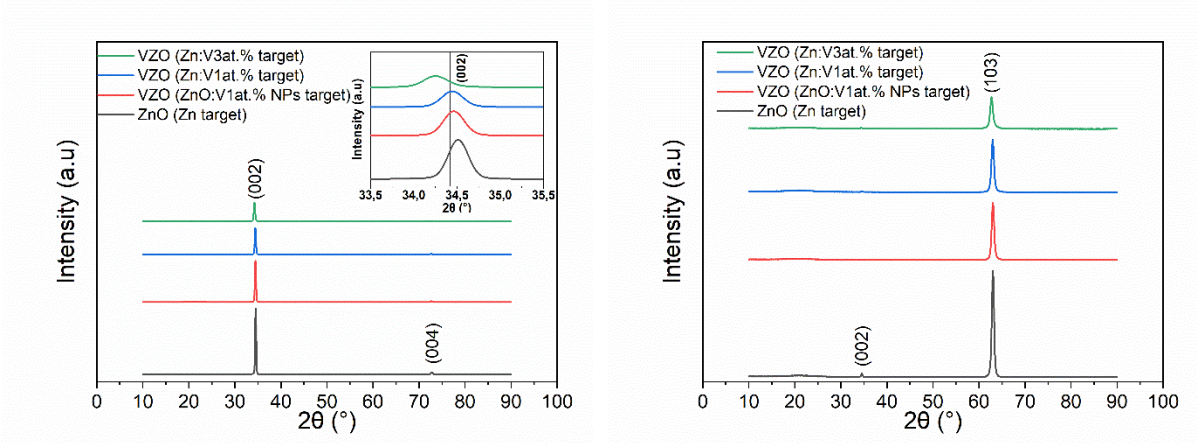


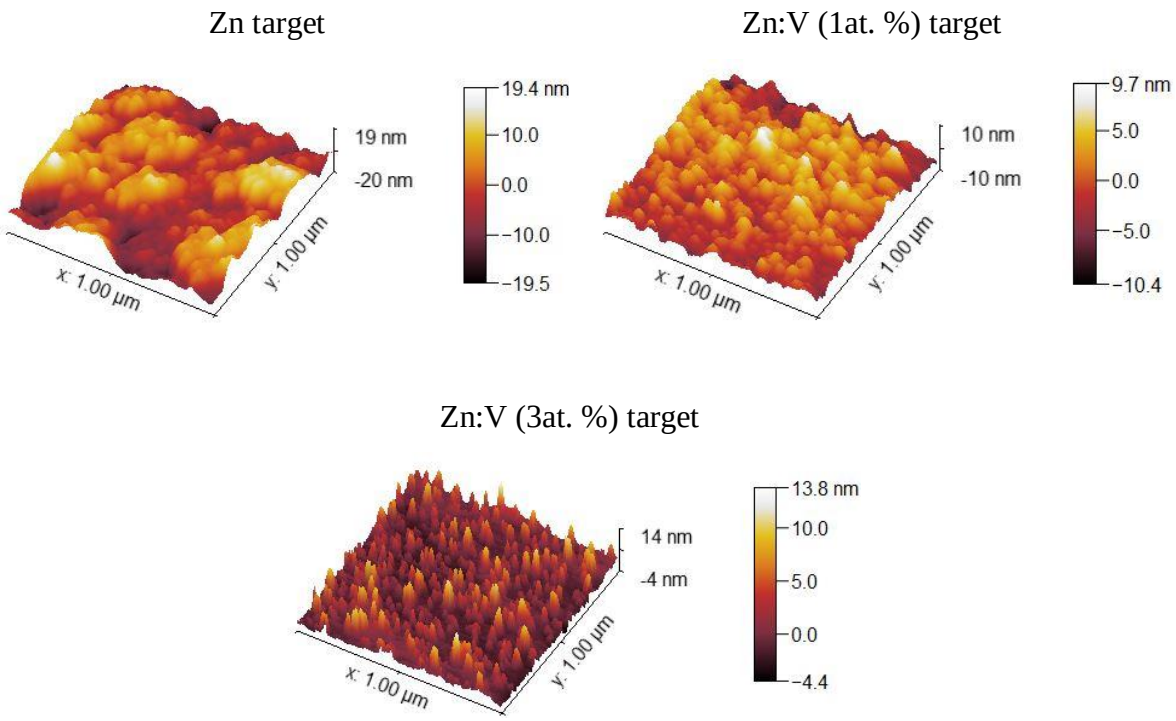
Figure II-1. Typical XRD patterns of ZnO thin films: **a)** θ-2θ and **b)** GI configuration

For the thin films from the metallic target, when both the dioxygen pressure (1 mTorr) and the substrate temperature (20 °C) are low, a quasi-amorphous structure is observed. This structure turn into well crystalline structure when T_S and/or P_{O2} increase. The grains size of the films, calculated using Scherrer's formula, increase from 12 to 31 nm for (002) plane and from 5 to 16 nm for (103) plane when P_{O2} increases from 1 to 20 mTorr and the substrate temperature increases from 20°C to 600 °C. The grains size decreases with the vanadium concentration as observed by [12], [95].

For the thin films from the NPs target, all the films have a well crystalline structure excepted for 10 mTorr/20 °C which leads to quasi-amorphous structure. The grain size of the films increases from 14 to 29 nm for (002) plane and from 6 to 14 nm for (103) plane when P_{O2} increases from 0 to 10 mTorr and the substrate temperature increases from 20°C to 600 °C.

The AFM surface morphology images of ZnO and VZO thin films are shown in **Figure II-2** for P_{O2} = 5 mTorr. Large, compact and closely connected grains with a uniform distribution are observed. **Figure II-2a** illustrates the effect of the vanadium increase for thin film made at 600 °C from metallic target. ZnO thin films obtained at a substrate temperature of about 600 °C and an O_2 pressure of about 5 mTorr, using conventional metallic target, presents a dense and smooth surface. A clear modification of the surface quality is observed when the doping level increases. For the metallic target the root mean square surface roughness (RMS) decrease from 10 to 3 nm when the vanadium concentration increases from 0 to 3%. **Figure II-2b** presents AFM images of thin film made from NPs target at different temperature. The thin film roughness increases from 14 to 22 nm for T_S from 20 to 600°C. For Ts=600°C and P_{O2}=5 mTorr and 1% of V, the roughness is larger for the NPs target than for the metallic one.

a)



b)

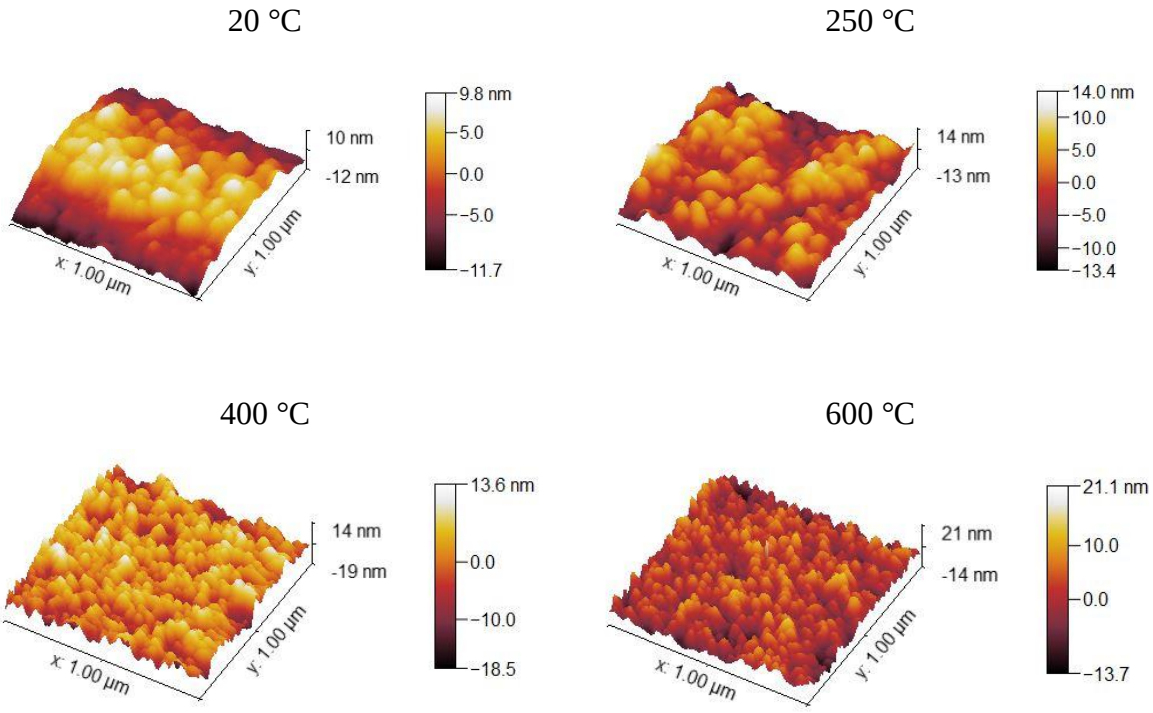


Figure II-2. AFM images of ZnO and VZO thin films **a)** growth at 600 °C and 5 mTorr from Zn, Zn:V(1 and 3 at.%) metallic targets and **b)** growth at 5 mTorr from ZnO:V(1 at.%) NPs target for T_s = 20, 250, 400 and 600°C

II.2.3.2. Electrical properties

As a transparent oxide conductor material, the electrical conductivity is a key parameter of ZnO thin films. The application of undoped and V-doped ZnO thin film in an operating device directly depends on this parameter.

Figure II-3 illustrates the electrical resistivity dependence on the temperature and O_2 pressure for each target. As reported in **Figure II-3a**, with Zn commercial target the films present resistivity values in the [10^{-2}, 10^{-1} Ω.cm] for substrate temperature equal to 20 and 250 °C. For higher substrate temperature the resistivity becomes highly dependent on the O_2 pressure. A dramatic increase to 10^3 Ω.cm is observed with the rise of P_{O2} from 10 to 20 mTorr. The use of doped target ensures the decrease of the electrical resistivity and avoid the dramatic increase of the resistivity value with the rise of the O_2 pressure, as reported for example for the 1% doping ratio (**Figure II-3b**). However, even for the 3% doping (**Figure II-3c)** the resistivity varies over 2 decades and the optimum is not easy to predict as the effect of P_{O2} largely depends on the target. The common tendency is a resistivity decrease when the substrate temperature increases up to 250 °C. The minimum of the resistivity of VZO thin films is obtain at 250 °C, for P_{O2}=5 mTorr. It is equal to 4 x 10^{-4} Ω.cm and 5x 10^{-4} Ω.cm respectively for 3 and 1% of vanadium.

The same variation with the temperature is observed for the NPs target but on a significantly lower range (**Figure II-3d**). This range is limited to 10^{-3} to 10^{-2} Ω.cm, except for the quasi amorphous thin film obtained at 20°C and 10 mTorr of O_2 that have a resistivity of 6 x 10^{-2} Ω.cm. The resistivity of VZO thin films made with the lab-made ZnO:V(1at.%) NPs target is less dependent on the PLD operating conditions compared with those made with the commercial target. By varying the oxygen pressure the film resistivity preserves the same magnitude order ranging from 10^{-3} to 10^{-2} Ω.cm depending on the substrate temperature. This result with NPs-target offers more potentiality to the PLD technique, since it guarantees a more selective control during ZnO thin films growth. The lower resistivity, 10^{-3} Ω.cm, is obtained for P_{O2} = 0 mTorr and T_S = 250 °C.

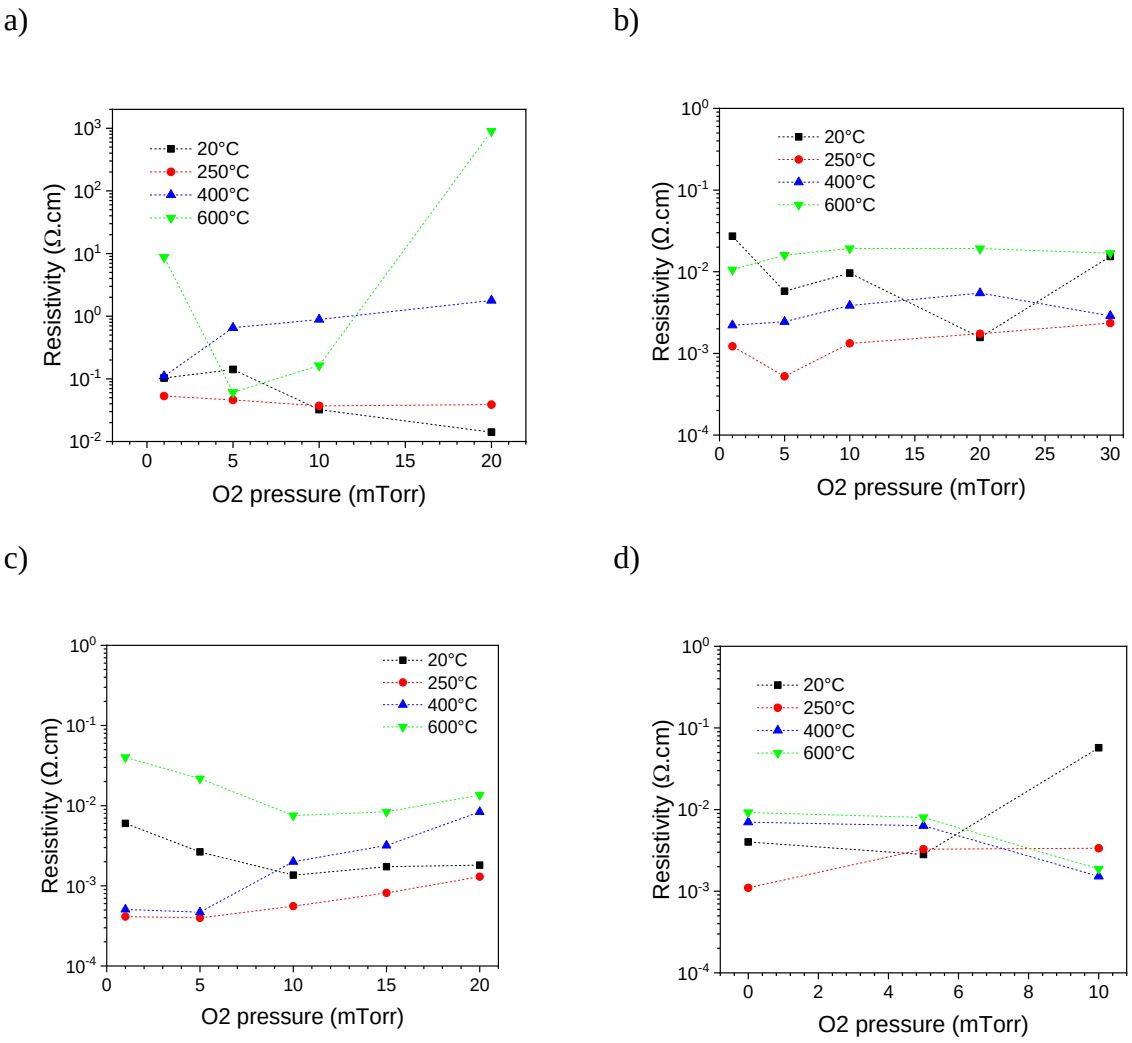


Figure II-3. Variation of the electrical resistivity of ZnO and VZO thin films as a function O2 pressure for Ts = 20, 250, 400 and 600 °C for **a)** Zn target **b)** Zn:V(1 at.%) target **c)** Zn:V(3 at.%) target and **d)** ZnO:V(1 at%) NPs target

For metallic targets, whatever P_{O2}, the resistivity decreases when the temperature increases from 250 to 600°C. The curves of the resistivity as a function of P_{O2} obtained for different T_s are more or less parallel. The effect of the pressure is low compare to the effect of the temperature. This is not true when the substrate temperature is 20°C probably because the thin film properties is limited by the low mobility at the surface. For the ZnO:V(1at.%) NPs target, the effect of the temperature is lower (1 decade compare to 2 decades) and the coupling between P_{O2} and T_s is higher. The electrical resistivity is modulated via a dual combination of the O_2 pressure and the substrate temperature. This could give the opportunity to limit the substrate temperature, for example for thin films on flexible substrate, by decreasing P_{O2}. This observation is illustrated by the **Figure II-4** which shows the minimum of the resistivity is at 400 °C for P_{O2}=10 mTorr and 250°C for P_{O2}=5 mTorr.

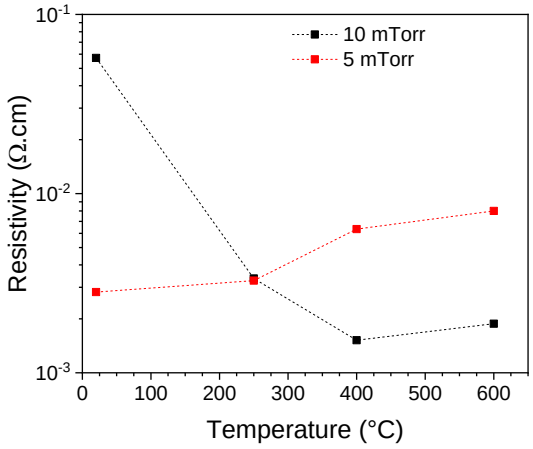


Figure II-4. Variation of the electrical resistivity of VZO thin films elaborated from ZnOV(1at%) target as a function of the substrate temperature for PO_2 = 5 and 10 mTorr

Figure II-5 allows to compare the effect of the temperature and the O_2 pressure effect on the resistivity for the four targets. **Figure II-5a** presents the temperature dependence of the electrical resistivity for the different targets at the O_2 pressure leading to the lower resistivity : 5 mTorr for the metallic targets and at 0 mTorr for the NPs target. As expected, the incorporation of vanadium ensures a net enhancement of the electrical conductivity whatever the target. This is due to the simultaneous contribution of the O^{2-} vacancies and Zn interstitial atoms and the doping element which is placed in a substitution in Zn sites. The variation of the resistivity of the VZO films is rather similar. A decrease between 20 and 250°C and then an increase probably related to the decrease of the grain size observed on AFM images (**Figure** II-2) which induces a higher trapping at the grain boundaries. It is interesting to notice that, for Ts=20°C, the lab-made ZnO:V(1at.%) target leads to conductivity as good as the Zn:V(at.3%) target and better than the Zn:V(1at.%) target. Conventional target was obtained by mixing Zn with the doping element which cannot guarantee the uniformity of the sputtered flux from the target to the substrate. Contrary, the lab-made target is constituted from ZnO:V(1at.%) NPs, which guarantees that all sputtered nanoparticles are themselves doped in the fixed doping ratio[96]. This also explained the lower dependence on the PLD parameters of the electrical resistivity of VZO thin film using NPs target even when the growth temperature was varied from 20 to 600 °C. This feature consists of a new achievement with PLD technique for zinc oxide thin layer.

Figure II-5b illustrates the weak dependency of the electrical resistivity of ZnO thin films on the O_2 pressure, for a substrate temperature of about 250 °C.

a) b)

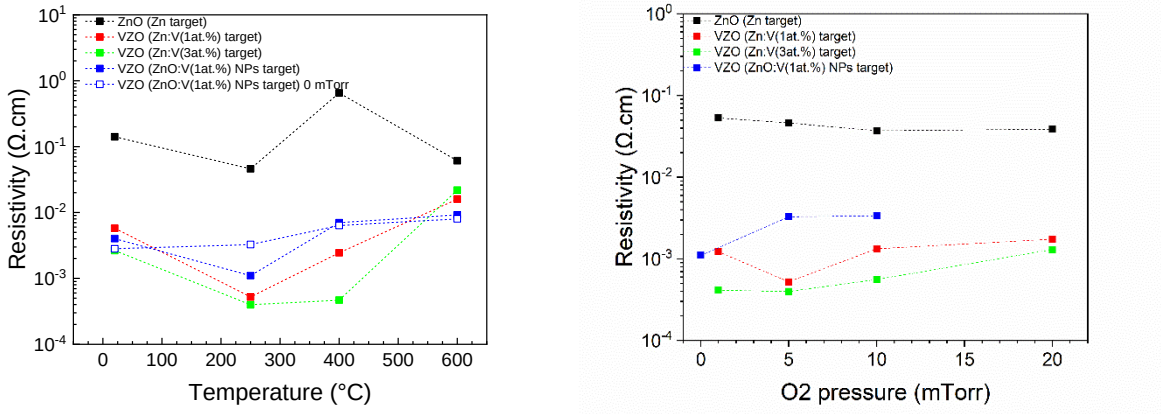


Figure II-5. Variation of the electrical resistivity of ZnO and VZO thin films as a function of **a)** substrate temperature for P_{O2} = 5 mTorr and **b)** P_{O2} for T_s = 250 °C

To conclude on the electrical characterization of the VZO thin films made with the 4 different targets, the lower resistivity, ρ=4 x 10^{-4} Ω.cm, is obtained with the Zn:V(at.3%) target for T_S= 250 °C and P_{O2} = 5 mTorr. The same conditions leads to ρ=5 x 10^{-4} Ω.cm with the Zn:V(1at.%) target. Oxygen is not necessary to get the resistivity minimum with the home made ZnO:V(at.1%) NPs target and it is ρ =1 x 10^{-3} Ω.cm.

II.2.3.3. Optical properties

Optical transmission is the other important property of a TCO. **Figure II-6a** illustrates the evolution of the transmission spectra with the doping ratio for conditions giving the lower electrical resistivity i.e. P_{O2} = 5 mTorr and T_s = 250 °C for metallic target. All graphs present interference fringes characteristic of the high surface quality of all the films. The maximal optical transmission ranges from 70 to 98 %. The film from the lab-made NPs target presents the higher transmission in the whole wavelength range and it is higher than 85% in the visible range. The NIR transmission varied from 20 % to 90 % depending on the vanadium concentration, the substrate temperature and the nature of the target. For the metallic target, the transmission in the NIR drastically decreases with the increase of the vanadium concentration, this behavior is explained by the increase of the free-carrier density leading to the increase of the absorption in the NIR [97][98]. For the 1% vanadium concentration, the NPs targets leads to a higher transmission that the metallic target.

Figure II-6b presents the effect of the oxygen pressure on the transmission spectra of the VZO films made from the Zn:V(3 at.%) target and at T_s = 250 °C. Higher is P_{O2} larger is the

transmission over the whole wavelength range. This is certainly related to a better crystallization. Conditions leading to the higher conductivity (P_{O2}=5 mTorr) are far to be the best one according to the transmission.

a) b)

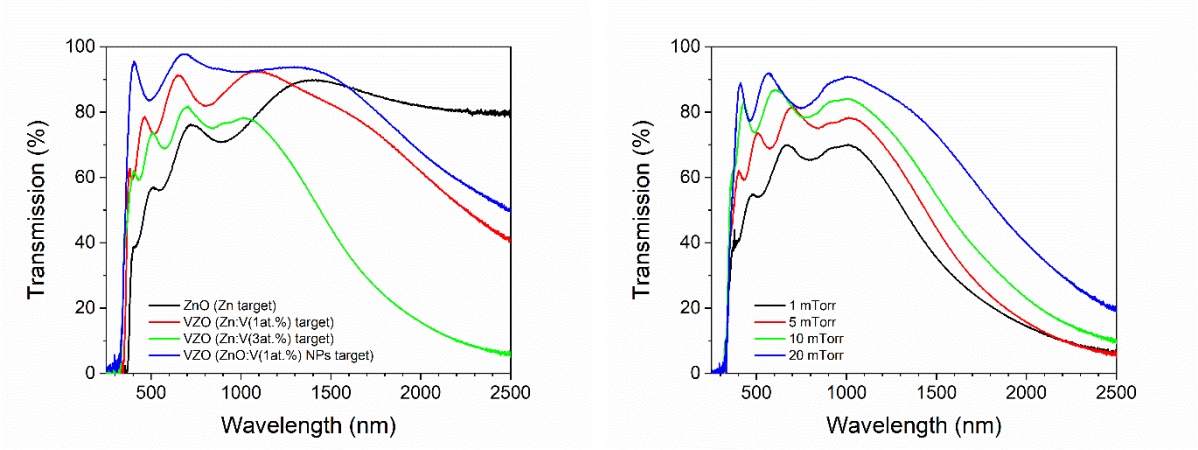


Figure II-6. Optical transmission spectrums of ZnO and VZO thin films at **a)** 5 mTorr-250 °C for metallic and NPs targets and **b)** 250°C from Zn:V(3 at.%) target for P_{O2}= 1, 5, 10 and 20 mTorr

Figure II-7 shows the optical transmission of films made with the 3 metallic targets for the P_{O2} value leading to the best transmission i.e. the higher one (20 mTorr) and for T_s = 20, 250, 400 and 600°C. The main effect of the substrate temperature is the rise of the transmission in the NIR region. Like in the case of doping ratio, this increase is related to the decrease of defects and the decrease of the free-carrier density.

which reduces optical absorption in the NIR region. The highest NIR transmission is obtained for the films from the Zn target, independently of the substrate temperature. That figure also shows that for metallic target, there is no significant shift of the absorbance edge with the rise of the substrate temperature and the doping ratio.

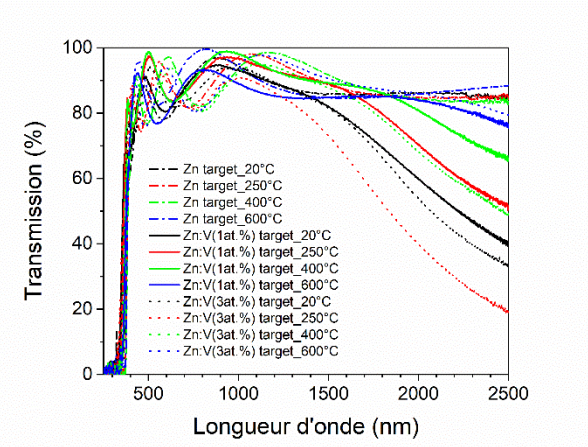


Figure II-7. Optical transmission spectrums of ZnO and VZO thin films grown from the metallic targets at 20 mTorr

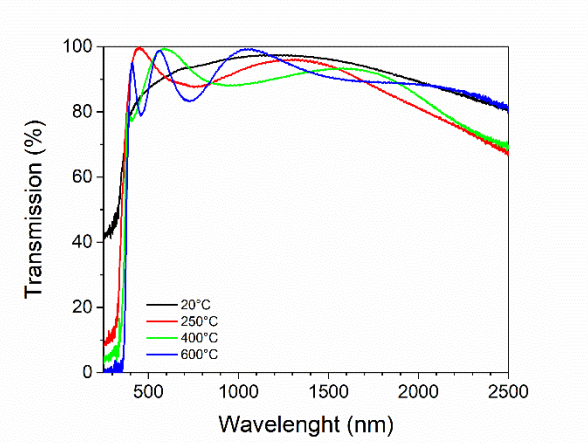


Figure II-8. Optical transmission spectrums of ZnO and VZO thin films grown at 10 mTorr from ZnO:V(1 at.%) NPs target for T_s = 20, 250, 400, 600 °C

Figure II-8 shows the transmission of thin films made with the lab-made NPs target for the higher P_{O2} value which is 10 mTorr, and T_s = 20, 250, 400 and 600 °C. All the films show a transmission higher than 80% within the visible range with an average transmission of about 90% and a limited effect of the temperature except on the UV range. The absorbance edge is shifted to smaller wavelength when the temperature decreases. In this range of wavelength, the absorbance is generally related to band tail formation which can vary according to experimental condition. Moreover, the spectrum of the film elaborate at 20 °C exhibits a high transmission about 40 % at 250 nm. This behavior is similar to the amorphous film of ZnO obtained by Hwang et *al*. [99].The XRD patterns (θ-2θ XRD configuration) of the films from the NPs target elaborated at P_{O2} = 10 mTorr and T_s = 20, 250, 400 and 600°C are presented in **Figure II-9**.

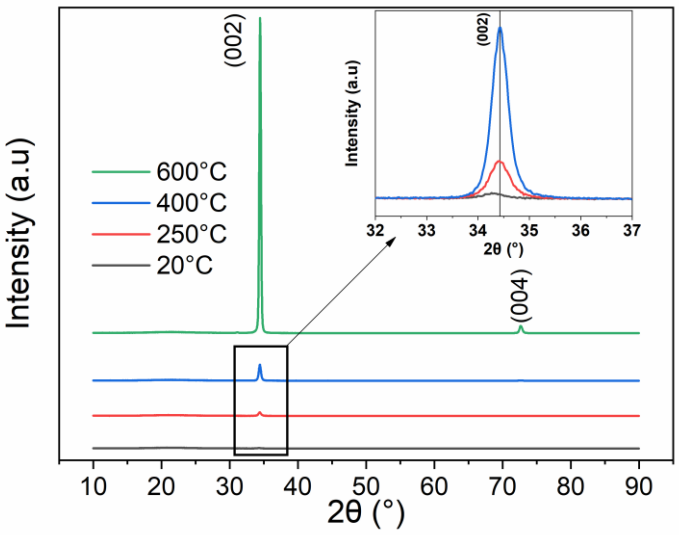


Figure II-9. XRD patterns of PLD-grown VZO films from NPs target on fused quartz substrate at P_{O2} = 10 mTorr and T_s = 20, 250, 400 and 600°C in θ-2θ XRD configuration

Increasing the substrate temperature improve the crystallization of the film. The quasi-amorphous structure of the film grown at 20 °C explain the high optical transmission especially in the UV range.

As explain previously quasi-amorphous structure were also observed for metallic target, for low temperature and oxygen pressure. The transmission spectra of the different quasi-amorphous thin films obtained are compared in **Figure II-10**. The quasi-amorphous thin film made from the ZnO:V(1at.%) NPs only leads to a high transmission, those obtained from Zn:V(1at.%) and Zn:V(3at.%) target have a high absorbance. Here again, this a certainly a consequence of the fact that the lab-made target is constituted from doped ZnO NPs, which guarantees that all sputtered nanoparticles are themselves doped in the fixed doping ratio[96].

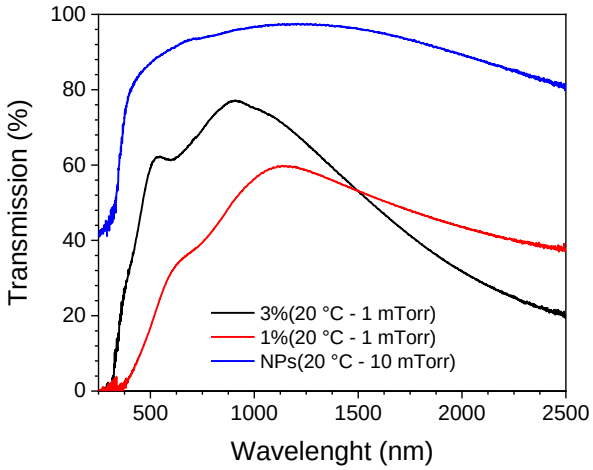


Figure II-10. Optical transmission spectrums of VZO thin films grown at 20 °C from metallic targets Zn:V(1at.%) and Zn:V(3at.%) at 1 mTorr and from NPs targets ZnO:V(1 at.%) at 10 mTorr

The transmission in the UV spectral range of the thin film made from the ZnO:V(1at.%) NPs at P_{O2} = 10 mTorr and T_s = 20 °C decreases abruptly near 3.2-3.3 eV, resulting from band to band transition. The common value of the band gap energy of pure ZnO is about 3.3 eV. To evaluate the effect of the experimental condition on the band gap, the Tauc-plot method was used to deduce the optical band gap, E_g, values. Results are presented in **Figure II-11** for metallic and ZnO:V(1at.%) NPs targets.

a) b)

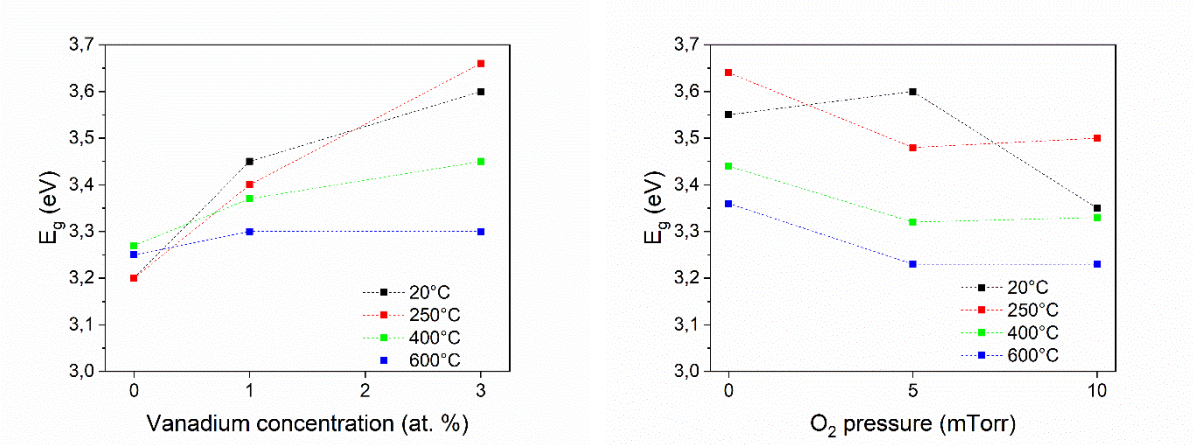


Figure II-11. Optical energy gap of ZnO and VZO thin films from **a)** metallic targets as a function of the vanadium concentration and **b)** ZnO:V(1 at.%) NPs target as a function of P_{O2} for T_s = 20, 250, 400 and 600°C

E_g of the films from metallic targets increase from 3.2 to 3.66 eV with increasing the vanadium concentration as shown in **Figure II-11a**, the higher band gap of VZO films is attributed to the Burstein-Moss effect [100], [101] due to the increase of the carrier concentration. Higher is the

substrate temperature lower is the vanadium concentration effects the optical energy gap of the VZO films. As shown in **Figure II-11b**, the increase of P_{O2} induces a slight decrease of the optical energy gap for the films growth at 250 °C and above, as observed by [24]. The substrate temperature increase reduces the sensitivity of E_g to the oxygen pressure and reduces the value of E_g which is get closer to the undoped ZnO value.

II.2.4. Conclusion

In conclusion, transparent and conductive ZnO and VZO films with various vanadium concentrations and from metallic targets (Zn, Zn:V (1at. % and 3 at. %)) and a target made from sol-gel NPs of ZnO:V (1at. %) were grown on fused quartz and silicon substrates using PLD technique. It was found that the morphology, electrical resistivity, optical transmission and optical band gap energy of these thin films are influenced by the V concentration and the growth conditions such as the substrate temperature (T_s) and the pressure of dioxygen (P_{O2}) as well as by the nature of the target. XRD patterns shows that single Wurzite phase is obtained. Except for thin film made at 20°C and a very low pressure of oxygen for metallic targets and a high oxygen pressure for ZnO:V(1at.%) NPs target that are quasi-amorphous, the thin films are made of columns having a preferential c-axis orientation, peak (002) ending by the (103) plane. The electrical conductivity decreases when the vanadium concentration increases and a minimum (4×10^{-4} Ω.cm) is reached for a substrate temperature of 250 °C and a target of Zn:V(3at.%). For 1% of vanadium the minimum resistivity obtained from ZnO:V(1at.%) NPs is 1×10^{-3} Ω.cm which is twice that obtained from metallic target. A high thin films transmission is obtained over a large range of wavelength, depending on the experimental conditions. The maximum values reached at 250 nm, 750 nm and 2500 nm are 40%, 98% and 85% respectively. The transmission in the NIR range decreases with the vanadium concentration. The E_g decreases from 3.66 to 3.2 eV with the vanadium concentration. The thin film leading to the higher transmission over the whole range of wavelength is obtained with the lab-made ZnO:V(1%) NPs target at 20 °C and P_{O2}=10 mTorr. It is a quasi-amorphous thin film that has a resistivity of 6×10^{-2} Ω.cm.

The use of a lab-made NPs target ensures an easier control of the film properties because the sensitivity to the substrate temperature is lower. For a given substrate temperature, the electrical resistivity and the surface quality present a linear dependence on the O_2 pressure.

All these results allowed to consider doped ZnO NPs target obtained using nanoparticles synthesized by sol gel route as a potential solution for a PLD growth.

CHAPITRE III

LES REGIMES DE DBD-DF : MODE-α et MODE-α-γ

III.1. Présentation de l'article

Si les différents régimes de fonctionnement des décharges à barrière diélectrique basse fréquence (BF) et radio fréquence (RF) ont été largement étudiées, la physique des DBD en double fréquences restent à approfondir. L'article qui suit présente l'effet d'une polarisation basse fréquence (50 KHz-0 à 1300 V) sur le comportement d'une décharge DBD radio fréquence (5 MHz-350 V) fonctionnant initialement en mode-α dans un mélange Penning argon-ammoniac. L'étude de ce type de décharge est très récente et la question à laquelle ce travail vise à répondre est de savoir si la polarisation d'une décharge RF par une BF change la physique de la décharge, le niveau d'ionisation du gaz, le flux et l'énergie des ions à la cathode. Cette décharge double fréquence est étudiée expérimentalement et au travers d'une simulation fluide 1D. Expérimentalement, l'étude porte sur la mesure de la lumière émise par le plasma résolue dans le temps et dans l'espace ainsi que sur les mesures de courants-tensions. En ce qui concerne la partie simulation, le choix d'un schéma cinétique le plus simple possible a été fait. Sa pertinence résulte de la comparaison des densités de métastables d'argon calculées et mesurées dans différentes conditions. Les résultats de simulation présentés portent sur l'évolution des densités moyennes de particules, les contributions des différentes réactions dans la création et dans les pertes des différentes espèces et du flux de particules à la cathode. Cet article met en avant via l'expérience et la simulation la transition de la DBD RF d'un mode-α à un mode-γ. Ce deuxième mode est observé quand la tension BF est suffisamment élevée. Ainsi, il alterne les modes α et γ et nous l'avons appelé mode α-γ. La suite du chapitre est consacrée à l'article intitulé « *Atmospheric pressure dual RF-LF frequency discharge: influence of LF voltage amplitude on the RF discharge behavior* » *. Les expériences ont été réalisées au laboratoire CNRS-PROMES de Perpignan en France. Le modèle fluide 1D utilisé a été développé par G. Hagelaar du CNRS-LAPLACE de Toulouse en France. Afin d'éviter les redondances, les références de l'articles sont incluses dans la liste complète de références située en fin de thèse.

Publication : R. Magnan, G. Hagelaar, M. Chaker and F. Massines, 2020, *Plasma Sources Science and. Technology*, **29** 035009

III.2. Atmospheric pressure dual RF-LF frequency discharge: Influence of LF voltage amplitude on the RF discharge behavior

Romain MAGNAN[1,2], Gerjan HAGELAAR[3], Mohamed CHAKER[2] and Françoise MASSINES[1*]

[1]Laboratoire Procédés Matériaux et Energie Solaire, PROMES CNRS, UPR 8521, Rambla de la thermodynamique, 66100 Perpignan, France

[2]Institut National de la Recherche Scientifique, 1650 boulevard Lionel Boulet J3X1S2 Varennes, Canada

[3]Laboratoire plasma et conversion d'énergie, UMR5213, 118 Route de Narbonne, 31077 Toulouse, France

*Corresponding author

Abstract

This work is a contribution to a better understanding of dual frequency discharge at atmospheric pressure. Based on experiments and numerical modeling, it is focused on radio frequency (5 MHz) – low frequency (50 kHz) plane/plane dielectric barrier discharge in a Penning mixture (Ar-NH_3). The discharge is in the α-RF mode, biased by a LF voltage having an amplitude ranging from 0 to 1300 V. When the LF amplitude increases, there is a threshold (around 600 V for a 2 mm gap) from which the light intensity (experiment) and the ionization level (modelling) drastically increase. In this work the physics of the RF-LF DBD below and above this threshold is studied. Depending on the respective RF and LF polarity, the net voltage applied to the gas is alternatively enhanced or reduced which induces an increase or a decrease of the ionization level. In all cases the ion drift to the cathode due to the LF voltage results in an ion loss and a production of secondary electrons. For a LF voltage amplitude lower than 600 V, the ions loss to the cathode is higher than the ions creation related to the secondary electrons. The consequence is a decrease of the plasma density. This density oscillates at a frequency equal to 2LF: it is maximum each time the LF voltage amplitude is equal to 0 and minimum when the LF voltage amplitude is maximum. For a LF voltage amplitude higher than 600 V, when the LF and RF polarity are the same, the secondary electrons emission is high enough to counterbalance the ion loss, to enhance the bulk ionization and the discharge becomes a γ-RF. The gas voltage is controlled by the dielectric charge like a low frequency DBD. Around the gas voltage maximum, on each RF cycle, the discharge is alternatively an α-RF and a γ-RF discharge. When the discharge is in the γ mode, the ions flux at the cathode is increased by a factor 40.

Keywords: dielectric barrier discharge (DBD), atmospheric pressure plasma, dual frequency

III.2.1. Introduction

The Dielectric Barrier Discharge (DBD) is an easy and robust solution to generate low temperature discharges. DBDs have many applications including polymer treatment [102], ozone generation [103], air flow control [104], plasma medicine [105]. High quality thin films like water barrier [72][106][107][108][109] or antireflective and passivating film for photovoltaic cells [110][37][49][48] are synthesized using diffuse, streamer-free, linear DBD, easy to scale up for in-line production in conditions similar to corona treatment. One of the key issues for applications is the low power of diffuse DBD which often limits the precursor decomposition and the thin film growth rate. Rising the excitation frequency from kilohertz to megahertz is a solution to sharply increase the DBD power level and thus to reduce the processing time [13][14]. The radio frequency DBD (RF-DBD) generates a high electron density of about $10^{11\text{-}12}/cm^3$, with a high mean power injected in the plasma of 10 W/cm^3. The breakdown voltage of the RF-DBD is one third of that of the low frequency DBD (LF-DBD) [50], which makes the RF-DBD easier to operate. In the α-RF mode, the discharge is sustained by the electrons generated in the gas bulk and the dielectric is not necessary to ensure the discharge stability. However, the highest power values are reached in the γ mode where the discharge is sustained by cathode electron emission. In this case, a DBD configuration is required to achieve a diffuse discharge [111][56]. Another specific feature of RF plasmas is that the ions cannot oscillate in the RF electric field. Using an additional low frequency voltage provides a way of extracting the ions from the bulk and to control their flux to the wall.

Dual frequency (DF) excitation was previously investigated in low pressure plasmas to independently control the plasma generation and the ion flux on the surface i.e. the electron heating and the ion acceleration across the sheath [58][59][60][61]. At atmospheric pressure, the collision rate is large and the previous investigations were focused on the DF influence on the electron energy distribution function (EEDF), as well as on the control of the electron density and of the ion flux to the wall, and on the ionization mode [62][63][64][65]. Most studies were focused on the use of high frequencies (HF) in MHz range, for both excitation frequencies. However, some works combine kHz and MHz [67][68][69] frequencies. In [70][71], Liu *et al* superimpose a RF voltage to a LF-DBD to modulate the electric field, which improves the uniformity of the discharge and increases the input power.

RF voltage leads to a low electron temperature, ion trapping in the plasma bulk and more power transferred to elastic collisions, which enhances gas heating due to vibrational excitation especially in case of nitrogen [112][113]. The low frequency could influence the ion flux to the wall, increase the secondary electron emission and the electron temperature while the high

frequency ensures a large plasma density with a higher ionization rate at the sheath edge. Applying a dual frequency modifies the power dissipation and the electron heating mechanism. In a DF plasma (14 MHz-2 MHz) at atmospheric pressure, increasing the voltage amplitude of the LF component induces the transition from the α mode to the γ mode [62]. Observations show a change in the ionization mechanism from wave riding to cathode secondary emission associated to an increase of the electron temperature.

In this work, the discharge initially operates in the α mode at 5 MHz RF frequency. The discharge physics modifications of the RF-DBD induced by the increase of the LF voltage amplitude are investigated using both experiments and 1D-simulation. This study is carried out in an Ar/NH_3 Penning mixture and focuses on the light emission, the plasma ionization dynamics and the species density within the gas gap. The LF frequency is 50 kHz to have maximum coupling between RF and LF frequencies.

III.2.2. Experimental set up

a) b)

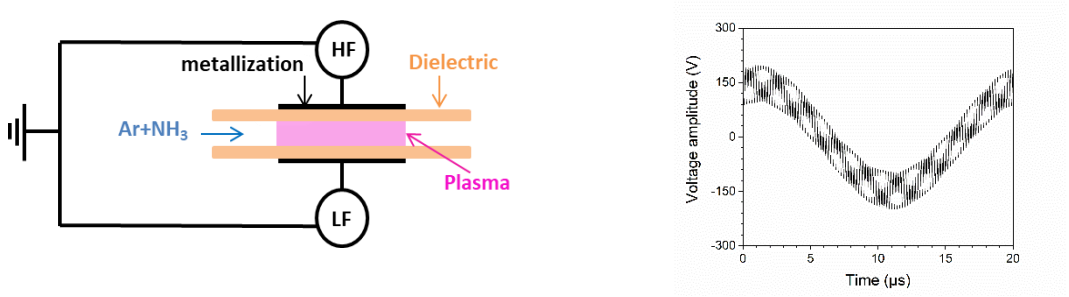


Figure III-1. a) Schematic drawing of the discharge cell and **b)** voltage applied between the electrodes f_{HF} = 5 MHz V_{RF} = 350 V and f_{LF} = 50 kHz V_{LF} = 200 V

This section presents the plasma reactor and the characterization methods. The discharge cell is schematically shown in **Figure III-1** together with the applied voltage. A usual plane to plane dielectric barrier discharge configuration is used inside an airtight chamber. Each electrode has a 1 cm x 5 cm surface and is covered by a dielectric layer (alumina Al_2O_3) of 1 mm thickness. The chamber is pumped and the reactor filled with Argon 2 Alphagaz (Air Liquide) up to the atmospheric pressure. The argon flow rate is 3 l min^{-1} and NH_3 is added with a concentration of 133 ppm in order to obtain a Penning mixture. The gap gas is 2 mm.

The plasma is ignited by applying the RF voltage between one of the electrodes and the ground while the LF voltage is applied between the other electrode and the same ground. Both sinusoidal frequencies are delivered by the same waveform generator

(KEYSIGHT 33500B Series) that allows their synchronization. They feed an amplifier connected to a high-voltage transformer. For the RF signal, the waveform generator is connected to a broadband power amplifier (PRANA GN500) operating in the 100 kHz-200 MHz range linked to a homemade transformer that delivers 5 MHz. For the LF signal, the waveform generator is connected to an audio amplifier (Crest CC4000) connected to an up-voltage transformer (Boige & Vignal) designed to operate from 40 to 60 kHz. The electrical measurements are performed using a current probe (LILCO LTD 13W5000) and voltage probes (Tektronic P6015A 75 MHz) connected to an oscilloscope (Tektronix DPO4104 1 GHz). Discharge images are obtained with an iCCD camera operating in the UV-Visible range (200-900 nm) (PI-MAXII Princeton Instruments) synchronized to the LF or HF applied voltage. The time variation of the emission intensity is measured with a photomultiplier (PMH10721-20 Hamamatsu) centered in the visible range (450-800 nm). In this work, the RF frequency is 5 MHz with a voltage amplitude fixed at 350 V and the LF frequency is 50 kHz with a voltage amplitude varying from 0 to 1300 V.

III.2.3. Model description

The discharge is simulated using a 1D self-consistent fluid model, based on a general 2D plasma code previously used for other discharges and described in [114][115], which was adapted to the DBD geometry in 1D Cartesian space. This model solves the electron, ion and metastable continuity and momentum transfer equations coupled to Poisson's equation. The energy equation is also solved for the electrons. The model provides the space and time variations of the electric field and the densities of electrons, Ar^+ and Ar_2^+ ions, and Ar metastables.

III.2.3.1. Equations and boundary conditions

The equations for electrons are:

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} + \nabla.(\boldsymbol{\Gamma}_e) = S_e \quad \text{III-1}$$

$$\boldsymbol{\Gamma}_e = -\mu_e n_e \boldsymbol{E} - D_e \nabla n_e \quad \text{III-2}$$

The equations for ions are:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \nabla.(\boldsymbol{\Gamma}_i) = S_i \quad \text{III-3}$$

$$\boldsymbol{\Gamma}_i = \mu_i n_i \boldsymbol{E} - D_i \nabla n_i \quad \text{III-4}$$

where n is the particle density, $\boldsymbol{\Gamma}$ is the particle flux, S is the particle source term due to chemical processes occurring in the plasma, $\boldsymbol{E}$ is the electric field, μ and D are the mobility and the diffusion coefficient, respectively. The equations for the metastable atoms are similar to those for electrons and ions except that their mobility is zero. The electric field is obtained from the electrostatic potential solved from the Poisson equation:

$$\varepsilon_0 \nabla \boldsymbol{E} = -\varepsilon_0 \nabla^2 \phi = -e n_e + \sum_i q_i n_i \qquad \textbf{III-5}$$

where ε_0 is the permittivity of free space, ϕ is the electrostatic potential, e is the elementary charge and q_i is the ion particle charge. The summation runs over all ion species.

The equation of energy is solved for electrons:

$$\frac{3}{2}\frac{\partial(n_e k_B T_e)}{\partial t} + \frac{5}{2}\nabla \cdot (\boldsymbol{\Gamma}_e k_B T_e - n_e D_e k_B \nabla T_e) = -e\boldsymbol{\Gamma}_e \cdot \boldsymbol{E} - C \qquad \textbf{III-6}$$

where k_B is the Boltzmann constant, T_e is the electron temperature, and C is the density of the net power lost in collisions and plasma-chemical processes. Here, the electron temperature is an effective temperature defined as 2/3 of the electron mean energy, because the electrons are not Maxwellian. This electron temperature is used to obtain the electron mobility, the electron diffusion coefficient and the rate coefficients of all electron-induced processes included in the source terms S and C, from look-up tables obtained from the electron Boltzmann solver BOLSIG+[116] [117].

Boundary conditions are imposed on the particle fluxes at the walls:

$$\boldsymbol{\Gamma}_e \cdot \mathbf{n} = n_e v_{w,e} - \sum_i \gamma_i n_i v_{w,i} \qquad \textbf{III-7}$$

$$\boldsymbol{\Gamma}_i \cdot \mathbf{n} = n_i v_{w,i} \qquad \textbf{III-8}$$

where $\mathbf{n}$ is the normal vector pointing toward the wall and v_w is an effective velocity at the wall. These boundary conditions take into account the secondary electrons emission following ion and metastable impact on the walls with a secondary emission coefficient set to 0.05. A similar boundary condition is used for the electron energy flux at the wall. For more information about these boundary conditions we refer the reader to [114].

As a boundary condition for the Poisson's equation, sinusoidal RF and/or LF voltages are imposed at the electrodes. The voltage drop across the dielectrics is self-consistently calculated, taking into account their permittivity and the accumulated surface charge obtained by time-integration of the electron and ion wall fluxes, as in [115]. Each dielectric is 1 mm thick with a relative permittivity of 9.

The list of the considered plasma chemical reactions and their rate coefficients are detailed in **Table III-1**. To simplify the results analysis, Penning ionization of NH_3 is considered without adding NH_3 and NH_3^+, but considering the creation of Ar^+ from Ar metastables using a reaction coefficient corresponding to 200 ppm of NH_3 in Ar. Thus the species considered in the kinetic description are electrons, Ar^+ and Ar_2^+ ions and Ar*. The species Ar* includes all the excited argon states, including the metastable states and the radiative resonant states.

Table III-1. Model kinetic reactions and rate coefficients

	Reaction	Rate coefficient	Ref
1)	$e + Ar \rightarrow e + Ar^*$	$F(T_e)$	[116][118][119]
2)	$e + Ar_2^+ \rightarrow Ar^* + Ar$	$7.35 \times 10^{-14} \times Te^{-0.67}$ m^3 s^{-1}	[120]
3)	$Ar^* \rightarrow Ar$	1.5×10^6 s^{-1}	
4)	$e + Ar^* \rightarrow e + Ar$	2×10^{-13} m^3 s^{-1}	
5)	$e + Ar^* \rightarrow 2e + Ar^+$	$F(T_e)$	
6)	$e + Ar \rightarrow 2e + Ar^+$	$F(T_e)$	
7)	$2Ar^* \rightarrow Ar + e + Ar^+$	$6{,}4 \times 10^{-16}$ m^3 s^{-1} (branching ration 0.3)	[121]
8)	$2Ar^* \rightarrow e + Ar_2^+$	$6{,}4 \times 10^{-16}$ m^3 s^{-1} (branching ration 0.7)	[121]
9)	$Ar^* \rightarrow e + Ar^+$ (Simulation of NH_3 Penning ionization)	2.06×10^5 s^{-1}	[122]
10)	$Ar^+ + 2Ar \rightarrow Ar_2^+ + Ar$	2.5×10^{-43} m^6 s^{-1}	[122][123]

Reaction 3 represents the radiative losses taking into account all the excited states, the coefficient corresponds to the trapping rate for the radiative reaction. This coefficient was initially taken as 5×10^5 s^{-1} in agreement with [124] but, as discussed in section III.4.2, we found that it should be increased up to 1.5×10^6 s^{-1} to achieve a good agreement between numerical and experimental results.

III.2.3.2. Validation of the model

To be suitable for the dual frequency DBD, the model should properly describe both RF and LF-DBD. This was verified by comparing numerical and experimental results for a 5 MHz DBD and a 50 kHz DBD obtained at 350 V and 1 kV respectively.

Figure III-2 presents the calculated time variations of the current density, the voltage applied to the electrodes, V_a, and the voltage across the gas gap, V_g, for a RF-DBD at 5 MHz-350 V and a LF-DBD at 50 kHz-1000 V.

a) b)

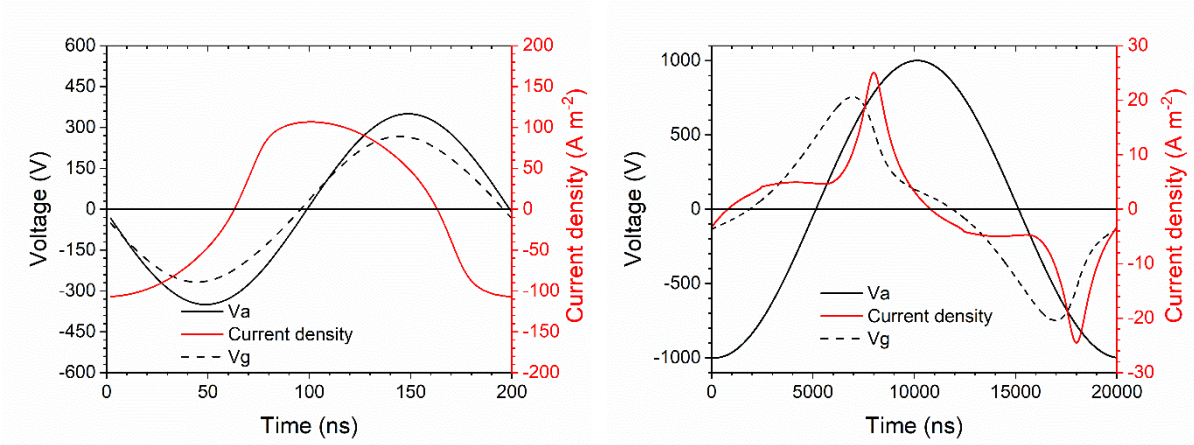


Figure III-2. Time-dependence of the voltage applied to the electrodes, V_a, on the voltage across the gas gap, V_g, and on the current density over one cycle for **a)** RF-DBD (5 MHz, 350 V) and **b)** LF-DBD (50 kHz, 1 kV) as calculated from the model.

These numerical results are in good agreement with the literature. In RF-DBD (**Figure III-2a**), the gas voltage and current are almost sinusoidal. The difference between V_g and V_a is explained by the charging of the dielectric surface, which reflects on the shape of the current density. The phase angle between the current and the voltage is $\pi/2$, corresponding to a typical capacitive discharge at atmospheric pressure [110][125][111][46].

Figure III-2b presents the results for the LF-DBD. In agreement with the literature, one current pulse occurs each half cycle. The voltage across the gas gap drastically decreases during the current pulse. The current pulse is larger than 100 ns and shows a reverse current peak when the voltage polarity changes, both characteristics of a glow DBD [42][34][35][126].

To further confirm the validity of the model, the experimental and numerical density of Ar^3P_2 metastable atoms were compared for RF and LF discharges. The Ar^3P_2 density was measured by laser absorption spectroscopy. In the model, Ar* includes all the excited state of Ar. To calculate the Ar^3P_2 density from the modeling Ar* density, we assume that the four first excited level of Ar are the most occupied. These four excited levels are $^3P_2$, $^1P_1$, $^3P_0$ and $^3P_1$. They are

in equilibrium and the distribution on each level is proportional to (2J+1) [127][128][129]. Thus the Ar^3P_2 density is equal to the modeling Ar* density multiplied by 5/(5+3+1+3) =5/12. In the case of the RF discharge, for a frequency of 5 MHz and a voltage amplitude of 350 V, the rate coefficient of reaction 3 (**Table III-1**) was increased in order to reduce both metastable density and power in such a way to obtain similar experimental and numerical results (**Table III-2**). Then, using the same coefficient, experimental and numerical results were compared in the case of the 50 kHz DBD for 1 and 2 mm gap. As presented in **Table III-2**, both experiments and model predictions agree within a factor lower than 2, which is acceptable.

Table III-2. Comparison of experiment and modeling of Ar metastable density for various discharge conditions

Gap	Conditions	Ar metastable density		Ref
		Experiment	Modeling	
		Ar^3P_2	Ar^3P_2 = Ar* x 5/12	
1mm	50 kHz	Max	Max	[130]
	1000 V	2.5 x 10^{10} cm^{-3}	2.6 x 10^{10} cm^{-3}	
2mm	50 kHz	Mean	Mean	[131]
	0.28 Wcm^{-3}	6.5 x 10^9 cm^{-3}	5 x 10^9 cm^{-3}	
2mm	5 MHz	Mean	Mean	[131]
	350 V	4 x 10^9 cm^{-3}	7 x 10^9 cm^{-3}	

III.2.4. Influence of the LF voltage amplitude on RF discharge

The aim of this work is to understand the influence of the LF voltage amplitude on the behavior of a dual frequency RF-LF DBD. For this purpose, the LF voltage amplitude applied at a constant power RF discharge is first varied over a range spanning from 0 to 1300 V, which is wide enough to determine the different discharge modes. Then, we focus on each mode to understand the discharge behavior.

III.2.4.1. Identification of the different modes

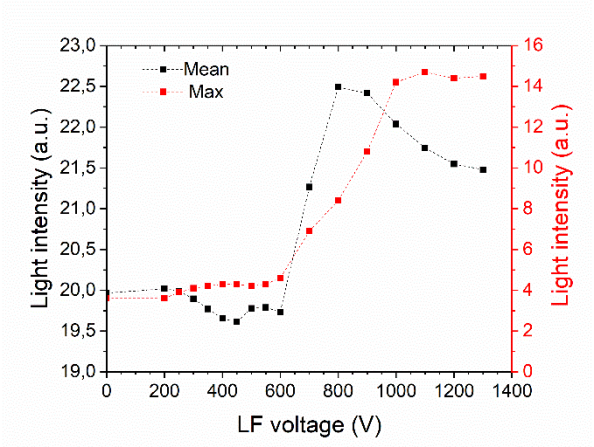


Figure III-3. Mean and maximum of the light intensity of a DF-DBD for a RF voltage of 5 MHz and 350 V as a function of the 50 kHz voltage amplitude.

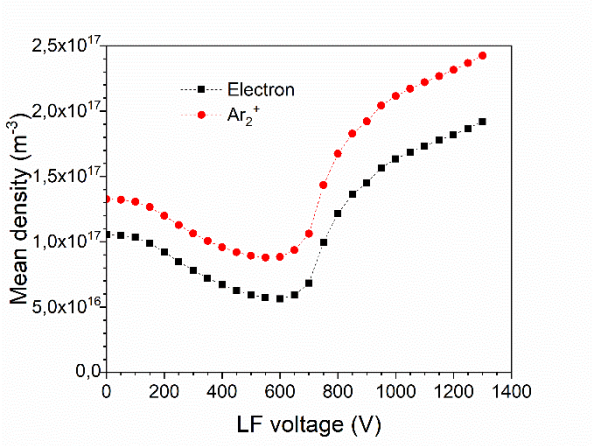


Figure III-4. Mean density of electrons and ions calculated for a DF-DBD for a RF voltage of 5 MHz and 350 V as a function of the 50 kHz voltage amplitude.

A simple and efficient way to characterize a dual discharge consists of measuring the light intensity over both RF and LF time scale. The light intensity of DF-DBD observed for the same RF power is presented in **Figure III-3** as a function of the LF voltage. The variation of both the mean and the maximum intensity of the DF discharge with the LF voltage are rather similar. Both drastically increase from 600 V to 800 V for the mean intensity and to 1000 V for the maximum intensity. Below 600 V, the maximum light intensity is almost independent of the LF amplitude, then it increases by a factor of 3.5 between 600 and 1000 V before getting again independent of the LF voltage above 1000 V. This behavior allows to identify two modes: mode 1, below 600 V and mode 2, above 1000 V. For mode 1, the mean intensity decreases above 250 V, while for mode two that seems to be reached at 750 V, the intensity decreases beyond 900 V. The difference between the mean and the maximum of the light intensity is associated with the discharge dissymmetry at the RF scale. As an example, previous work has shown that the RF discharge could turn off during part of the RF cycle, which reduces the mean discharge power but not the maximum value [28].

Similar behavior is observed with the results of numerical modeling for the DF discharge in the same conditions as for experiments, i.e. a 5 MHz RF voltage amplitude of 350 V and a LF voltage amplitude ranging from 0 to 1300 V. As illustrated by the mean electron and ion densities shown in Figure III-4, a steep variation is observed between 600 and 1000 V. The electron density is enhanced by a factor of 2 and that of ion by a factor of 3. Below 600 V, the densities decrease like the mean light intensity showing that the discharge weakens. Above 600 V, the density of electrons and ions increase.

Both experimental and numerical results indicate the presence of a transition in the discharge behavior at some LF voltage amplitude: mode 1 below 600 V and mode 2 above 600 V. In the following, our aim is to understand the differences between these modes. For this purpose, results obtained for discharge either in mode 1 or in mode 2 are discussed in detail. The voltages for each of these discharge are provided in **Table III-3**. The RF-DBD corresponding to the same RF voltage (5 MHz, 350 V) is used as a reference. The low frequency is 50 kHz and the voltage amplitude is 400 V for the mode 1 and 1 kV for mode 2.

Table III-3. Voltages used in the experimental and numerical studies for mode 1 and mode 2 DF-DBD

	RF	**V_{RF}**	**LF**	**V_{LF}**
RF-DBD	5 MHz	350 V	0	**0**
DF-DBD mode 1	5 MHz	350 V	50 kHz	**400 V**
DF-DBD mode 2	5 MHz	350 V	50 kHz	**1000 V**

III.2.4.2. Comparison of the different discharge modes

Before to consider space and time-resolved results, the relative contributions of the different reactions considered in the model (**Table III-4**) are presented.

Table III-4. Relative contributions of the most important reactions of Table 1 to the creation and loss of electrons, Ar^+ and Ar_2^+ ions and metastable atoms for the different discharge modes.

	RF	DF mode 1	DF mode 2
Electron			
Direct ionization (reaction 6)	0%	0.2%	15%
Penning ionization (9)	95%	95%	80%
Recombination of Ar_2^+ (2)	-7%	-5%	-10%
Ar^+ Ion	**RF**	**DF mode 1**	**DF mode 2**
Direct ionization (6)	0%	0.2%	16%
Penning ionization (9)	99%	99%	83.50%
Stepwise ionization (5)	0%	0%	0.2%
Ion conversion Ar^+ ->Ar_2^+ (10)	-100%	-100%	-100%
Ar_2^+ Ion	**RF**	**DF mode 1**	**DF mode 2**
Conversion Ar^+ -> Ar_2^+ (10)	100%	100%	99.80%
Metastable ionization (5)	0%	0%	0.2%
Recombination of Ar_2^+ (2)	-7%	-5%	-10%
Metastables	**RF**	**DF mode 1**	**DF mode 2**
Direct excitation (1)	99%	99.5%	98.50%
Penning ionization (9)	-12%	-12%	-12%
Desexcitation (3)	-88%	-88%	-88%

Table III-5. Mean and max of electron, ion and metastable atoms densities for the 3 discharge modes.

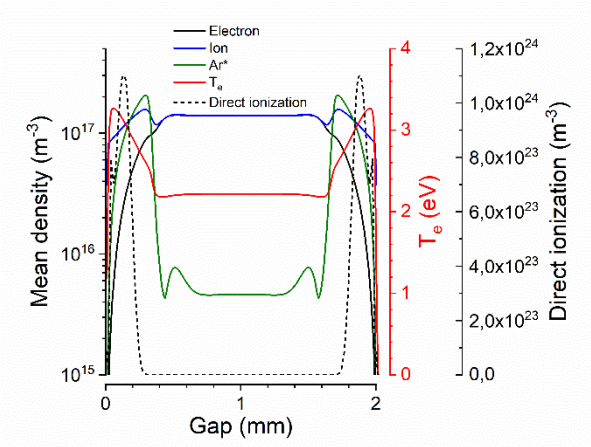
		RF	DF mode 1	DF mode 2
Electrons	Mean density	1.1×10^{17} m^{-3}	6.7×10^{16} m^{-3}	1.6×10^{17} m^{-3}
	Maximum value	1.5×10^{17} m^{-3}	1.3×10^{17} m^{-3}	6.3×10^{17} m^{-3}
Ar_2^+ ions	Mean density	1.3×10^{17} m^{-3}	9.6×10^{16} m^{-3}	2.1×10^{17} m^{-3}
	Maximum value	1.6×10^{17} m^{-3}	1.2×10^{17} m^{-3}	6.4×10^{17} m^{-3}
Metastable atoms	Mean density	4.3×10^{16} m^{-3}	3.1×10^{16} m^{-3}	1.3×10^{17} m^{-3}
	Maximum value	2.3×10^{17} m^{-3}	2.1×10^{17} m^{-3}	4.2×10^{18} m^{-3}

Among the 10 reactions considered in the collisional-radiative model, only seven play a significant role (**Table III-4**). The electrons and Ar^+ ions are mostly created by Penning ionization (reaction 9) with a contribution of direct ionization (reaction 6) increasing from ~ 0 for mode 1 to 15% for mode 2. This latter reaction involves electrons with more than 15.8 eV i.e. a large electric field. Ionization produces Ar^+ that is very efficiently converted in Ar_2^+ by the 3 body reaction 10. Subsequent ion loss due to dissociative recombination is small, only 5% for mode 1 and 10% for mode 2. However, it is important to note that a large part of these ions (99% for mode 1 and 83.5% for mode 2) are produced via reaction 9, which mimics Penning ionization of NH_3, so that in reality they would not be argon ions at all but rather NH_3^+ ions. The ions loss due to dissociative recombination is rather low, 5 and 10% for mode 1 and mode 2 respectively. Both ions and electrons are mainly loss at the walls. Whatever the discharge regime is, the metastable atoms are mainly created from the ground-state level of Ar by electron collisions (reaction 1) while their losses are due to Penning ionization (12%) and to reaction 3 (88%). The mean and maximum densities of electrons, ions and metastable atoms is reported in **Table III-5** for the two DF modes and compared to those of the classical RF discharge. For a given mode, all species show a similar behavior. The difference between a RF and a DF mode 1 discharge is a decrease of all the species densities. The variation is less than a factor 2. From RF to DF mode 2 the densities increases. The maximum of the electron and ion density increase by a factor of 4 and the metastable density by a factor of 18 while the mean density of the electron and ion slightly increase and the metastable density increases by a factor of 3.

To summarize, the contribution of the different reactions of **Table III-1** are similar for the RF and the DF mode 1 discharges, while for the DF mode 2 discharge, direct ionization is more important even if Penning ionization remains dominant. The ionization of the metastable states is always low. In DF mode 1, the discharge is weakened by the increase of the losses to the wall (or drift to the cathode), which lowers the densities of the species in contrast with DF mode 2 in which the discharge strengthens by the increase of these densities.

Spatially-resolved results across the gas gap, averaged over a LF cycle, are presented in **Figure** III-5. For the three kinds of discharges, the mean density profiles of electrons, ions and metastable atoms as well as the electron temperature across the gap gas and the contribution of direct electron ionization are shown.

a)



b)

c)

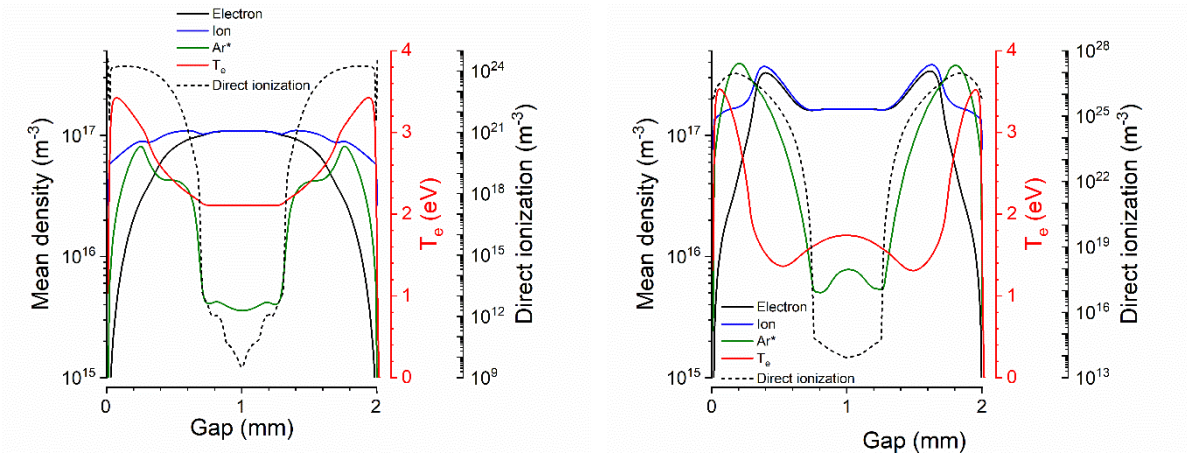


Figure III-5. Electron temperature, direct ionization and mean density profiles of the electron, ion and metastable across the gap averaged on an LF cycle: **a)** RF-DBD, **b)** DF-DBD mode 1 and **c)** DF-DBD mode 2.

The RF, DF mode 1 and 2 discharges are characterized by a cathode fall on each side of the plasma bulk showing that the density of ions is always large enough to make the RF electron oscillation induce a space-charge electric field. The three discharges are RF discharges. The maximum of the electron temperature is similar in these three cases (3.3 to 3.5 eV) and is located within the sheath, close to the cathode. Compared to the RF-DBD, in DF mode 1, the low LF voltage amplitude induces the cathode sheath expansion and decreases the plasma bulk and the density. This is explained by the increase of the ion loss due to the drift to the cathode by the LF electric field. It results in a decrease of the ion density and in a decrease of the electric field due to the electron RF oscillation. As compared to an RF discharge, the electron temperature remains high in a larger zone and the area where electrons, ions and metastable atoms are

created is broader, their density decreases because of the enhanced loss to the cathode. The plasma bulk density is also reduced and the discharge weakens.

In DF mode 2 where the LF voltage amplitude is higher, all densities increase, the electron temperature (T_e) steeply decreases in the bulk. The T_e minimum value is at the sheath edge because of the high direct ionization in this area. The cathode fall thickness is similar to that in the RF discharge but with a stronger field and the formation of a negative glow. The higher LF voltage amplitude yields the increase of ionization over a wider zone and the plasma bulk further reduces as compared to the RF-DBD. The maximum electron and ion density is observed where T_e reaches its minimum value that is half of that of the other modes, i.e. about 1 eV compared to 2 eV.

To summarize, applying a LF voltage reduces the average ion density in comparison with that of the RF discharge. This modifies the electric field distribution, but does not change the chemical kinetics. All species have their density reduced. At high LF voltage amplitude, the ion density increases and the cathode fall length shrinks while direct ionization mainly occurs at the edge of the cathode fall. The next step is to determine when the variation of the densities species and the electric field occur. This is the aim of the following paragraph where experimental (**Figure III-6**) and numerical results are presented with space and time resolution (**Figure III-7**).

Figure III-6 shows the space and time variation of the light intensity over a LF half cycle. Pictures are taken with an ICCD camera using an exposure time equal to the RF period (200 ns). For each picture, light is integrated over the 8 mm plasma length leading to light distribution over the gas gap. Phase resolved [71] emission, i.e. emission profiles from one electrode to the other over a half LF cycle are presented for the 3 discharges modes in **Figure III-6**. As the configuration is fully symmetric, for the sake of clarity, results are presented on a half cycle i.e. 10 µs. Time 0 corresponds to the maximum of the LF applied voltage and 10 µs to its minimum. The main emission detected by the iCCD camera is a continuum related to the high electronic density of the RF discharge [25][132]. The figure also presents the oscillogram of the voltage applied onto the electrodes and the measured current.

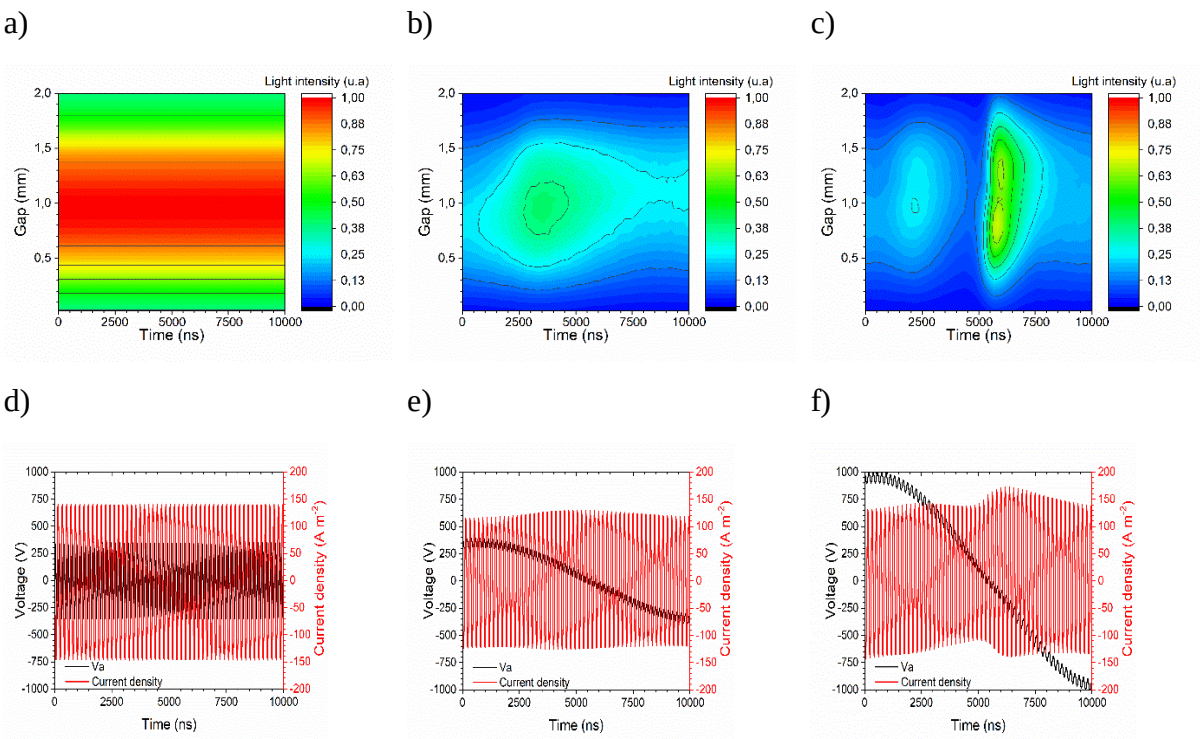


Figure III-6. Phase-resolved discharge emission over one half LF cycle for: **a)** the RF-DBD, **b)** the DF-DBD mode 1 and **c)** the DF-DBD mode 2. Voltage applied onto the electrode V_a, and the measured current density over one half LF cycle for: **d)** the RF-DBD, **e)** the DF-DBD mode 1 and **f)** the DF-DBD mode 2.

Figure III-6a-d show the space-resolved light intensity (Fig. 6a) as well as the voltage and current density (**Figure III-6d**) as a function of time for the RF discharge. Clearly both emission and current density are uniform at the LF scale. The maximum emission occurs in the plasma bulk. This emission is mainly due to the continuum which is related to the electron density. Thus, an emission localized in the gas bulk could be related to a high electron density. This feature is characteristic of an α-RF discharge at atmospheric pressure [25]. For a DF discharge in mode 1 (**Figure III-6b**), the maximum emission always takes place in the bulk showing that the discharge mode is the same as that of the RF and is an α-RF. However, the LF modulates this α-RF discharge. Both light emission and current are time modulated with an increase from 2.5 to 5 µs i.e. in the region where the LF voltage amplitude is weak. The maximum of the light emission and the current occur before $V_a = 0$ V, but due to the capacitive configuration of the DBD reactor, the voltage applied to the gas, V_g, is equal to 0 before V_a [42]. Ion drift is proportional to V_g and not to V_a and these observations show that lower is the LF voltage amplitude applied to the gas, higher is the discharge power and the ionization. In other words, lower is the ion extraction from the gas bulk higher is the discharge power. The ion loss is the

reason why light intensity at low LF voltage amplitude in DF mode 1 is always lower than the RF discharge.

For a LF voltage amplitude of 1000 V, when the discharge is in DF mode 2 (**Figure III-6c**), the light intensity gets larger than for the RF discharge. The discharge behavior depends on the LF voltage polarity. When LF voltage is positive, from 1 to 5 µs, the light intensity is larger in the middle of the gap with a modulation similar to that of the DF mode 1, reaching a maximum around 2.5 µs which is expected to correspond to $V_g = 0$ V. When LF voltage is negative, from 5 and 10 µs, the variation of the light intensity over the half cycle is larger. The maximum of the emission is significantly stronger and the maximum are not in the middle of the gap but shifted closer to the electrodes. These maxima last for about 1.5 µs and they are correlated with a current maximum increase. In an atmospheric pressure RF discharge, the localization of the light close to the electrode is attributed to a γ mode [56]. In a γ-RF discharge, a large part of the seed electrons are cathode secondary electrons. As they are accelerated by the cathode fall, they have enough energy to make direct ionization which is in agreement with the increase of the direct ionization (**Table III-4**) and the field and charge distribution shown in **Figure III-5c**.

The model enables the understanding of the observations just reported. The gas voltage, the electric field and the electron and metastable densities across the gap are shown in **Figure III-7** for the RF discharge and the two DF discharge modes. The results are presented on a half cycle i.e. 10 µs as it was the case for the experimental results. Time 0 ns corresponds to the maximum LF applied voltage and 10 µs to its minimum.

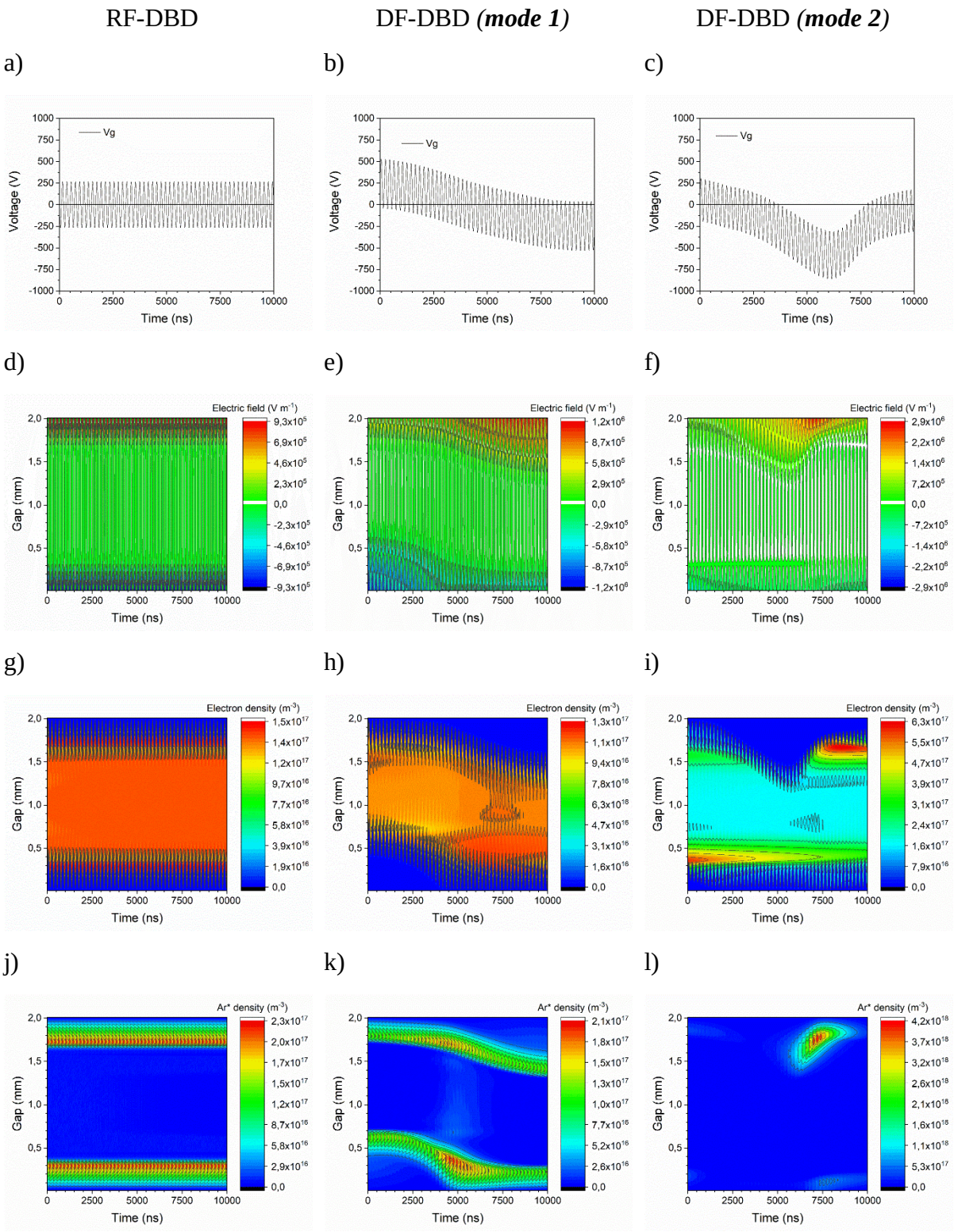
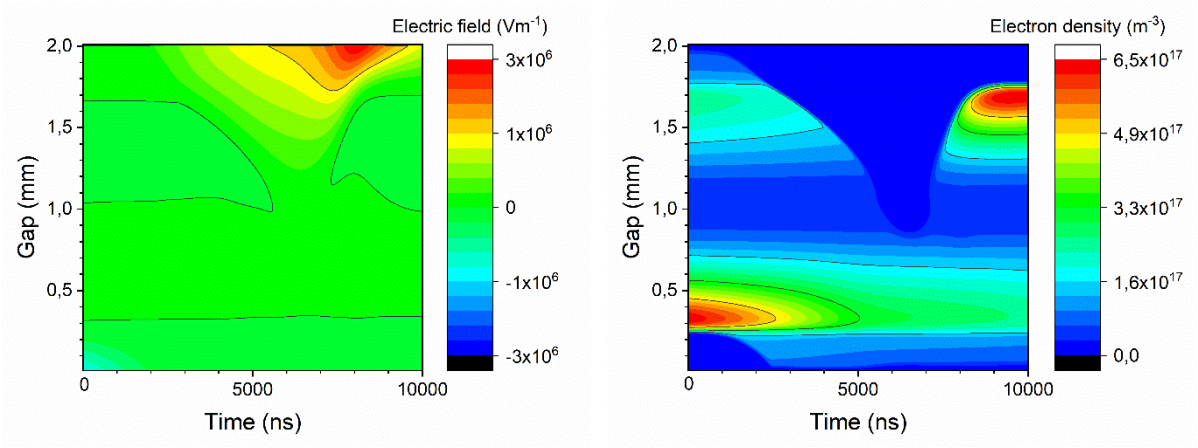


Figure III-7. Simulated Space and time variation of the gas voltage **(a-c)** and spatio-temporal profiles of the electric field **(d-f)**, the electron density **(g-i)** and the metastable density **(j-l)** for the different discharges mode across the gap and over half a cycle of the LF voltage.

As shown in **Figure III-7j**, in absence of LF voltage, the metastable density is maximum at about 300 µm from the cathode, at the sheath edge. The electron density maximum occurs within the plasma bulk, where the electric field is weak. Due to the RF voltage, the electrons oscillate over a distance 500 µm from the dielectric surface. As the LF voltage amplitude increases, the gas voltage is modified as well as the electric field, hence the electron and metastable densities. In the DF-DBD mode 1, these parameters behave similarly to those of the RF-DBD. In agreement with the experiments, the electron density remains maximum within the bulk (**Figure III-7h**), which shows that the discharge still behaves like an α-RF discharge. A consequence of the LF voltage is that half of the time ionization takes place farther from the cathode because of the modulation of the sheath thickness by the LF component. The sheath length expands from about 500 µm to 900 µm on the side of the electrode biased with a negative LF voltage. This expansion of the sheath is explained by a lower ion density due to the higher ion loss at the cathode. Due to the RF voltage, the electron depleted zone always oscillate at the RF scale with an amplitude of 500 µm. For a high LF voltage amplitude, i.e. in the DF mode 2, ionization is clearly higher than in the case of the RF discharge. In comparison with the RF-DBD, the electric field maximum as well as the electron and metastable densities are enhanced by factors of 3, 4 and 20, respectively. The electric field maximum is achieved when V_g is maximum while the peak of the densities occurs later and is located at the sheath edge. The electric field and the densities are high only over a short period of time around 3 µs as compared to the 10 µs of the half cycle. This behavior is in very good agreement with the phase-resolved emission spectroscopy and it is similar to the characteristics of a typical DBD with a current pulse associated to a gas voltage drop stopping the ionization. This is confirmed by comparing the results with the space and time-resolved electrical field and electron and metastable densities of a 50 kHz, 1 kV, LF discharge. The maximum and the depletion zone are very similar showing that there is a common ionization mechanism. In the glow DBD, ion bombardment at the cathode is the main source of secondary electrons. One can therefore conclude that the high amplitude of the LF voltage is associated with a large secondary electron emission from the cathode, when the LF and RF polarities are the same. When they are out of phase, LF makes the ions drift toward the RF anode but the secondary electrons cannot ionize the gas due to the RF voltage. This is illustrated in **Figure III-9** that presents the metastable density over 3 RF cycles when V_g is maximum. Clearly, the metastable density only increases during half of the RF cycle. Comparing **Figure III-8b** (LF discharge) and **Figure III-7i** (mode 2 of DF discharge) clearly shows that RF always plays a dominant role, allowing a large increase of the electron density in the gas bulk from 10^{10} to several $10^{11}/cm^3$. This comparison

also illustrates why the γ-RF mode generated by the dual frequency is diffuse: the density of electrons remains always large, a condition favoring the achievement of a diffuse discharge.

a) b)



c)

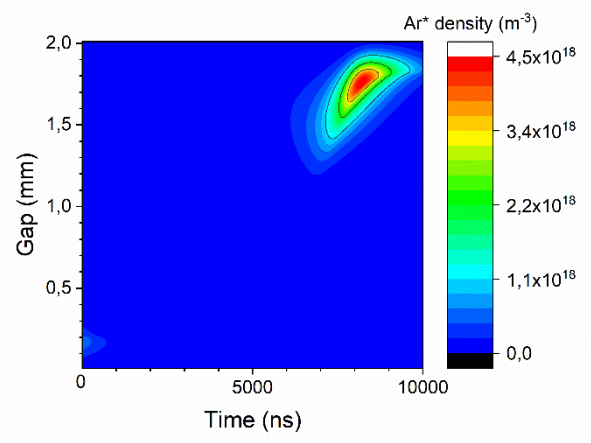


Figure III-8. Space and time distribution of the **a)** electric field, **b)** electron density and **c)** metastable density of a LF-DBD (50 kHz, 1000 V).

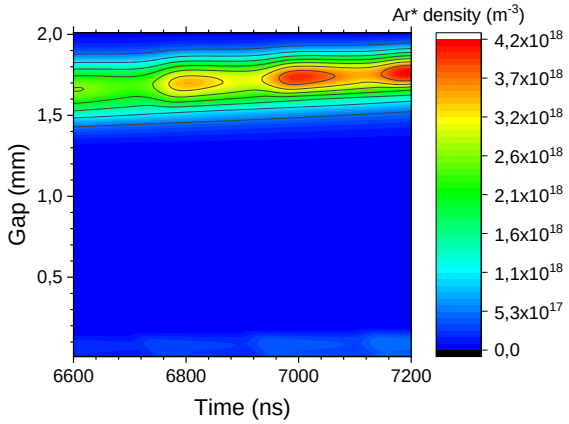


Figure III-9. Space and time distribution of the metastable density in DF mode 2 discharges during 3 RF cycles at the maximum of the LF voltage amplitude.

The variation of electron production over a LF half cycle also well illustrates the influence of the LF voltage. As shown in **Figure III-10**, the electron production integrated over the gap is strongly modified by the LF components.

a) b) c)

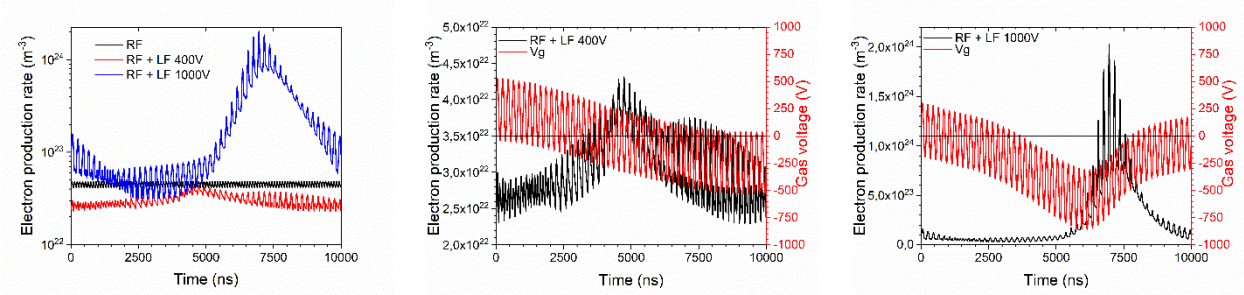


Figure III-10. Time evolution of the electron production rate over half a LF cycle **a)** for the RF-DBD, the DF-DBD in mode 1 and the DF-DBD in mode 2. Comparisons of gas voltage and electron production for **b)** DF mode 1 and **c)** DF mode 2.

Figure III-10a compares the electron production of the RF discharge and the two discharge modes of DF-DBD. Production is reduced by applying low amplitude LF and it is enhanced by high amplitude LF over part of the half cycle. The electron production rate oscillates at twice the RF frequency. In **Figure III-10b-c**, these variations are compared to the gas voltage.

For DF mode 1, the maximum electron production is observed when the LF voltage applied (V_{LF}) is zero, as for the metastable atom density shown in **Figure III-7k**. This supports the previous explanation provided, i.e. when V_{LF} = 0 V, the ions are no more extracted from the sheath, their density is higher, the cathode sheath is thinner, and the electric field and the electron temperature reach higher values, which results in a larger ionization rate. The electron production rate value reaches 4.4×10^{22} m^{-3}, which is slightly lower than for the RF-DBD even when V_{LF} = 0 V, because ions lifetime is larger than the RF cycle. The production rate decreases to 2.3×10^{22} m^{-3} when the LF voltage reaches its maximum because the extraction at the cathode is maximum.

In DF mode 2, the ionization rate is low during the first part of the cycle. It is similar to that observed for the RF discharge and the DF-DBD discharge in mode 1. From a gas voltage of about 500 V, the ionization rate increases and V_g is maximum right after that. This is the behavior of a low frequency DBD: when the ionization increases, the solid dielectrics are charged and the gas voltage decreases. The γ-mode occurs about 1/5 of the LF cycle. The maximum of the metastable atom density *(***Figure III-7l**) is reached when the production of electron is maximum (**Figure III-10c**).

For each RF cycle, the oscillation of discharge characteristics at the RF scale is due to the alternation between additive and subtractive amplitude of the LF and RF components. The oscillation amplitude of the ionization rate at the RF scale is minimum when the LF voltage is zero, as clearly observed in **Figure III-10c**. For DF mode 2, the ionization rate reaches its minimum right after V_{LF} minimum and is equal to that of DF mode 1.

Both DF modes 1 and 2 show a peak of electron production, but their origin are quite different. For DF mode 1, the peak is observed when the V_{LF} is zero because of ion extraction from the gas is reduced. For DF mode 2, the peak starts when V_g is maximum and its amplitude is 50 times higher, indicating a new ionization mechanism occurs. A larger contribution of direct ionization from 0 to 15% takes place together with a larger ion drift to the cathode, hence a higher secondary emission when the polarities of RF and LF are identical.

For the two DF-DBD modes, the sheath can be seen as the superposition of RF and LF sheaths. The "LF sheath" is defined by the ion density: higher is this density shorter the sheath is. The "RF sheath" thickness oscillates with the RF voltage. This oscillation amplitude stays the same but its spatial position is defined by the "LF sheath".

The drastic modifications observed in the DF mode 2 of the DF-DBD are attributed to the additional ionization due to the LF component. It is controlled by the gas voltage which like in a low frequency DBD depends on the charge of the dielectrics. The ion flux to the wall and the emission of the secondary electron as a function of the time are presented in **Figure III-11**. The electron flux is negative as it corresponds to the secondary emission.

a) b) c)

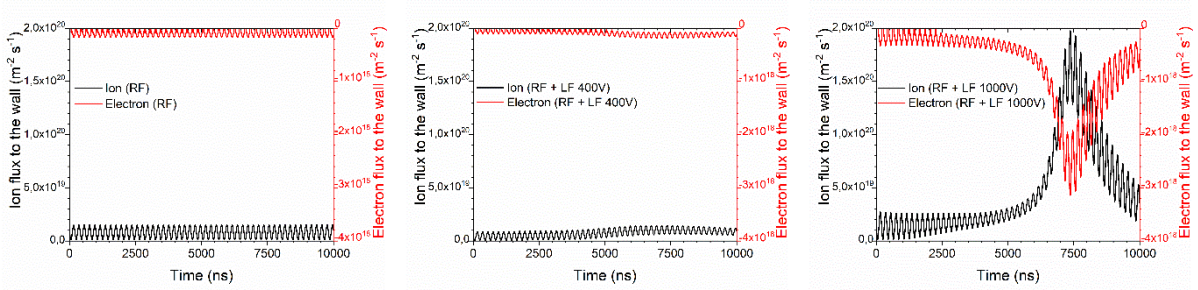


Figure III-11. Ion flux to the wall and secondary electron emission flux for: **a)** RF-DBD, **b)** DF-DBD in mode 1 and **c)** DF-DBD in mode 2

Both the ion flux to the wall and the secondary electron flux increase with the LF voltage amplitude and their maximum take place simultaneously. Secondary emission could also be due to metastable. However, the flux of metastable atoms is negligible as compared to that of ions.

III.2.5. Conclusion

The effect of the LF voltage amplitude on an α-RF-DBD of constant power is studied through 1D-simulation and experiments. Both numerical and experimental results point out two distinct discharge modes which depends on the V_{LF} amplitude. For a 2 mm gap and a 350 V, 5 MHz RF discharge, the transition is observed for LF voltage amplitude between 600 V and 1000 V. For V_{LF} lower than 600 V, the DF is an α-RF, for higher V_{LF}, around the maximum of the gas voltage, the α-RF discharge becomes a γ-RF for about 3 µs each half cycle of V_{LF}.

Whatever its value, V_{LF} drifts ions to the LF cathode and secondary electrons are produced when the RF and LF cathode are the same electrode. These electrons are multiplied in the gas bulk according to an amplification rate that depends on the voltage applied to the gas. This voltage is equal to the sum of LF and RF voltage minus the voltage applied to the dielectric, V_{ds}. In a RF discharge, V_{ds} is negligible, in a DF discharge it increases with the drift of the bulk charge to the electrodes i.e. V_{LF} amplitude. On one hand, V_{LF} induces a loss of ions at the LF cathode, on the other hand, these ions produce secondary electrons which are multiplied by the RF discharge. The discharge regime depends on the equilibrium between the loss and the creation of the ions.

For low V_{LF}, the secondary ionization is low and the discharge physics is controlled by the ion loss. The gas bulk ion density and thus electron density decrease when V_{LF} increases. The RF plasma density is lower than that of the RF discharge. The flux of ion at the cathode depends on the instantaneous V_{LF} amplitude, higher it is, higher is the loss and larger is the cathode sheath. Consequently, during a LF cycle the plasma density oscillates. It is maximum when $V_{LF} = 0$ V and minimum when V_{LF} is maximum. For an LF voltage amplitude equal to 1000 V, the voltage applied to the gas reach values high enough to enhance the secondary ionization to such a point that the physics of the discharge depends on the secondary electrons multiplication at the sheath edge. The γ mode is observed. γ and α mode alternate at the RF frequency and the discharge is a dielectric barrier controlled discharge. The stability of this γ mode is explained by the rather low increase of the electron density compared to the α-mode and by the fact that the duration of the γ-mode is only 1/5 of LF cycle (**Figure III-10c**) which limits overheating.

The DF discharge with a high LF voltage amplitude is promising for PECVD because of the high densities of electrons and metastables which should ensure an efficient dissociation of the thin film precursors with a homogeneous discharge and because of the ion flux to the surface which should be efficient to densify the coating. In order to complete this study, the next work in progress is focusing on the transition between these modes, the importance of the secondary electron emission coefficient and the influence of the RF voltage amplitude.

CHAPITRE IV

DBD-DF COMPRÉHENSION DE LA TRANSITION DU MODE-α au MODE-α-γ

IV.1. Présentation de l'article

Ce chapitre vient en complément du précédent qui mettait en avant un changement de régime causé par l'augmentation de la tension de polarisation basse fréquence (50 kHz-0 à 1300 V) d'une décharge radio fréquence (5 MHz-350 V) initialement en mode-α vers un mode α-γ. Ce chapitre quant à lui, a pour objectif d'étudier et de comprendre les mécanismes mis en jeu dans cette transition. La configuration expérimentale ainsi que le modèle fluide 1D utilisés sont les mêmes que précédemment. Dans cet article, la radio fréquence est à 5 MHz avec une tension variable (250, 300 et 350 V) et la basse fréquence est à 50 kHz avec une tension allant de 0 à 1300 V. Pour mieux déterminer la relation entre l'ionisation dans le gaz, l'émission secondaire et la transition de régime de décharge, nous nous sommes appuyé sur les possibilités offertes par les expériences et la modélisation : l'effet de la quantité de NH_3 qui agit sur la contribution de l'ionisation Penning a été étudié expérimentalement et l'effet de la valeur du coefficient d'émission secondaire d'électron à la cathode a été étudié numériquement. Ainsi, les différents paramètres qui contrôlent l'ionisation ont été envisagés.

La partie expérimentale porte sur la spectroscopie d'émission optique. L'analyse de la simulation est centrée sur les variations des densités moyennes de particules, de la création d'électron dans la gaine et son auto-entretient, de la tension gaz, de la puissance absorbée par particules.

La suite du chapitre est consacrée à l'article intitulé « *Atmospheric pressure dual RF-LF frequency discharge : transition from α to α-γ-mode* » *.

Les expériences ont été réalisées au laboratoire CNRS-PROMES de Perpignan en France. Le modèle fluide 1D utilisé a été développé par G. Hagelaar du CNRS-LAPLACE de Toulouse en France. Afin d'éviter les redondances, les références de l'articles sont incluses dans la liste complète de références située en fin de thèse.

Publication : R. Magnan, G. Hagelaar, M. Chaker and F. Massines, 2020, *Plasma Sources Science and. Technology*, **Accepté le 20/10/2020** (avec modifications mineures).

IV.2. Atmospheric pressure dual RF-LF frequency discharge: transition from α to α-γ-mode

Romain MAGNAN[1,2], Gerjan HAGELAAR[3], Mohamed CHAKER[2] and Françoise MASSINES[1]*

[1]Laboratoire Procédés Matériaux et Energie Solaire, PROMES CNRS, UPR 8521, Rambla de la thermodynamique, 66100 Perpignan, France

[2] Institut National de la Recherche Scientifique, 1650 boulevard Lionel Boulet J3X1S2 Varennes, Canada

[3] Laboratoire plasma et conversion d'énergie, UMR5213, 118 Route de Narbonne, 31077 Toulouse, France

* Corresponding author, françoise.massines@promes.cnrs.fr

Abstract

This work is a contribution to a better understanding of the transition from α to α-γ-mode in dual frequency discharge at atmospheric pressure. Based on experiments and numerical modelling, it is focused on radio frequency (5 MHz)-low frequency (50 kHz) plane/plane dielectric barrier discharges in a Penning mixture (Ar-NH_3). The discharges are in the α-RF mode with three different voltage amplitudes (250, 300 and 350 V), biased by an LF voltage with an amplitude ranging from 0 to 1300 V. When the LF voltage amplitude increases, there is a threshold representing the transition from α to α-γ-mode (around 400 V for a 2 mm gap and 133 ppm of NH_3) from which both the argon and NH emissions drastically increase. Increase of the NH_3 concentration leads to a decrease of the LF voltage amplitude required to reach the α-γ-mode (experiment). The transition from α to α-γ-mode is initiated when the ionization in the sheath increase and the α-γ-mode is established when this ionization becomes higher than the self-sustainment criterion (1/ γ). The transition from α to α-γ-mode results in an increase of the particle densities and a stabilization of the gas voltage independently of the LF voltage amplitude. Without secondary electron emission there is no transition. In the model, increasing the secondary emission coefficient from 0.05 to 0.15 leads to a decrease of the LF voltage amplitude required to transit from α to α-γ-mode from 700 to 550 V.

Keywords: Dielectric barrier discharge (DBD), atmospheric pressure plasma, dual frequency

IV.2.1. Introduction

Dielectric Barrier Discharges (DBDs) are an easy and robust solution to generate low temperature discharges at atmospheric pressure. Low Frequencies (LF) DBDs have many applications including polymer treatment [102], ozone generation [103], air flow control [104], plasma medicine [105]. High quality thin films like water barrier [72], [106]–[109] or antireflective and passivating film for photovoltaic cells [37], [48], [49], [110] are synthesized using diffuse, streamer-free, linear DBDs. They are easy to scale up for in-line production in conditions similar to corona treatment. One of the key issues for applications is the low power of diffuse DBD which often limits the precursor decomposition and the thin film growth rate. Rising the excitation frequency from kilohertz to megahertz is a solution to sharply increase the DBD power level and thus to reduce the processing time [25], [48]. In the radio frequency (RF), α-RF mode, the discharge is sustained by the electrons generated in the gas bulk and the dielectric is not necessary to ensure the discharge stability. However, the highest power values are reached in the γ-mode. In γ-mode, the atmospheric pressure discharge tends to localize and a DBD configuration is helpful to achieve a diffuse discharge [56], [111]. At atmospheric pressure, the transition from α-mode to γ-mode is observed in RF discharges [62], [68], [133] as well as in dual RF-LF[134]. According to the literature, there are to distinct ways two reach the transition: either to increase the electric field into the sheath by increasing the voltage amplitude [68] or to increase the secondary electron emission by applying a low frequency voltage able to transport the ions to the cathode [134]. Bischoff *et al* [133] studied the modification of the electron power absorption dynamics induced by changing the driving voltage amplitude and the N_2 concentration in atmospheric pressure plasma jets operated at 13.56 MHz in He/N_2 Penning mixture. Their experiments are based on phase resolved optical emission spectroscopy and their simulations are performed with a Particle In Cell (PIC) code including Monte Carlo treatment of collision processes (PIC MCC). Their plasma jets can operate in two different modes: the Ω- and the Penning-mode. In the Ω-mode, ionization occurs in the plasma bulk and reaches its maximum together with the current. Ionization results from the high electric field in the bulk. In the Penning-mode, the ionization maximum takes place at the sheath edge. Penning ionization occurs in the sheath. The electrons are accelerated by the sheath electric field and multiplied by collisions. The drift of the positive ions toward the cathode induces the emission of secondary electrons which are accelerated and multiplied collisionally in the sheath. Increasing the driving voltage leads to a transition from Ω- to Penning mode, the electrons generated in the sheath being accelerated and multiplied toward the bulk. Increasing the N_2 concentration by increasing the reactive gas flow induces a transition

from Penning- to Ω-mode. This transition is attributed to an increase of the total pressure in the jet, which enhances the number of collisions. In a dual frequency (DF) plasma (14 MHz– 2 MHz) at atmospheric pressure, increasing the voltage amplitude of the lower frequency component induces the increase of the electric field into the sheath. Ionization then takes place within the sheath and the transition from the α-mode to the γ-mode occurs [62]. Observations show a change in the ionization mechanism from wave riding to cathode secondary emission associated with an increase of the electron temperature.

Another way to induce the transition is by adding a low frequency (LF) voltage to a RF-DBD. In this case, the γ-mode is only reached for some microseconds when the LF voltage is maximum. The efficient transport of the ions towards the cathode induces a high secondary electron emission increasing the metastable production and the ionization in the sheath. This was for example observed by applying a 50 kHz voltage to a 5 MHz DBD in Ar/NH_3 mixture [134] or 200 kHz on 13.56 MHz [68]. In [134], for an LF voltage amplitude lower than some threshold, the increased ion loss to the cathode is not compensated by increased ionization and the plasma density thus decreases. For an LF voltage amplitude above the threshold, when the LF and RF cathode are the same electrode, the ionization in the sheath due to the multiplication of secondary electron is high enough to counterbalance the ion loss and the discharge is γ-RF during 1/5 of the LF cycle. In this mode, the gas voltage is controlled by the dielectric charge like in a low frequency DBD. Around the gas voltage maximum, for each RF cycle, the discharge is alternatively an α-RF and a γ-RF discharge. In this study, whatever the discharge mode, the mechanism governing ionization is Penning ionization.

To avoid confusion, given that the γ-mode occurs only during 1/5 of the LF cycle and that the discharge is in α-mode during the remaining time, we will denominate this regime as used α-γ-mode in the following.

In this work, we use the same system/tools/model as before [134] to investigate the mechanisms involved in the transition between α-mode and α-γ-mode. For that purpose, the effect of the parameters that strongly influence the ionization rate are studied in the case of a RF-LF dual frequency DBDs in Ar-NH_3. These parameters are the amplitude of the RF and LF voltages and the NH_3 concentration in argon. As NH_3 is ionized by collision with Ar metastable atoms, its concentration changes the ratio of direct ionization as compared to Penning ionization and the effective ionization level as well. Emission spectroscopy and fluid model results are presented and discussed in view to explain the reasons of the transition from α-RF to α-γ-RF. The model also allows studying the effect of the gamma coefficient.

IV.2.2. Experimental set-up

The discharge cell and its power supply is schematically shown in **Figure IV-1**.

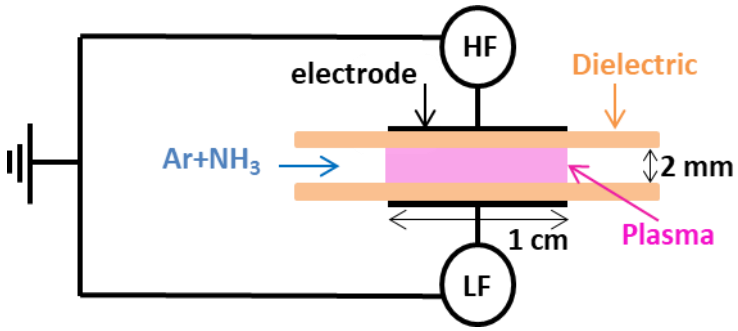


Figure IV-1. Schematic drawing of the discharge cell

A usual plane-to-plane dielectric barrier discharge configuration is used inside an airtight chamber. Each electrode has a 1 cm × 5 cm surface and is covered by a dielectric layer (alumina Al_2O_3) of 1 mm thickness. The chamber is pumped and the reactor filled with argon 2 Alphagaz (Air Liquide) up to atmospheric pressure. The argon flow rate is 3 ℓ min^{-1} and NH_3 is added with a concentration from 10 to 300 ppm in order to obtain a Penning mixture. The gas flows along the electrode which is 1 cm long. The gap gas is 2 mm. The plasma is ignited by applying the RF voltage between one of the electrodes and the ground while the LF voltage is applied between the other electrode and the same ground. Both sinusoidal frequencies are delivered by the same waveform generator (KEYSIGHT 33500B Series) that provides a way to synchronize them. Each frequency feeds an amplifier connected to a high-voltage transformer. For the RF signal, the waveform generator is connected to a broadband power amplifier (PRANA GN500) operating in the 100 kHz-200 MHz range linked to a homemade transformer that delivers a frequency of 5 MHz. For the LF signal, the waveform generator is connected to an audio amplifier (Crest CC4000) connected to an up-voltage transformer (Boige & Vignal) designed to operate from 40 to 60 kHz. The electrical measurements are performed using a current probe (LILCO LTD 13W5000) and voltage probes (Tektronic P6015A 75 MHz) connected to an oscilloscope (Tektronix DPO4104 1 GHz). In this work, the 5 MHz RF frequency has a voltage amplitude (V_{RF}) varying from 250 to 350 V while and the 50 kHz LF frequency has a voltage amplitude (V_{LF}) varying from 0 to 1300 V. Optical emission spectroscopy (OES) with long exposure time (40 ms) is performed with a Maya2000Pro spectrometer (Ocean Optics) characterized by a 14 µm pixel size, a 25 µm slit width and a 600 µm fiber with a collimator lens. The light emission is integrated over the 5 cm x 1 cm of the plasma. The 1-D fluid model used is detailed in [134], where both the model equations and the kinetic reactions are described. This model solves the electron, ion and metastable continuity and momentum transfer equations

coupled to Poisson's equation. The energy equation is also solved for the electrons. This model includes five particles (Ar, Ar^+, Ar_2^+, Ar* and electron) and ten reactions (summarized in **Table** IV-1) , the Penning reaction controlling the ionization. This model was successfully tested in [20], where a good agreement with the experimental results was found.

Table IV-1. Model kinetic reactions and rate coefficient

Reaction		Rate coefficient	Ref
1)	$e + Ar \rightarrow e + Ar^*$	$F(T_e)$	[116][118][119]
2)	$e + Ar_2^+ \rightarrow Ar^* + Ar$	$7.35 \times 10^{-14} \times Te^{-0.67}$ m^3 s^{-1}	[120]
3)	$Ar^* \rightarrow Ar$	1.5×10^6 s^{-1}	
4)	$e + Ar^* \rightarrow e + Ar$	2×10^{-13} m^3 s^{-1}	
5)	$e + Ar^* \rightarrow 2e + Ar^+$	$F(T_e)$	
6)	$e + Ar \rightarrow 2e + Ar^+$	$F(T_e)$	
7)	$2Ar^* \rightarrow Ar + e + Ar^+$	$6,4 \times 10^{-16}$ m^3 s^{-1} (branching ration 0.3)	[121]
8)	$2Ar^* \rightarrow e + Ar_2^+$	$6,4 \times 10^{-16}$ m^3 s^{-1} (branching ration 0.7)	[121]
9)	$Ar^* \rightarrow e + Ar^+$ (Simulation of NH_3 Penning ionization)	2.06×10^5 s^{-1}	[122]
10)	$Ar^+ + 2Ar \rightarrow Ar_2^+ + Ar$	2.5×10^{-43} m^6 s^{-1}	[122][123]

IV.2.3. Results and discussion

The aim of this section is to understand the transition from α to α-γ-mode using the experimental and modelling results. The experimental results are focused on optical spectroscopy. The evolution of specific plasma emission lines as a function of the LF voltage for the three RF voltage values are discussed. Subsequently, the effect of the NH_3 concentration on the voltage values at the transition from α to α-γ-mode are presented. Then, the modelling results for similar voltage values are discussed to explain the transition. These results include the ionization into the sheath, the mean particle densities, the gas voltage, the power absorbed per electron and the consequence of the secondary electron emission coefficient.

IV.2.3.1. Experimental results

Our previous study [134] showed that in the experimental conditions used in the present work, the DF-DBD is in the α-mode when RF is 5 MHz-350 V and LF is 50 kHz-400 V. It is in the α-γ-mode for RF at 5 MHz-350 V and LF at 50 kHz-1000 V. Emission spectra observed in these two conditions are shown in **Figure IV-2.** This figure illustrates the main similarities and differences between the emission spectra of α and α-γ-DF-DBD modes.

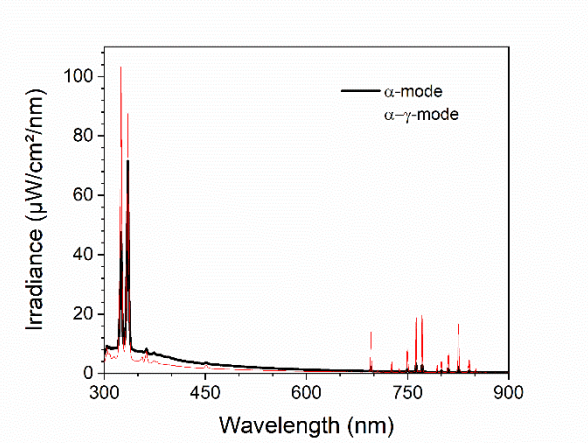
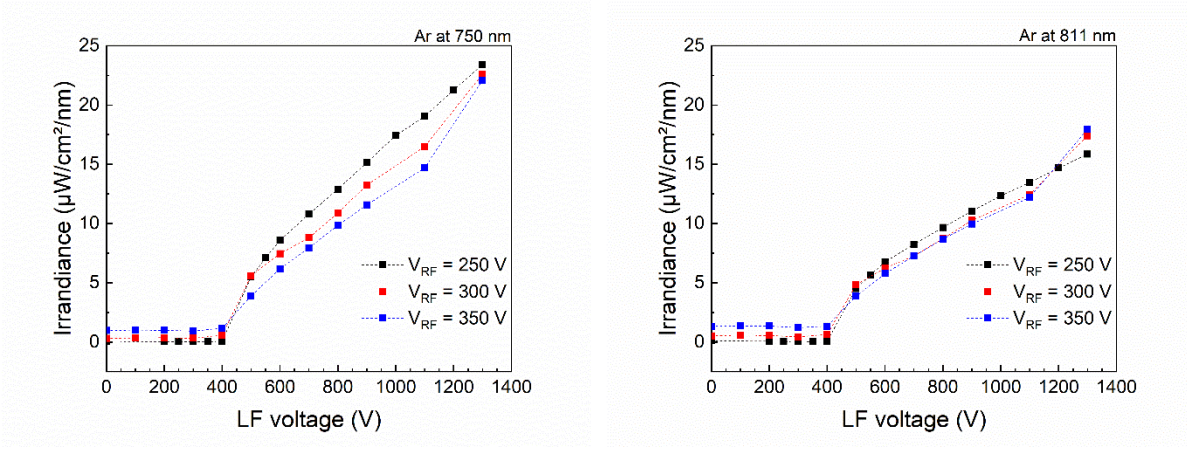


Figure IV-2. DF-DBD plasma irradiance for RF at 5 MHz-350 V and for **a)** LF at 50 kHz-400 V (α-mode) and **b)** LF at 50 kHz-1000 V (α-γ-mode)

The emission lines and bands present in the spectra are the same whatever the discharge mode. In both modes, the emission band of NH at 324 and 336 nm and the argon emission occurring between 696 nm and 900 nm are found. The continuum emission characteristic of an RF discharge at atmospheric pressure is also always observed. The amplitudes of these different emissions only depend on the discharge mode.

When switching from α-mode to α-γ-mode, the two NH emissions increase and their ratio changes in such a way that the 324 nm becomes dominant. The argon emissions sharply increase. The continuum intensity principally attributed to Bremsstrahlung decreases while its shape does not change. These changes can be related to an increase of the electron energy; indeed, the excitation energy threshold for the upper level of the NH 324 nm transition (5.42 eV) is higher than that of the NH 336 nm transition (3.69 eV). Moreover, high electron energy (13 eV) is needed to excite argon energy levels from the ground level. The transition from DF-DBD α-mode to DF-DBD α-γ-mode results in an increase of all the emission lines or bands requiring highly energetic electrons. This is in agreement with the results of numerical modelling presented in [134] showing that the transition from α to α-γ-mode induces an increase by a factor 3 of the mean argon metastable density which is the average on time and space. The Penning reaction is responsible for 95 % of the ionization in the α-mode and to 80 % in the α-γ-mode, while direct ionization increases from 0 to 15 %. In view these different emission spectra for the α and α-γ-modes, the amplitude of the Ar lines at 750 nm and at 811 nm and of the NH band at 324 nm can be used to understand the effect of both RF and LF voltage amplitudes and NH_3 concentration on the discharge mode transition. The argon lines at 750 nm and 811 nm are due to the transitions $2p_1 \rightarrow 1s_2$ and $2p_9 \rightarrow 1s_5$, respectively. The $2p_1$ level is mainly populated by electron excitation from the $^1S_0$ ground state (0 eV) of argon and the $2p_9$ level (13.08 eV) from the $1s^5$ metastable level (11.55 eV) [135], [136]. The argon line at 750 nm therefore provides information on the density of high-energy electrons (>11.55 eV) whereas the 811 nm mainly depends on the densities of argon metastable atoms and lower-energy electrons. The NH band at 324 nm is related to the lower-energy electrons. Previous studies [25] have shown that in RF-DBD the Ar emission is more localized close to the cathode sheath. **Figure** IV-3 presents the evolution of the argon line intensity at 750 nm and 811 nm and of the NH band at 324 nm as a function of the V_{LF} for three V_{RF}, namely 250, 300 and 350 V. The discharge is initiated with 133 ppm of NH_3. There is a sharp increase of all emissions for V_{LF} above 400 V. This is in agreement with the variation with V_{LF} of the average and maximum light intensity measured from 450 to 800 nm with a photomultiplier and of the current measurement presented in [134]. These measurements were related to the variation of the average electron and ion densities calculated by the model and attributed to the transition from α-RF mode to α-γ-RF mode. **Figure IV-3** shows that whatever the V_{RF}, this transition occurs for the same value of V_{LF}. In other words, V_{RF} does not influence the transition from α-mode to α-γ-mode.

a) b)



c)

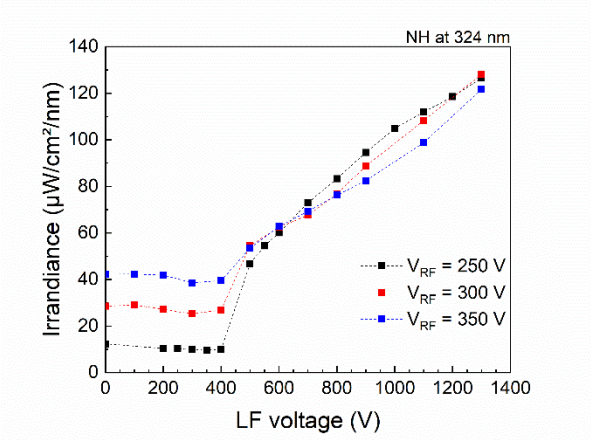


Figure IV-3. Variation of the emission intensity as a function of the LF voltage amplitude for V_{RF} = 250, 300 and 350 V of **a)** Ar line intensity at 750 nm, **b)** Ar line intensity at 811 nm, **c)** NH band intensity at 324 nm

Up to V_{LF} = 400 V, i.e. in the α-mode the NH band intensity significantly increases with V_{RF}, while the Ar lines are weakly influenced. This could be explained by the increase of bulk plasma density in the α-mode. Furthermore, increasing V_{LF} leads to a slight decrease of the three lines until the 400 V threshold value. Beyond, all sharply increase with V_{LF}. After the intensity jump, the NH emission remains about the same at any V_{RF} which implies that the jump is higher at low V_{RF} values. Another aspect is that the emission intensity of the Ar line at 750 nm, which largely depends on high energy electrons, is lower for higher V_{RF} in the α-γ-mode.

According to these emission spectroscopy results, the V_{RF} voltage does not influence the transition from α to α-γ-mode, even if the voltage applied to the electrodes is the sum of V_{RF} and V_{LF}. To understand why the effect of the V_{RF} amplitude is so negligible on the V_{LF} transition

threshold between α and α-γ-modes, the concentration of NH_3 was varied. It could indeed be a key factor influencing the effective ionization frequency of the gas. In RF-DBD, Penning ionization ($Ar^* + NH_3 \rightarrow Ar + NH_3^+ + e^-$) plays a significant role. According to our previous results [134], its contribution to ionization is 95% in the α-mode and 80% in the α-γ-mode. A well mastered solution to increase the ionization is to increase the NH_3 concentration.

Figure IV-4 presents the dependence on the NH_3 concentration of the LF voltage threshold leading to the transition from α-mode to α-γ mode (Fig. 4a) and of the RF-DBD voltage breakdown (Fig. 4b). The V_{LF} threshold values reported in **Figure IV-4a** correspond to the jump location for the NH and Ar emissions, which is the signature of the transition from α to α-γ-mode. V_{RF} was kept at 300 V for these measurements as this value ensures to always ignite the discharge provided the NH_3 concentration is higher than 10 ppm. Otherwise, this voltage is too low to achieve a RF-DBD without NH_3.

a) b)

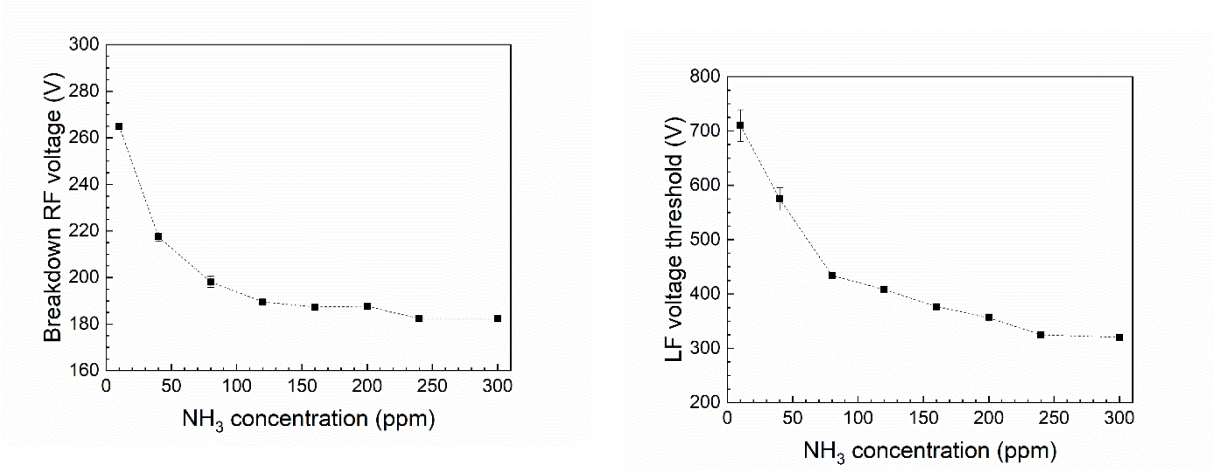


Figure IV-4. Effect of NH_3 concentration on **a)** the breakdown voltage of the RF DBD (5 MHz) and **b)** the LF voltage value at the transition between α and α-γ-modes for V_{RF} = 300 V

As presented in **Figure IV-4b**, the breakdown voltage of the RF-DBD drastically decreases when the NH_3 concentration increases from 10 to 120 ppm. For higher concentrations, the breakdown voltage is almost constant showing that Penning ionization is more limited by the concentration of Ar metastables than the NH_3 concentration. The voltage threshold yielding the switch from α to α-γ-modes is presented in **Figure IV-4b** as a function of the NH_3 concentration. It clearly decreases with the NH_3 concentration, particularly for concentrations lower than 120 ppm suggesting that the larger multiplication of the electrons due to Penning

ionization which decreases the breakdown voltage, also decreases the threshold between α and α-γ-modes.

In conclusion, according to these experimental results, the transition from α to α-γ-modes depends on both the V_{LF} amplitude and the NH_3 concentration but not on the V_{RF} amplitude. At a first glance, we can consider that V_{LF} controls the secondary emission of electrons from the cathode and NH_3 the ionization. Thus, the transition depends on the flux of secondary electrons emitted from the cathode and especially their multiplication into the sheath. In the next section, the simulation results are presented to complete the experimental study and to shed light on the mechanisms governing the transition from α to α-γ-modes.

IV.2.3.2. Modelling results

The modelling study was carried out for the conditions used in the experiment: V_{LF} varying from 0 to 1300 V, three V_{RF} values: namely 250, 300 and 350 V and a NH_3 concentration of 200 ppm. The secondary electron emission coefficient (γ) was varied from 0 to 0.15.

Comparison of experimental and numerical modeling results

The variation of the mean densities of electrons (n_e) and Ar* (n_{Ar^*}) and their ratio as a function of the LF voltage amplitude are presented in **Figure IV-5** for V_{RF} = 250, 300 and 350 V and γ = 0.10. These densities are the average over the gap distance and a LF cycle.

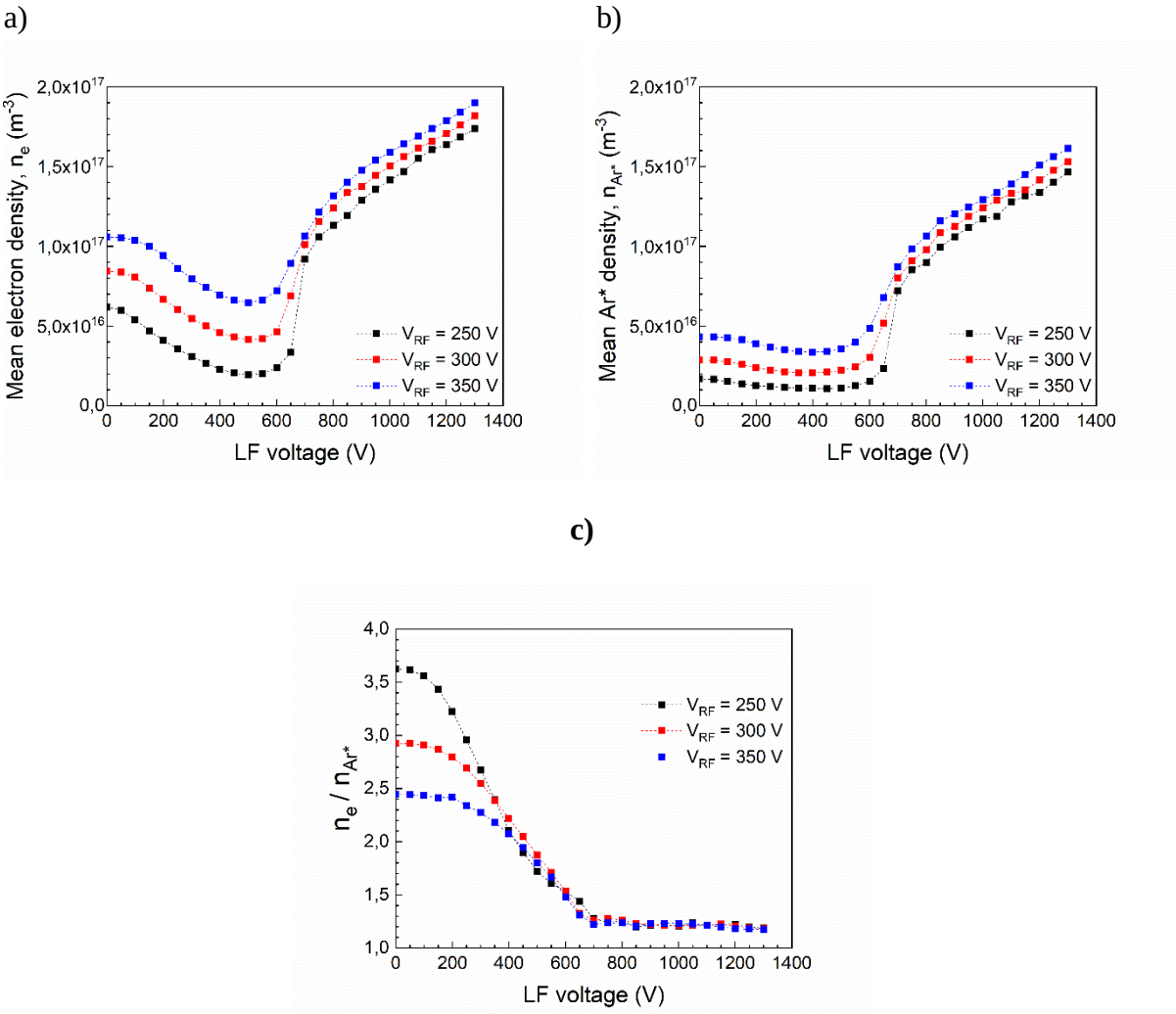


Figure IV-5. Variation as a function of the LF voltage amplitude for V_{RF} = 250, 300, 350 V and γ = 0.10 of **a)** the mean density of electron (n_e) **b)** the mean density of Ar metastable (n_{Ar^*}) and **c)** the ratio of the mean density electrons and the Ar metastable

Figure IV-5a-b shows that in the α-mode the densities increase with V_{RF}. The behavior of electron and metastable densities are similar, with a transition around V_{LF} = 500 V for the three V_{RF} values. Below 500 V, all the densities decrease with increasing the LF voltage due to the uncompensated ion losses, large enough to reduce the RF power. Between 500 and 700 V both densities drastically increase. The electron density is enhanced by a factor of 2 to 5 and the Ar* density by a factor of 2 to 6, depending on V_{RF}, the increase being larger for the lower V_{RF}. Moreover, the influence of V_{RF} is larger below the transition. The drastic increase of the electron and metastable density above 500 V might be due to an additional γ-breakdown which induces the electron multiplication into the sheath, thus explaining the increase of the mean particle densities. Above 700 V the densities increase linearly with V_{LF}. The larger V_{RF}, the larger the densities are. However, this effect is significantly smaller for the α-γ-mode than for α-mode.

These variations are similar to the variation of the measured intensity of the Ar and NH emissions presented in **Figure IV-3**. According to emission spectroscopy and modeling results (i) the V_{LF} value at the transition is independent of V_{RF}, (ii) during the α-mode, V_{RF} affects the discharge as clearly observed on NH emission and mean particle densities, and (iii) in the α-γ-mode, the emissions and the mean densities increase linearly with V_{LF}.

According to **Figure IV-5c**, the ratio of the electrons to metastable densities also clearly illustrate the transition from α to α-γ-mode. The density of electrons is always larger than that of Ar metastables. The difference is smaller (ratio close to 1 in the α-γ-mode while it varies from 3.5 to 2.5) when V_{RF} decreases from 350 to 250 V. From about V_{LF} = 200 V, the difference decreases in the DF-DBD to reach a ratio independent of V_{RF} around V_{LF} =400 V. The ratio continues to decrease until the transition ends at about 700 V whatever V_{RF}. Then it stabilizes at 1.2 e/Ar* once the α-γ-mode is established.

One may wonder why the V_{LF} value at the transition from α to α-γ-modes does not depend on the V_{RF} amplitude in our case. The behavior of a DBD depends on the voltage applied to the gas (V_g) defined by the difference between the voltage applied to the electrodes ($V_a = V_{RF} + V_{LF}$) and that applied to the dielectrics (V_{ds}). **Figure IV-6a** presents the variations of V_a, V_g and V_{ds} over a LF cycle in the α-mode (RF at 5 MHz-350 V and LF at 50 kHz-400 V). In this case, the charge on dielectrics is low and V_a and V_g are thus similar. However, in the α-γ-mode (RF at 5 MHz-350 V and LF at 50 kHz-1000 V), according to **Figure IV-6b**, V_g drastically decreases once the γ-mode is reached because of the drastic increase of the discharge current. Thus, V_g rather than V_a should be considered to understand the discharge behavior.

a) b)

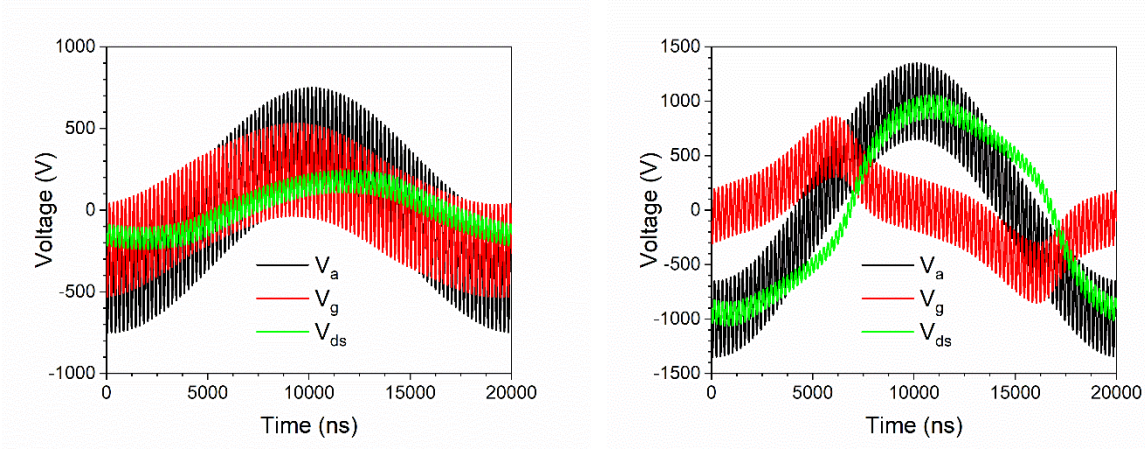


Figure IV-6. time-dependence of the voltage applied to the electrodes (V_a), on the voltage across the gas gap (V_g), and the voltage applied to the dielectrics (V_{ds}), over one LF cycle for discharge in **a)** α-mode (RF at 5 MHz-350 V and LF at 50 kHz-400 V) and **b)** α-γ-mode (RF at 5 MHz-350 V and LF at 50 kHz-1000 V)

In **Figure IV-7** the maximum of the gas voltage (V_{gMax}) is presented as a function of V_{LF} for V_{RF} = 250, 300 and 350 V and γ = 0.10.

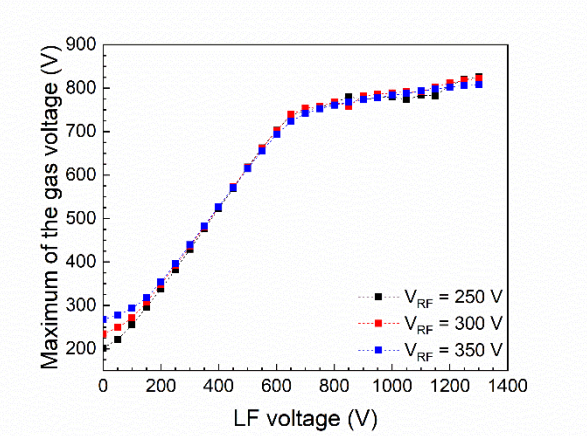


Figure IV-7. Variation of the maximum of the gas voltage for V_{RF} = 250, 300 and 350 V and γ = 0.10 as a function of the LF voltage amplitude

V_{RF} has only an influence from 0 to 200 V. From 200 V to 600 V, V_{gMax} is multiplied by a factor of 2. As the dielectrics used in our experiments have a dielectric permittivity ε = 9, the corresponding larger charge on the dielectrics induces a larger V_{ds} voltage explaining why V_{RF} does not modify V_{gMax}. For V_{LF} values above 600 V, V_{gMax} only slightly increases to reach about 800 V, showing that the γ-mode occurs for a constant V_{gMax} value which is independent of V_a. This behavior indicates that the discharge turns into γ-mode as soon as the gas voltage value allows the γ-breakdown. In this mode the current is large enough to rapidly increase V_{ds} and to decrease V_g. This behavior is the usual behavior of a low frequency DBD as shown in [134].

The influence of the γ secondary emission coefficient on the maximum of the gas voltage is illustrated in **Figure IV-8** for γ = 0, 0.05, 0.10 and 0.15 at the highest V_{RF} value considered in this work, namely 350 V, using γ = 0 as a reference.

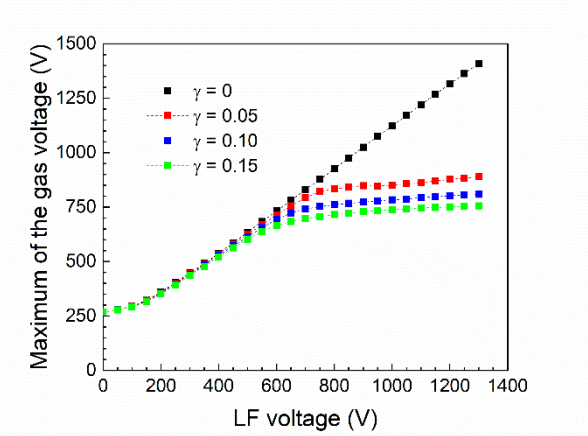


Figure IV-8. Variation of the maximum of the gas voltage for γ = 0, 0.05, 0.10, 0.15 and V_{RF} = 350 V as a function of the LF voltage amplitude

As expected, in the α-mode no effect of the γ coefficient on V_{gMax} occurs. In the α-γ-mode, V_{gMax} slightly decreases when the secondary electron emission coefficient increase. The transition also occurs for lower V_{LF} from700 V to 550 V for γ increase from 0.05 to 0.15. Without secondary electrons, no transition from α to α-γ-mode takes place.

Contribution of the different ionizations mechanisms

We consider that the ionization mechanisms comprise ionization in the plasma bulk, sustained by ohmic heating by the electron current in the bulk, and ionization in the sheath due to the multiplication of secondary electrons emitted from the wall. The sheath oscillates with the RF voltage and is modulated by the LF voltage and (in the α-γ regime) by the γ-breakdown. To separate the bulk ionization from the sheath ionization at any time, we consider that the sheath region is characterized by $n_e/n_i \ll 1$ and the bulk region by $n_e/n_i \geq 1$. Hence we split the spatial profile of the electron source term $S(x)$ (number of ionizations per unit volume and per unit time, as a function of position x) into two contributions as follows:

$$S(x) = S_{sheath}(x) + S_{bulk}(x) \quad \textbf{(IV-1)}$$

$$S_{sheath} = S \max\left(1 - \frac{n_e}{n_i}, 0\right) \quad \textbf{(IV-2)}$$

$$S_{bulk} = S \min\left(\frac{n_e}{n_i}, 1\right) \quad \textbf{(IV-3)}$$

In these equations, the source term is multiplied by space-dependent weight functions, equation (2) and (3), varying between 0 and 1 with a smooth transition around the sheath edge;

the max and min limiters are included to prevent negative values of S_{sheath} in the plasma bulk (in case $n_e > n_i$). The total sheath ionization rate per wall surface area is:

$$\Gamma_{sheath} = \int_{x_{wall}}^{x_{max}} S_{sheath}\,(x)dx \qquad \textbf{(IV-4)}$$

Integration is from the wall to the position of the maximum electron density. Note that the upper integration limit is not very important, as long as it is located within the plasma bulk where the spatial profile of S_{sheath} has dropped to zero. In a similar way, the total bulk ionization rate per wall surface area Γ_{bulk} is obtained by integrating S_{bulk} between the walls. These integrated ionization rates can be compared directly with the flux of secondary electrons emitted from the wall surface, Γ_{wall}.

The total ionization rate in the sheath, as defined by the equations above, may not be caused completely by secondary electrons that cross the sheath but could also have a (small) contribution from the plasma bulk, especially near the sheath edge. In fact, the separation into sheath and bulk is not well defined. Therefore, the sheath ionization rate shown later should be regarded as an upper limit for the ionization of the secondary electron avalanche.

The time variation of the total electron production rate (integrated) in the bulk (Γ_{bulk}), in one of the sheaths (Γ_{sheath}) and at one of the walls (Γ_{wall}) over one LF cycle, for $\gamma = 0.10$ is presented in **Figure IV-9a** for the α-mode (RF at 5 MHz-300 V and LF at 50 kHz-400 V) and **Figure** IV-9**b** for the α-γ-mode (RF at 5 MHz-300 V and LF at 50 kHz-1000 V). The results in this figure have been averaged over the RF cycles.

a) b)

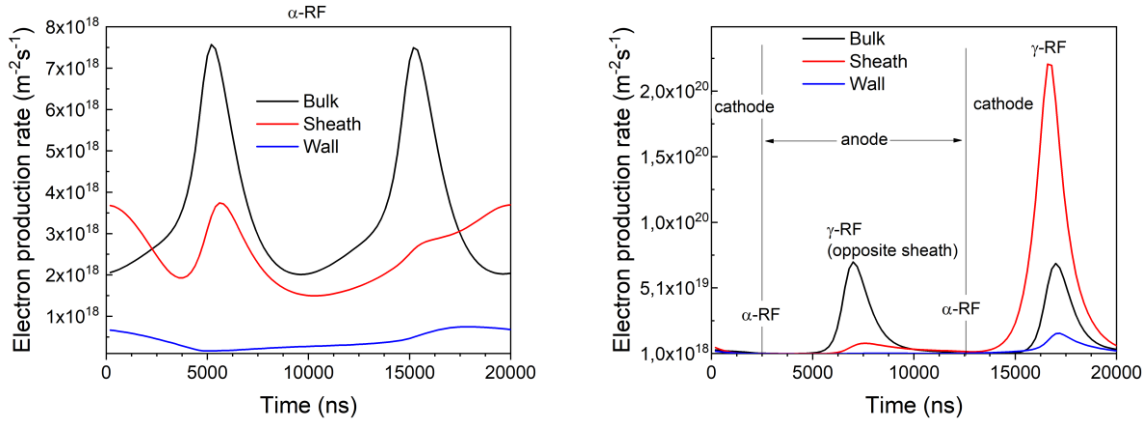


Figure IV-9. Electron production rate in the bulk, in one of the sheaths and at the corresponding wall over one LF cycle, averaged on a RF cycle with $\gamma = 0.10$ for **a)** α-mode (RF at 5 MHz-300 V and LF at 50 kHz-400 V) and **b)** α-γ-mode (RF at 5 MHz-300 V and LF at 50 kHz-1000 V). Anode and cathode indicate the wall polarity

In the α-mode, the secondary emission is low compared to the ionization in the sheath and in the plasma bulk. In the α-γ-mode, when the discharge is γ-RF, the ionization in the cathode sheath exceeds that in the bulk and the bulk ionization maximum is ten time larger than in the α-RF. At its maximum, the ionization occurs in the bulk for the α-mode, and in the sheath for the α-γ-mode.

It is well known in gas discharge physics [27] that the cathode sheath becomes self-sustained if each secondary electron produces enough ions in the sheath to cause the emission of one or more new secondary electrons. The criterion to determine if the ionization in the sheath is large enough to induce a self-sustained discharge is defined as:

$$\frac{\langle \Gamma_{sheath} \rangle_{RF}}{\langle \Gamma_{wall} \rangle_{RF}} > \frac{1}{\gamma} \qquad \textbf{(IV-5)}$$

with RF-averaged quantities defined as :

$$\langle X \rangle_{RF}(t) = \frac{\omega_{RF}}{2\pi} \int_{-\pi/\omega_{RF}}^{\pi/\omega_{RF}} X(t+t')dt' \qquad \textbf{(IV-6)}$$

where ω_{RF} is the angular RF frequency. The criterion is defined with values averaged over one RF cycle because the self-sustainment mechanism involving ion transport back to the wall is too slow to react to the RF fluctuations of the electric field in the sheath.

The left hand side of the criterion (5) can be understood as the average number of ionizations in the sheath per secondary electron emitted. **Figure IV-10** shows the maximum of this parameter, defined as the ratio of the maximum value of the sheath ionization rate $\langle \Gamma_{sheath} \rangle_{RF}$ that occurs during the LF cycle, to the maximum secondary electron flux $\langle \Gamma_{wall} \rangle_{RF}$ emitted from the wall during the cycle. This ratio is shown as a function of the LF voltage and compared with 1/γ for different γ (0.05, 0.1 and 0.15) and V_{RF} (250, 300 and 350 V) values. The threshold for self-sustained sheath is indicated by a horizontal line in each figure, labeled 1/γIn the α-γ mode, the ionization per secondary electron is significantly higher than 1/γ (expected for a self-sustained sheath in equilibrium) which is certainly related to the uncertainty on the sheath width.

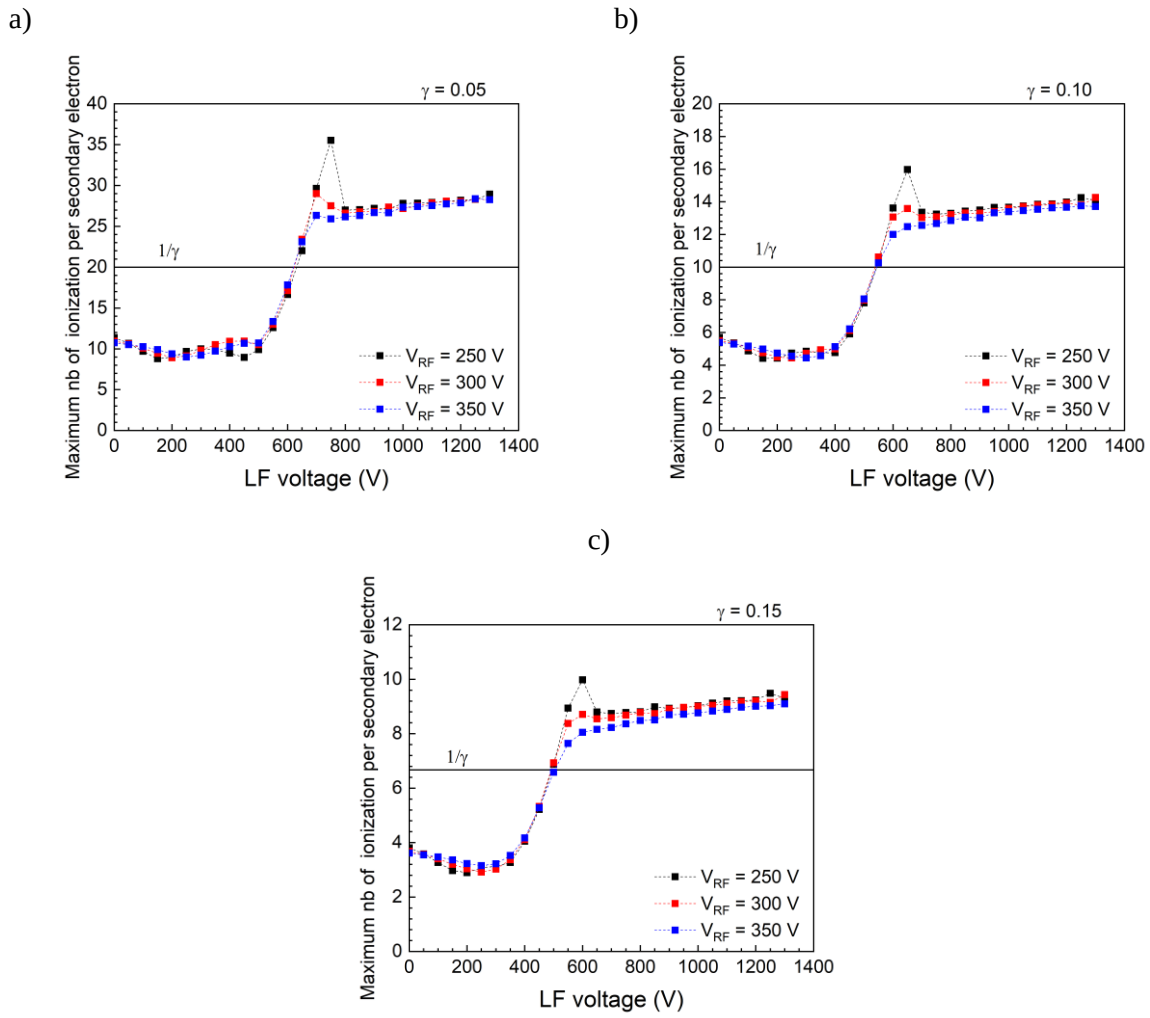


Figure IV-10. Maximum number of ionization per secondary electron (ratio of maximum sheath creation to maximum wall creation) for V_{RF} = 250, 300 and 350 V as a function of the LF voltage amplitude for **a)** γ = 0.05 **b)** γ = 0.10 and c) γ = 0.15

Whatever the secondary electron emission coefficient, the maximum number of ionizations per secondary electron almost follows the same shape as a function of the LF voltage and is independent of the RF voltage. Three zones are observed that clearly correspond to the α-mode, to the transition and to the α-γ-mode.

In the α-mode at low V_{LF}, there is not enough ionization for a self-sustained sheath, but beyond some V_{LF} value, the ionization in the sheath rapidly increases until the self-sustainment criterion is met at least at some time during the LF cycle. This transition from a non-self-sustained to a self-sustained sheath explains the observed transition of the discharge from the α-mode to the α-γ-mode

For a given γ, the ionization curves in **Figure IV-10** are almost independent of the RF voltage amplitude as it was the case of the gas voltage maximum in **Figure IV-7**. This suggests that this maximum gas voltage controls the RF-averaged ionization rate in the sheath.

Table IV-2 summarizes the effect of the γ value on the V_{LF} value at the transitions: the maximum V_{LF} of α-mode, the threshold V_{LF} for achieving a self-sustained sheath and the minimum V_{LF} for α-γ-mode. This latter V_{LF} voltage has been obtained from **Figure IV-10** and it corresponds to the value after the overshoot. In the α–γ-mode, the maximum number of ionizations per secondary electron remains constant. These values are reported in the **Table IV-2**.

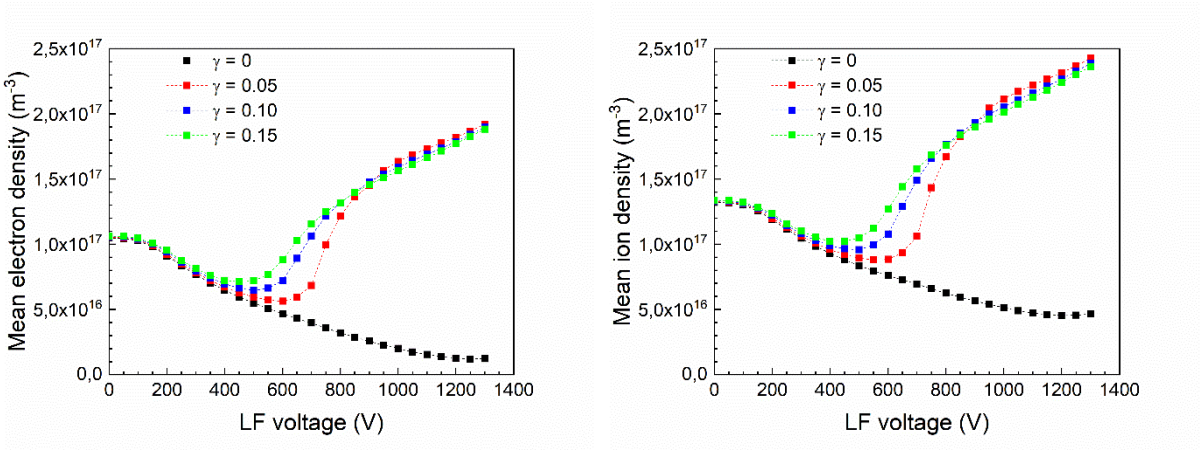
Table IV-2. Effect of the γ value on the VLF values at the transition

γ	V_{LF} max of α-mode (before the transition)	V_{LF} to reach the self-sustained criteria (1/γ)	V_{LF} min of α-γ-mode	(maximum number of ionizations per secondary electron for V_{LF} min of α-γ-mode mode) x (γ)
0.05	500 V	~ 625 V	800 V	27x0.05 = 1.35
0.1	400 V	550 V	700 V	13.5x0.1 =1.35
0.15	300 V	500 V	650 V	9x0.15 = 1.35

Whatever the γ value, increasing the LF voltage amplitude leads to a drastic increase of the maximum number of sheath ionizations per secondary electron in the sheath, until it is higher than the self-sustained criteria (1/γ). Thus, in a α-γDBD, the sheath is self-sustained. The transition from α to α-γ-mode is related to the ionization level in the sheath. This is in agreement with experimental results showing that the LF voltage transition decrease with the increase of the NH_3 concentration. Penning ionization is the dominant ionization mechanism and it increases with NH_3 concentration.

Figure IV-11 illustrates the consequences of sheath self-sustainability on the different average plasma particle densities. The consequence of varying the secondary electron emission coefficient on the mean value of electron, ion and Ar metastable densities is presented in **Figure** IV-11 for V_{RF} = 350 V.

a) b)



c)

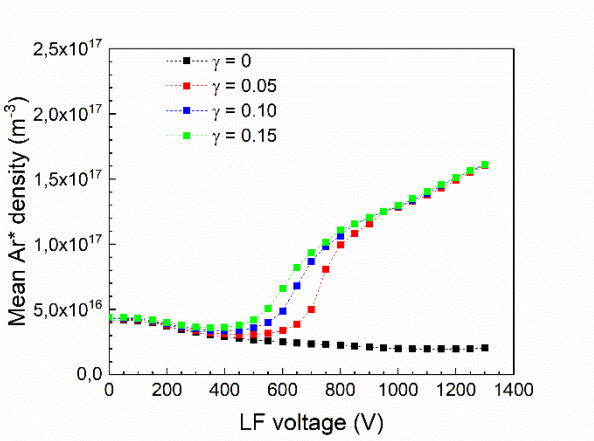


Figure IV-11. Variation as a function of LF voltage for $\gamma = 0, 0.05, 0.10, 0.15$ and $V_{RF} = 350$ V of the mean densities of **a)** electron **b)** ion and **c)** Ar*

In the α-mode, the γ coefficient has no influence on any of the densities, as it was the case for the gas voltage maximum. However, at the transition from α to α-γ-mode, between 400 and 800 V, all the densities are significantly dependent on the secondary electron emission coefficient. Without secondary electron emission, the mean average densities monotonously decrease until the discharge turns off for V_{LF} higher than 550 and 900 V when V_{RF} = 250 and 300 V, respectively.

The contribution of the secondary electron emission induces an increase of the densities which, for V_{LF} = 1300 V, reaches a factor of 15 for the electrons, of 5 for the ions and of 8 for the Ar metastable. Although for the same ion flux, the variation of the γ coefficient from 0.05 to 0.15 increases the electron flux from the cathode by a factor of 3, it only slightly increases the mean average electron and ion density and has no influence on the metastable atom density. This is

explained by the decrease of V_{gMax} during the γ-mode which decreases the creation of metastable atoms and the gas ionization. An additional explanation is that the γ-mode occurs only during 1/5 of the LF cycle.

RF versus LF power

The variation of the power absorbed per electron is also a typical parameter witch informs on the modification of the discharge as a function of the plasma parameters. As an example, **Figure** IV-12 shows the absorbed electron power density as a function of position and time during a single LF cycle in the α-γ regime (V_{RF} = 300 V, V_{LF} = 700 V and γ = 0.1). To simplify the analysis, the total electron power density is averaged over the RF cycle (**Figure** IV-12**b**) and compared to the LF power density (**Figure** IV-12**c**). These figures clearly point out the RF power absorption density in the plasma bulk and the LF power absorption density related to electron avalanche in the cathode sheath during the γ phase of the discharge.

The total time-averaged power density absorbed by the electrons is

$$P_{TOTAL} = -e\langle \Gamma_e E \rangle_t \qquad \textbf{(IV-7)}$$

where E is the electric field, Γ_e is the electron flux, and $-e$ is the electron charge. The LF contribution to this power density, shown in **Figure** IV-12, is calculated from the RF-averaged electric field and electron flux according to:

$$P_{LF} = -e\langle \langle \Gamma_e \rangle_{RF} \langle E \rangle_{RF} \rangle_t \qquad \textbf{(IV-8)}$$

It turns out that the LF power density can be negative in some part of the discharge near the anode (because the electrons diffuse against the electric force) but is always strongly positive in the cathode sheath due to the electron avalanche induced by secondary emission. Therefore, we assume that the power density absorbed by the secondary electron avalanches can be estimated from:

$$P_{LF}^{+} = \langle \max(-e\langle \Gamma_e \rangle_{RF} \langle E \rangle_{RF}, 0) \rangle_t \qquad \textbf{(IV-9)}$$

Similar expressions hold for the power absorbed by ions, and the LF power density turns out to be always positive in this case.

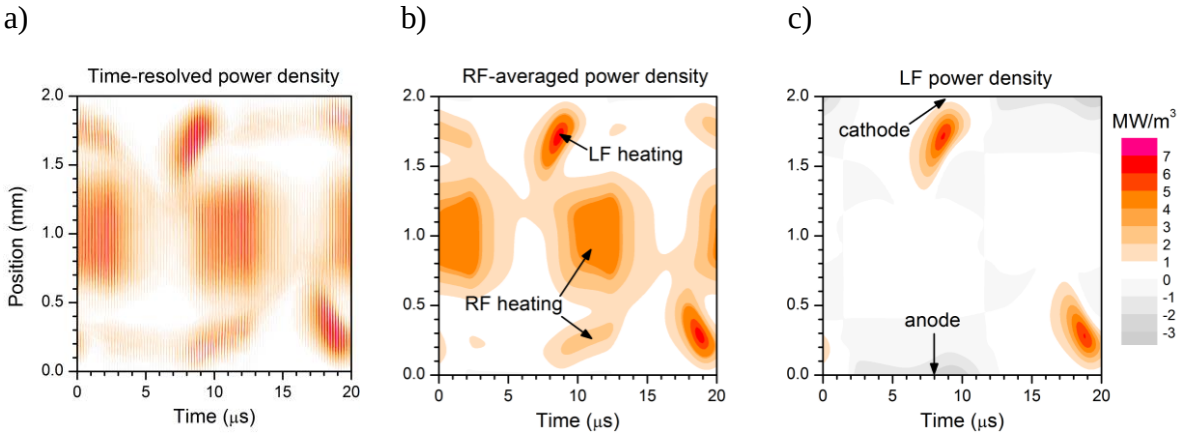


Figure IV-12. Simulated space and time variation of the power density absorbed by electrons during one LF cycle with V_{RF} = 300 V, V_{LF} = 700 V and γ = 0.1: **a)** RF-resolved power density $-e\Gamma_e E$, **b)** RF-averaged power density $-e\langle\Gamma_e E\rangle_{RF}$, **c)** LF component of power density $-e\langle\Gamma_e\rangle_{RF}\langle E\rangle_{RF}$, obtained from the RF-averaged electric field and RF-averaged electron flux.

The variation of the total absorbed power and its positive LF part, per electron and per ion, are presented in **Figure IV-13** for V_{RF} = 250, 300 and 350 V and for γ = 0.10 as a function of the LF voltage amplitude. These powers per electron/ion are defined as the ratio of the spatially-averaged power densities given above, to the spatially-averaged electron/ion density.

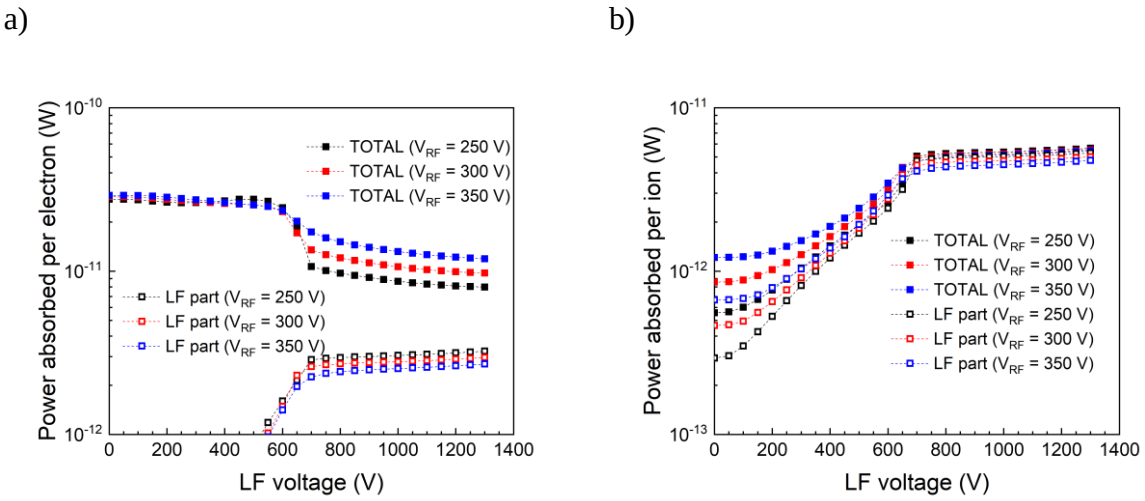


Figure IV-13. Absorbed power for V_{RF} = 250, 300 and 350 V and for γ = 0.10 as a function of the LF voltage amplitude per **a)** electron and **b)** ion

The total power absorbed per electron remains independent of the RF voltage amplitude until the V_{LF} transition threshold. The LF contribution to the power absorbed per electron increases with V_{LF} but remains low. The total power per electron is determined by the RF contribution (Total – LF part). Three zones are observed as a function of the LF voltage amplitude. First of all, the total power absorbed per electron is constant and independent of the RF voltage

amplitude, then it drastically decreases over 100 V at the transition, to finally decrease linearly once the α-γ-mode is reached. From the transition, the LF voltage amplitude makes electron heating less efficient likely because of the sheath thickness decrease. The power absorbed per ion is controlled by the LF voltage and increases with the LF voltage amplitude. It remains constant once the α-γ-mode is reached and the RF voltage dependence is less significant.

IV.2.4. Conclusion

On the basis of experiments and modelling, a better understanding of the transition of the DF DBD from α to α-γ-mode [134] is achieved in an Ar-NH_3 Penning mixture. The parameters investigated in this study are the RF and LF voltage amplitude as well as the NH_3 concentration in the experiments and the γ coefficient in the modelling. All these parameters determine the ionization rate.

Emission spectroscopy measurements shown that the transition results in a drastic increase of the argon and NH emissions. For 133 ppm of NH_3, it is observed for V_{LF} higher than 400 V independently of the RF voltage amplitude. The increase of the NH_3 concentration leads to a decrease of the LF voltage amplitude required to reach the α-γ-mode. This last observation is explained by an increase of the ionization rate through the Penning reaction which enhance the ionization in the sheath.

The numerical model shows that the transition from α to α-γ-mode occurs when the sheath becomes self-sustained (ionization into the sheath > 1/ γ). Once the α-γ-mode is reached, the maximum of the gas voltage remains quasi-constant. It is independent of both LF and RF voltage amplitudes.

The secondary electron emission coefficient (γ) does not influence the α-mode but allows the transition to occur at lower LF voltage amplitude and lower gas voltage maximum. Without secondary electron emission, $\gamma = 0$, no transition from α to α-γ-mode takes place. For $\gamma > 0$, increasing the secondary electron emission coefficient yields a decrease of the LF voltage amplitude required to switch from α to α-γ-mode: 700 V for $\gamma = 0.05$, 600 V for $\gamma = 0.10$ and 550 V for $\gamma = 0.15$. The mean densities of particles are almost independent of the γ value except during the transition.

In the α-γ-mode, the power absorbed by electrons is mostly due to RF while the power absorbed per ion is due to LF. In the α-mode, the power absorbed per electron is independent of the RF and LF voltage amplitude while the power absorbed per ion drastically increases with the LF voltage amplitude. In the α-γ-mode, the LF voltage amplitude makes electron heating less efficient and the power absorbed per ion remains constant.

CHAPITRE V

DÉPÔTS DE ZnO:V A PRESSION ATMOSPHERIQUE

Pour conclure cette première thèse sur le dépôt de Nps de ZnO :V mises en vol par l'interaction d'une DBD avec une cible de NPs, une configuration de réacteur adaptée a été conçue et testée. Tout d'abord nous avons cherché à déterminer si une DBD et en particulier une DBD double fréquence RF-BF pouvait mettre en vol les NPs constituant une cible. Puis, nous avons cherché à déposer ces NPs sur un substrat. Contrairement, aux décharges basse pression, qui permettent de pulvériser et déposer dans un seul et même plasma, la symétrie des DBD fait qu'une même décharge ne peut pas efficacement extraire et déposer des NPs. Nous avons donc cherché et mis en œuvre une solution pour décomposer spatialement les deux étapes du procédé avec comme objectif d'évaluer une faisabilité et non d'optimiser les dépôts.

Dans un réacteur de type corona, adapté pour traiter de grande surface en continue, le gaz est injecté sous la forme d'une lame qui traverse la zone plasma. Si cette lame de gaz est ensemencée en NPs, elle peut les transporter en aval dans une autre zone plasma optimisée pour le dépôt. C'est le principe qui a été utilisé pour concevoir une cellule qui décompose le procédé en deux étapes successives.

Pour étudier la mise en vol des NPs, la deuxième zone plasma a été remplacée par des grilles TEM perpendiculaires au flux de gaz et différentes conditions de décharge déduites des travaux précédents ont été testées. Ensuite, deux zones plasmas ont été couplées par le flux de gaz, pour étudier la faisabilité de la mise en vol de Nps d'une cible et leur dépôt sur un substrat et cerner les conditions opératoires les plus adaptées pour la 2ème zone plasma.

V.1. Présentation des cellules de décharge

Des cellules de décharge spécifiques ont été réalisées à PROMES pour étudier chacune des étapes. Afin de rester compatible avec le traitement de grandes surfaces, les DBD sont toujours du type plan/plan. Les résultats de l'étude des DBD DF (RF-BF) ont amené à opter pour un mélange de gaz Penning : argon (3,4 L/min) ammoniac (200 ppm) avec un gap gazeux de 2 mm. La vitesse du gaz et le guidage de l'écoulement évite toute recirculation du gaz et assure que la lame de gaz soit laminaire et uniforme dans l'ensemble de la cellule.

V.1.1. Cellule pour l'étude de la mise en vol des NPs

Pour étudier la mise en vol des NPs d'une cible, une cellule ayant la configuration présentée en **Figure V-1** a été réalisée. Elle permet d'évaluer la présence de nanoparticules extraites de la cible par le bombardement ionique généré par une DBD en récoltant les poudres sur des grilles TEM disposées dans le flux de gaz en aval de la décharge.

Dans cette configuration, comme dans tous les réacteurs corona utilisés pour traiter les films en continue, le gaz est injecté sous la forme d'une lame perpendiculaire au substrat. L'ensemble des angles composant le guide du gaz sont arrondis et les dimensions optimisées afin de limiter au maximum les effets de bord et assurer que la lame de gaz soit laminaire et uniforme à l'entrée de la zone plasma. Après la zone de décharge, le flux est confiné de façon à concentrer les NPs sur trois grilles TEM qui sont 6,5 cm en aval de la sortie de la décharge.

a) b)

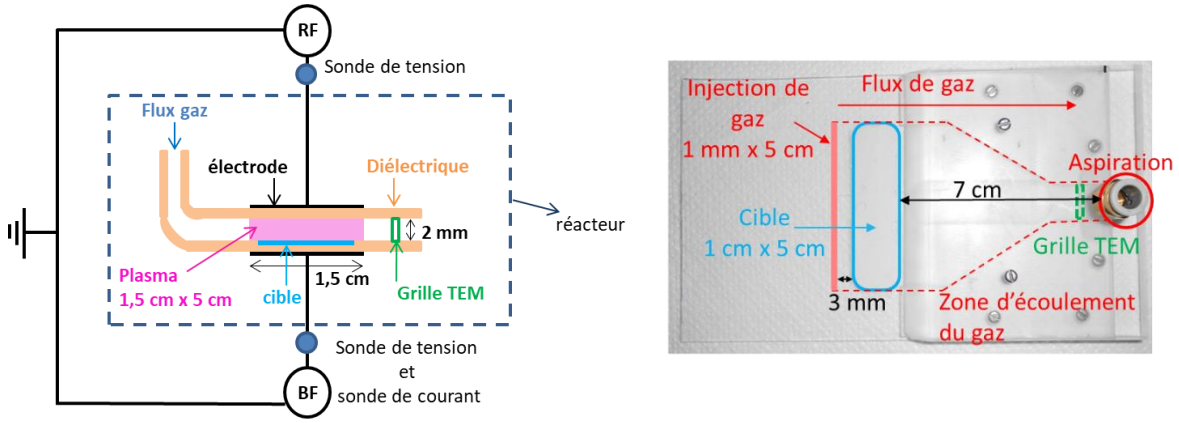
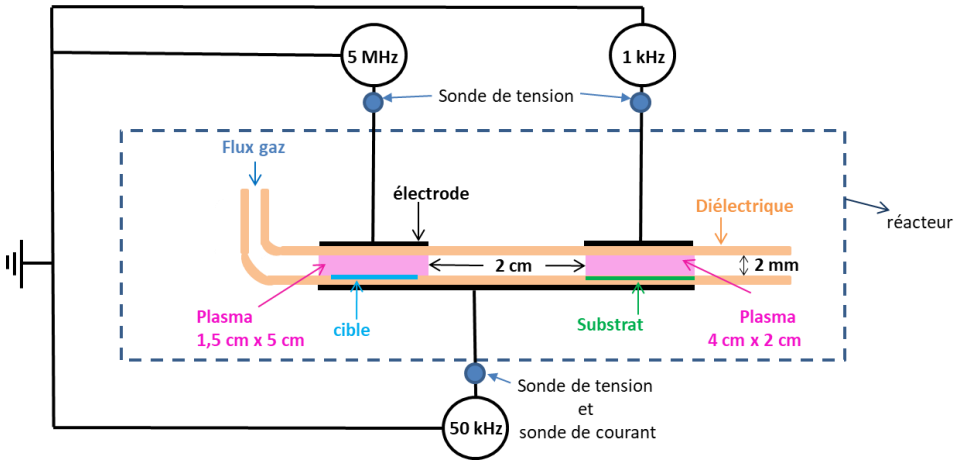


Figure V-1. a) Schéma de la cellule de décharge et **b)** photographie du montage cible-grille TEM

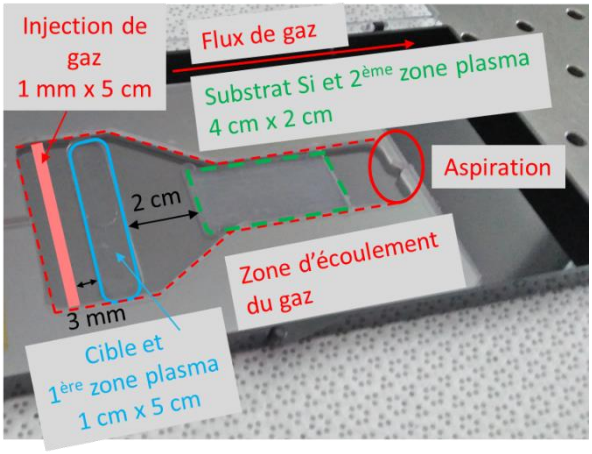
V.1.2. Cellule pour le dépôt de NPs de ZnO : V

Pour étudier le dépôt des NPs mises en vol, une cellule comprenant 2 zones de décharges a été réalisée. Sa configuration est présentée **Figure V-2**. Les grilles TEM de la première configuration sont remplacées par un substrat de silicium de 2 cm x 4 cm encastré dans le support de façon à ne pas perturber le flux de gaz. Ce support est posé sur le diélectrique qui recouvre l'électrode inférieure. Cette électrode est commune aux 2 zones plasmas et est donc alimentée avec la tension 50 kHz optimisée pour mettre les NPs en vol. La 2ème zone plasma débute 2 cm après la 1ère. Il faut en moyenne 30 ms pour que le gaz transporte les NPs d'un plasma à l'autre. Les dimensions de la 2ème zone plasma sont les mêmes que celle du substrat de silicium : 2 cm perpendiculairement au flux de gaz et 4 cm dans la direction du flux. Les conditions d'excitation de la 2ème DBD sont adaptée pour favoriser le dépôt de NPs. La configuration impose d'appliquer la même tension de fréquence 50 kHz dans les deux zones plasma. En revanche une tension différente peut être appliquée sur l'électrode supérieure. Cette tension est fixée à 1 kHz afin de permettre la dérive des NPs vers le substrat. La 2ème DBD est donc une DBD double fréquence BF-BF 50kH-1kHz.

a)



b)



c)

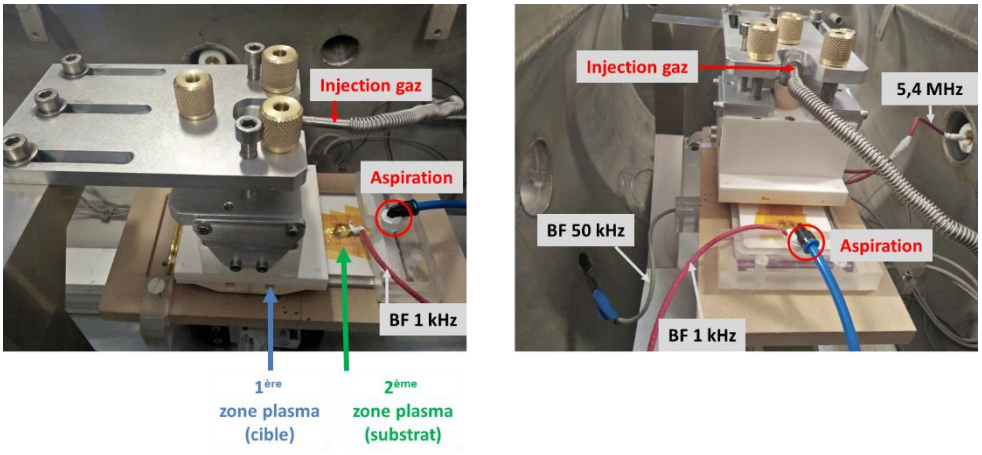


Figure V-2. a) Schéma de la cellule de décharge **b)** photographie du montage cible-substrat et **c)** photographies de la cellule de décharge

V.2. Résultats et discussion

Dans un premier temps l'effet de la tension de polarisation 1 kHz sur une décharge 50 kHz est étudié par modélisation. Cette décharge double fréquence BF représente la seconde zone plasma qui a pour but de déposer sur le substrat les Nps mises en vol dans la première zone plasma double fréquence RF-BF.

Dans un second temps il est démontré qu'une décharge double fréquence RF-BF permet la mise en vol des NPs issues d'une cible. Finalement il est montré que l'ajout d'une seconde zone de décharge double BF en série avec la première (RF-BF) permet de déposer les NPs sur un substrat de silicium.

V.2.1. Mise en vol des NPs

La première configuration a permis de vérifier la mise en vol des nanoparticules. Les conditions plasma choisies permettent d'avoir à la fois une décharge de forte puissance permettant une densité d'ions élevée et un fort flux d'ion à la cathode afin d'instaurer le bombardement. Elles font suite à l'étude préliminaire de la décharge double fréquence (5 MHz-50 kHz) présentée au CHAPITRE III. La RF est fixée à 5,4 MHz-600 ou 700 V et la BF à 50 kHz-1200 V. Ces valeurs de tension sont les valeurs maximales assurant l'absence de claquage parasite. La décharge est en mode α-γ ce qui offre le flux d'ions à la cathode le plus propice à la « pulvérisation » de la cible. La **Figure V-3** présente les images MEB à trois positions (haut, milieu et bas) de grilles TEM placées dans le flux de gaz en aval de la décharge pour quatre conditions : flux de gaz seul, RF seule (5,4 MHz-600 V), BF seule (50 kHz-1200 V) et double fréquence RF (5,4 MHz-600 V) + BF (50 kHz-1200 V) , le temps de chaque dépôt est de 20 minutes. Ni le flux de gaz seul ni les DBD simple fréquence mettent en vol les NPs.

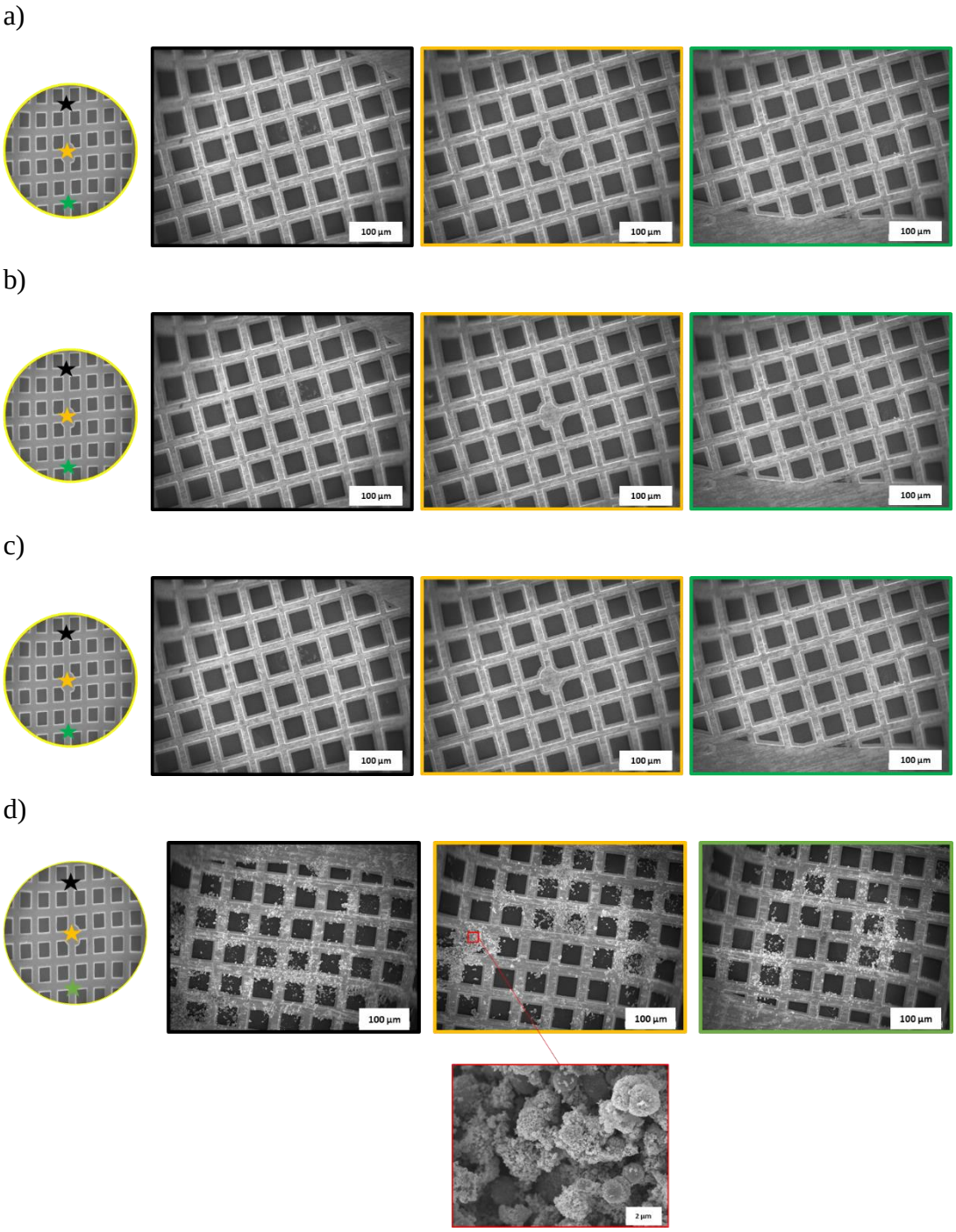


Figure V-3. Images MEB à trois positions (haut, milieu et bas) des grilles TEM dans le flux de gaz en aval de la décharge pour **a)** flux sans décharge, **b)** RF seule (5,4 MHz-600 V), **c)** BF seule (50 kHz-1200 V) et **d)** double fréquence RF(5,4 MHz-600 V) + BF (50 kHz-1200 V)

En revanche, en double fréquence, des agglomérats de NPs sont recueillis en tous points de la grille. Ces agglomérats sont composés de sphères d'un diamètre autour du micromètre. L'analyse EDS confirme que ces agglomérats sont biens du ZnO avec une présence non quantifiable de vanadium. La cible est composée de ces mêmes agglomérats sphériques. Les

analyses DRX ont permis de définir la taille des cristallites dans les NPs de la cible et dans les agglomérats montrant que dans les deux cas, ces cristallites ont une taille proche de 25 nm.

V.2.2. Procédé de dépôt de NPs

Les dépôts sont réalisés avec la configuration de cellule comprenant deux décharges, une pour mettre les particules en vol et l'autre pour les déposer. Cette deuxième DBD est aussi double fréquence. La fréquence de 50 kHz est imposée par l'optimisation des conditions de la première DBD, c'est donc la deuxième fréquence qui est choisie de façon à induire le transport des NPs vers le substrat. Elle doit être assez basse pour que les agrégats de NPs soient transportés par effet électrostatique. Dans le plasma, les NPs ayant un diamètre supérieur à 20 nm se chargent. Quand elles sont chargées, leur transport est essentiellement défini par la force d'entrainement du gaz et la force électrostatique. Néanmoins, leur mobilité est d'autant plus faible qu'elles sont agrégées ce qui limite la fréquence d'oscillation de la tension efficace pour les transporter par effet électrostatique. Suite aux travaux de Brunet *et al,* cette fréquence est typiquement de 1 kHz. Etant donné que l'électrode support de la cible et support du substrat est la même, la première fréquence est la BF de la DBD double fréquence RF-BF qui met les NPs en vol soit 50 kHz. La deuxième fréquence est fixée à 1 kHz. Le plasma engendré par la fréquence de 50 kHz permet de charger électriquement les nanoparticules qui peuvent avoir perdu leur charge pendant les dizaines de ms (~30 ms) que durent le transport d'une zone plasma à l'autre. Elles sont ensuite déposées sur le substrat par l'intermédiaire de la fréquence de 1 kHz.

V.2.2.1. Etude de la DBD double fréquence BF-BF (50 kHz-1 kHz)

La première étape a été d'étudier la décharge double fréquence BF 50kHz-BF 1kHz, définie comme la plus adaptée pour transporter les NPs vers le substrat. L'amplitude de la tension 50 kHz étant fixée par la première décharge, nous avons cherché à comprendre l'effet de l'amplitude de la tension à 1 kHz sur la décharge. La première observation est que 1,2 kV qui est la tension maximale qui puisse être appliquée sans induire de claquage parasite, ne suffit pas pour allumer la décharge. Le deuxième point est que cette tension ne change pas les caractéristiques de la décharge 50 kHz. Le comportement de la DBD double fréquence 50 kHz-1 kHz est celui d'une DBD 50 kHz.

Pour mieux comprendre, nous avons modélisé cette DBD double fréquence 50 kHz-1 kHz pour une tension de 1200 V à 50 kHz et des amplitudes de la tension 1kHz de 0, 1200, 2400 et 3600 V. Les résultats numériques montrent que les valeurs moyennées spatialement et

temporellement comme les puissances transmises ou les densités de particule ne présentent aucune variation visible en fonction de la tension de polarisation 1 kHz.

Dans tous les cas, la puissance totale transmise est de 1,6 W/cm^3 dont les 2/3 sont transmis aux ions et les densités d'électron, d'ion et d'Ar* sont de l'ordre de 10^{17} m^{-3}.

La **Figure V-4** explicite ce comportement caractéristique d'une DBD. Elle présente les tensions gaz pour les quatre décharges (50 kHz-1200V ; 50 kHz-1200V + 1 kHz-1200 V ; 50 kHz-1200V + 1 kHz-2400 V et 50 kHz-1200V + 1 kHz-3600 V) au cours d'un cycle 1 kHz et d'un cycle 50 kHz.

a) b)

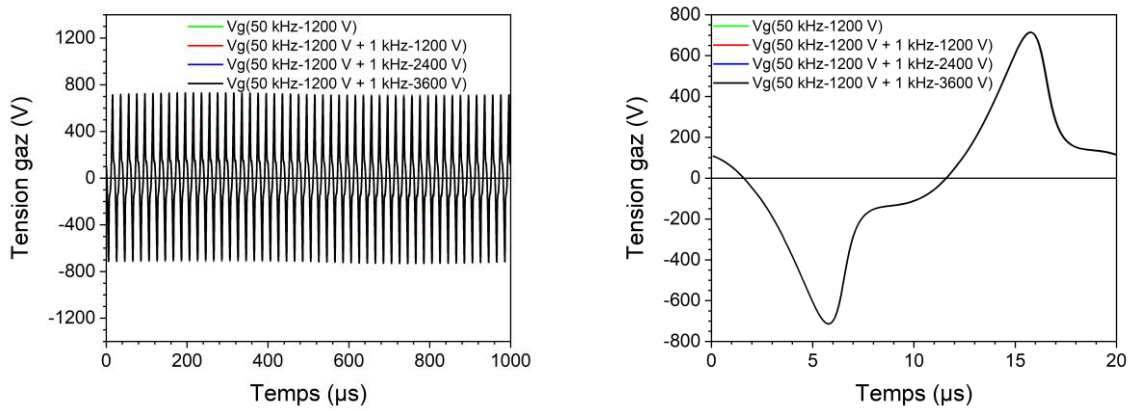


Figure V-4. Variation de la tension gaz pour quatre décharges (50 kHz-1200V ; 50 kHz-1200V + 1 kHz-1200 V ; 50 kHz-1200V + 1 kHz-2400 V et 50 kHz-1200V + 1 kHz-3600 V) au cours d'un cycle **a)** 1 kHz et **b)** 50 kHz

Les quatre courbes sont confondues, la polarisation par la fréquence 1 kHz ne modifie en rien la tension gaz ce qui implique que la charge du diélectrique par la décharge 50 kHz compense les variations de la tension 1 kHz qui sont lentes comparées à la fréquence de répétition des décharges 50 kHz. Ainsi, la fréquence rapide (50 kHz) qui est la fréquence de la décharge annule l'effet de la tension basse fréquence (1 kHz). La densité de flux de particules chargées sur les diélectriques compense la tension appliquée à 1 kHz. Ces flux doivent donc varier avec la tension 1 kHz. C'est ce qui est montré par la **Figure V-5** qui représente la densité de flux d'ion à la paroi pour une DBD 50 kHz et une DBD 50 kHz-1 kHz pendant un cycle 1 kHz ainsi que l'évolution des densité de flux maximales d'électron et d'ion à la paroi en fonction de l'amplitude de la tension 1 kHz.

a) b)

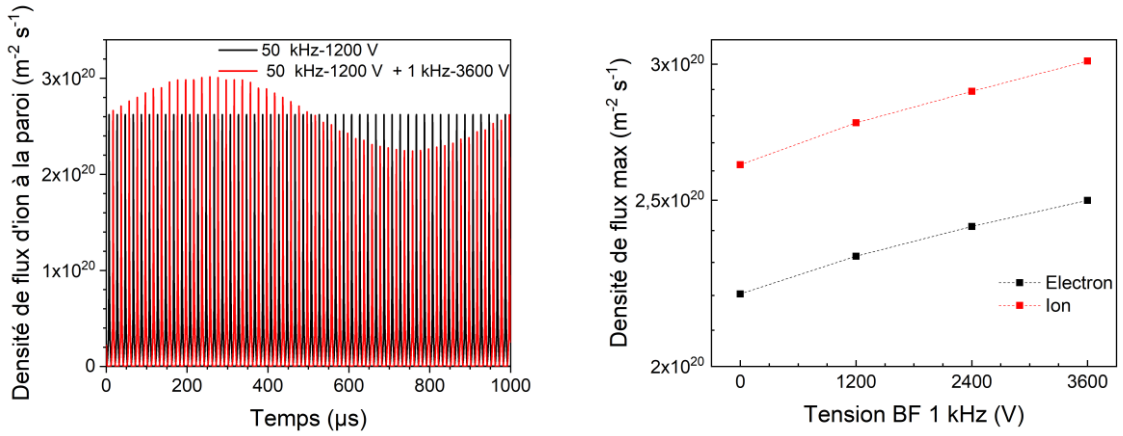


Figure V-5. a) Variation de la densité de flux d'ion à la paroi durant un cycle 1 kHz pour une décharge 50 kHz-1200 V et une décharge 50 kHz-1200 V + 1 kHz-3600 V **b)** Variation de la densité maximale du flux d'électron et d'ion à la paroi pour une décharge 50 kHz-1200 V en fonction de la tension de polarisation 1 kHz

L'amplitude des densités de flux d'électron et d'ion sont modulées temporellement par la fréquence 1 kHz et les maximums augmentent avec l'amplitude de la tension. Ces flux chargent d'autant plus le diélectrique que l'amplitude de la tension 1 kHz augmente ce qui maintient la tension appliquée sur le gaz constante. Dans cette simulation les NPs ne sont pas prises en compte, néanmoins, la fréquence de 1 kHz étant assez basse pour induire leur dérive, leur flux vers le substrat doit augmenter avec l'amplitude de la tension 1 kHz.

En conclusion, la DBD 50 kHz-1 kHz est une DBD 50 kHz dont les pertes d'ions à la paroi sont accrues de 20% pour une tension 1kHz de 1200V.

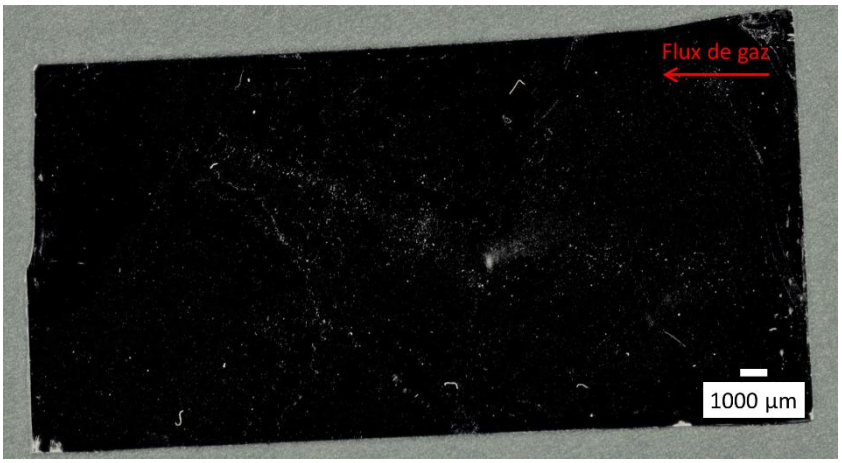
V.2.2.2. Dépôt de NPs sur substrat de silicium

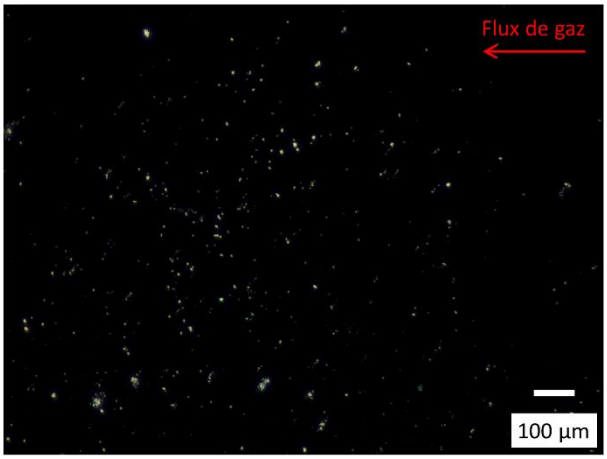
Pour étudier le dépôt des NPs, les grilles TEM sont remplacées par un substrat de silicium placé dans la seconde zone de DBD. Comme expliqué précédemment, cette deuxième DBD est une double fréquence 50 kHz-1 kHz. La tension à 50 kHz est la même que dans la première DBD puisque l'électrode est commune aux deux décharges. Elle a été fixée de façon à optimiser le flux d'ions sur la cible de NPs. En effet cette étape est l'étape clef du procédé. L'amplitude de la tension à 50 kHz est 1,2 kV et deux valeurs de tension 1 kHz ont été utilisées : 0,6 et 1,2kV. Dans la 2ème zone plasma, le rôle de la décharge 50 kHz est simplement d'assurer la charge des NPs qui peuvent être neutralisées pendant le transport entre les deux zones plasmas, alors que la tension à 1 kHz assure le transport vers le substrat.

Des expériences ont été faites avec le flux de gaz et sans décharge, avec seulement la 1ère décharge en mode RF ou BF seul ou en mode double fréquence (RF-BF) et (i) une tension de 1 kHz appliquée sur les électrodes de la 2ème décharge (ii) une décharge 50 kHz avec ou sans 1 kHz. Le temps de chaque dépôt est de 30 minutes. Aucun agglomérat de NPs n'est visible lorsque l'on utilise le flux de gaz seul. Ce point est vérifié après chaque dépôt en faisant systématiquement un échantillon avec le flux de gaz et sans décharge. Ceci afin de vérifier que la qualité de la cible n'est pas altérée. Les photos de la surface des substrats sont issues d'un assemblage automatisé réalisé avec un microscope numérique (KEYENCE VHX 700), les taux de recouvrement sont calculés par le microscope à partir de ces photos. Des observations au MEB ont aussi été réalisées.

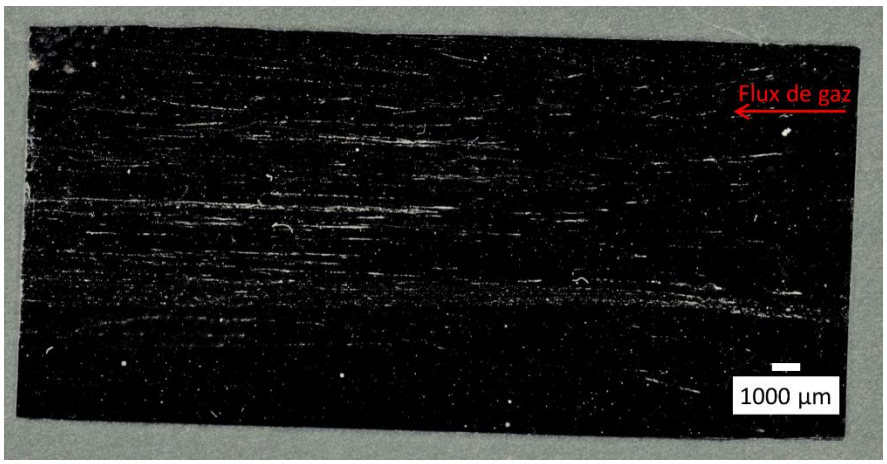
La **Figure V-6** illustre l'effet de la fréquence de 1 kHz en comparant l'image de la surface d'un substrat de silicium placé dans la seconde zone plasma avec ou sans l'application de la tension à 1 kHz, lorsque la première décharge est une décharge double fréquence (RF-BF). La tension à 1 kHz accroit d'un facteur 4 le taux de recouvrement, montrant l'efficacité de la méthode pour déposer les NPs. Si la première décharge n'est pas une décharge double fréquence (RF-BF), le taux de recouvrement est divisé par 10 confirmant l'efficacité du mode α-γ pour mettre les NPs en vol. Il est aussi notable que la tension de la fréquence 1 kHz n'a pas besoin d'être élevée pour être efficace puis que le même taux de recouvrement est observé avec 600 V et 1,2 kV.

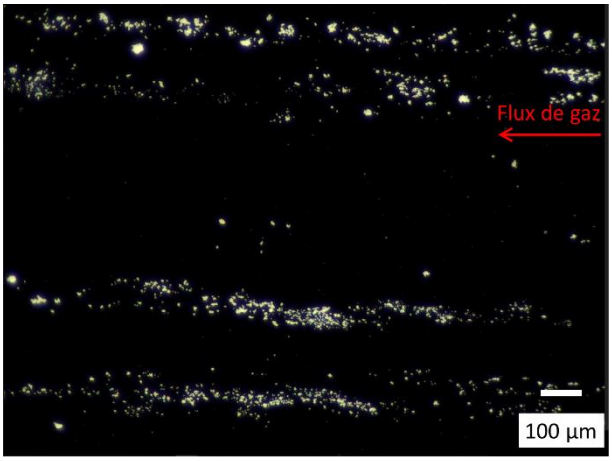
a)





b)





c)

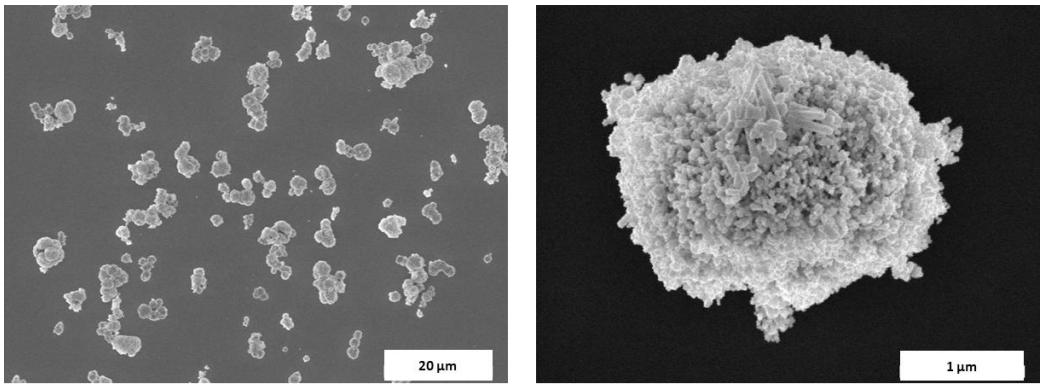


Figure V-6. Photographie de la surface du substrat de silicium à la loupe binoculaire pour
a) RF (5,4 MHz-700 V) + BF (50 kHz-1200 V),
b) RF (5,4 MHz-700 V) + BF (50 kHz-1200 V) / BF (50 kHz-1200 V) + BF (1 kHz-600 V)
Images MEB de la surface du substrat de silicium pour
c) RF (5,4 MHz-700 V) + BF (50 kHz-1200 V), + BF (1 kHz-600 V)

Les agglomérats observés sur le substrat sont composés de sphère d'un diamètre autour du micromètre. Cette taille est celle des poudres initialement utilisées pour faire la cible. Le flux et l'énergie des ions est suffisant pour séparer les agglomérats qui constituent la cible mais pas pour faire de la pulvérisation. L'autre conclusion est que l'agrégation dans la phase gaz est négligeable. Sur le substrat, les agglomérats s'organisent en lignes d'environ 100 µm de large. La distance séparant ces lignes varie de la centaine de micron au centimètre. Pour l'heure, nous n'avons pas d'explication claire sur l'origine de ces lignes mais il se peut qu'une localisation de la décharge en soit la cause. Une autre possibilité est une organisation liée aux interactions électrostatiques pendant le transport des NPs entre les deux zones plasmas. La troisième possibilité pourrait être une organisation sur la surface induite par le flux de gaz et des points d'ancrage préférentiels des agglomérats de NPs sur le substrat. Néanmoins, l'adhésion des agglomérats sur le substrat est relativement forte. En effet, les échantillons peuvent être

manipulés sans précautions particulière. Ainsi, cette méthode pourrait être utilisées pour faire adhérer des NPs sur un substrat.

V.2.3. Synthèse

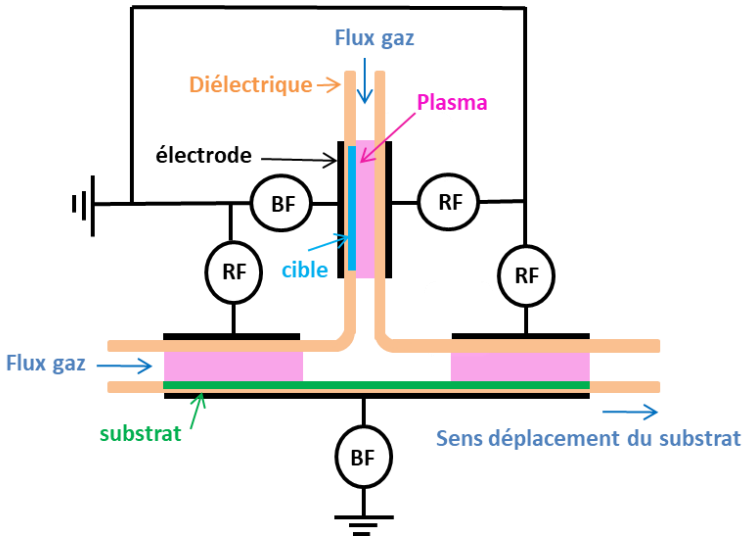
Les résultats avec les grilles TEM comme les dépôts sur substrat confirment que seule une DBD double fréquence RF-BF en mode α-γ met les NPs en vol. Elle montre aussi, l'efficacité de la polarisation à 1 kHz pour transférer les NPs sur le substrat et ainsi tout l'intérêt de la configuration imaginée. Elle montre aussi, tout l'intérêt des DBD doubles fréquence pour contrôler le transport des espèces les plus lentes tout en maintenant un régime de DBD plus haute fréquence et donc plus puissant. Ainsi le principe du procédé mis en œuvre pour la première fois dans le cadre de cette thèse ouvre de nouvelles possibilités pour mieux contrôler le dépôt de couches minces dans une DBD. Il est basé sur la différence de mobilité des électrons, des ions et des NPs et sur le fait que la tension de claquage des DBD décroit lorsque la fréquence augmente. La différence de mobilité induit des fréquences de coupure au-delà desquelles les particules commencent à être piégées dans le volume de la décharge. Dans les conditions utilisées l'ordre de grandeur de ces fréquences est de 250 kHz pour les ions et 2 kHz pour les agglomérats de NPs. La différence de tension d'amorçage induit un claquage qui est toujours lié à la fréquence la plus élevée. Ainsi, dans la première zone plasma, la décharge est une décharge RF contrôlée 4/5 du temps par la dérive des électrons à laquelle une tension de 50 kHz est rajoutée pour accélérer le transport des ions vers la surface qui conduit 1/5 du temps à une RF α-γ. Dans la zone de dépôt la décharge est une décharge BF 50 kHz polarisée par la tension de 1 kHz qui transporte les agrégats de NPs vers les électrodes. L'adhésion des agglomérats sur le substrat laisse envisager des dépôts sans matrice/liant sur substrat poreux pour des applications telles que la photocatalyse.

L'origine des lignes observées sur les dépôts restent encore à expliquer mais il est possible qu'une localisation de la décharge en soit la cause. Cette localisation pourrait être évitée si les deux décharges étaient des décharges RF. En effet, comme la décharge RF est allumée en continue, elle est beaucoup plus stable et homogène qu'une décharge basse fréquence qui s'allume et s'éteint à chaque alternance de la tension. Ce qui reviendrait à inverser l'alimentation des électrodes RF et BF 50 kHz de notre montage présenté en **Figure V-2**. La tension d'amorçage de la décharge RF étant très faible, elle serait certainement allumée entre les deux zones plasma et la présence continu d'un plasma RF assurerait un maintien de la charge des NPs qui est la meilleure protection contre l'agrégation.

La quantité de NPs déposée reste faible. Elle est limitée par la quantité mise en vol. Diminuer le flux de gaz pourrait permettre d'augmenter la charge du gaz en NPs. Augmenter la fréquence de la décharge par exemple à 13,56 MHz serait aussi une solution car à cette fréquence la densité d'ion est plus élevée.

La configuration mise en œuvre dans le cadre de la thèse n'est pas directement compatible avec un traitement en continu type corona puisque la cible et le substrat sont sur la même électrode. Néanmoins une configuration dérivée pourrait facilement être mise en œuvre. Elle est illustrée **Figure V-7.** Les deux zones plasmas sont à angle droit avec une première zone verticale où a lieu la mise en vol des NPs qui sont connectées par le flux de gaz vers deux zones de dépôt horizontales dans lesquelles le substrat défile comme dans les procédés classique tel qu'illustré par **Figure V-7b**.

a)



b)

[CPI]

[VETAPHON]

c)

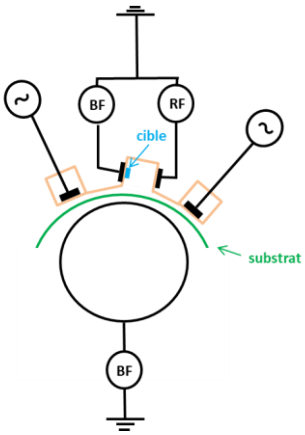


Figure V-7. a) Schéma de la configuration de dépôt finale envisagée **b)** et **c)** Schéma de l'intégration envisagée de ce dispositif dans un système corona du type des réacteurs existant tels que ceux montrés sur les photos

CONCLUSION

Cette thèse explore un nouveau mode de décharge DBD double fréquence dans le but de développer un procédé à pression atmosphérique d'élaboration d'oxyde transparent conducteur de ZnO : V à partir d'une cible de nanoparticules synthétisées par méthode sol-gel. L'approche à compris 3 étapes : l'étude des OTC réalisés à partir de NPs de ZnO :V, la définition et l'étude de la DBD la plus adaptée pour mettre en vol les NPs de ZnO qui est le cœur de la thèse et la démonstration de la faisabilité du dépôt de NPs extraites d'une cible.

Tout d'abord, afin d'étudier le matériau et de faire le lien entre la microstructure et les propriétés électriques et optiques, des couches minces ont été élaborées à basse pression par ablation laser à partir d'une cible de NPs e ZnO :V. L'ablation laser est reconnue comme une technique de dépôt pour l'élaboration de couches minces de grande qualité cristalline et assurant un excellent transfert stœchiométrique entre la cible et le substrat. Cette technique facilite l'optimisation des propriétés des couches minces via de nombreux paramètres réglables tels que la température du substrat, la pression et le type de gaz dans l'enceinte, la distance cible-substrat, la fluence laser ainsi que la fréquence de répétition des tirs. L'ensemble de ces paramètres font de la PLD un candidat de choix pour élaborer des dépôts faisant office de référence.
Des couches minces d'OTC de ZnO :V ont été élaborées à partir de différentes cibles : cible de NPs de ZnO:V(1 %at.) et cibles métalliques de Zn et de ZnV(1 et 3 %at.). Les autres paramètres de l'étude ont été la température du substrat et la pression d'oxygène. L'ensemble des couches minces présentent une orientation préférentielle selon le plan (002) et une fin de structure selon le plan (103). La résistivité la plus faible (4×10^{-4} Ω.cm) est observée pour les dépôt faits à 250 °C et une pression d'oxygène de 5 mTorr à partir d'une cible de Zn :V(3 %at.) alors que les meilleures propriétés optiques sont celles d'une couche mince quasi-amorphe obtenue à 20 °C et 10 mTorr à partir de la cible de NPs de ZnO:V. Cette couche mince présente une transmission de 40% dans l'UV à 250 nm, 90% dans le visible et 80% dans le PIR à 2500 nm avec une résistivité de 6×10^{-2} Ω.cm. Il ressort donc que les NPs de ZnO :V sont de très bonnes candidates quand la transparence de l'OTC et en particulier la transparence sur une très large plage de longueur d'onde est davantage recherchée que la conductivité.

Les DBD homogènes à la pression atmosphérique sont des technologies plasma froid appropriées au traitement de surface en continu à faible coût, les utiliser dans un procédé basé sur la pulvérisation suppose d'optimiser le bombardement ionique de la cathode. En effet, à pression atmosphérique les gaines sont collisionnelles ce qui limite l'énergie des ions. Une décharge susceptible de fournir un bombardement ionique à la cathode suffisant pour instaurer la « pulvérisation » d'une cible de nanoparticules et de ce fait élaborer un dépôt a été développée. L'approche suivie est basée sur une décharge double fréquence afin de séparer la génération des ions et leur accélération à la paroi. Elle s'appuie sur de récents travaux qui ont montré que l'augmentation de la fréquence d'une DBD du kHz au MHz est une solution pour accroître considérablement la puissance de la décharge et la vitesse de dépôt en augmentant le niveau d'ionisation du gaz. La DBD radio fréquence (RF 5 MHz) a été choisie pour cette étude car c'est la DBD étudiée à PROMES qui génère le plus d'ion. Dans l'optique de contrôler l'énergie des ions, la décharge RF est polarisée par une basse fréquence (BF 50 kHz).

L'étude de ce type de décharge est très récente. Afin de bien comprendre le comportement d'une décharge RF polarisée BF et de pouvoir l'optimiser pour un procédé d'élaboration, cette DBD-DF a été étudiée conjointement de façon expérimentale (spectroscopie d'émission optique, photomultiplicateur, imagerie rapide et mesures électriques) et par simulation fluide 1D (code développé par G. Hagelaar du LAPLACE à Toulouse, France). Avant d'être pleinement utilisé le code et en particulier le schéma cinétique réduit ont été validés par comparaison avec les résultats expérimentaux notamment les mesures de courant et tensions et de densité d'argon métastable (Ar^3P_2) dans le cas RF (5 MHz) et dans le cas BF (50 kHz) pour des gaps gazeux de 1 et 2 mm.

Il a ainsi été montré qu'initialement la décharge est une RF en mode-α, l'augmentation de la tension BF entraine deux conséquences selon la valeur d'amplitude utilisée. En deçà d'un valeur seuil d'amplitude de tension BF, la décharge est affaiblie par l'extraction de charges non compensée par l'émission d'électrons secondaires. La décharge affaiblie fonctionne toujours en mode-α, l'ionisation est contrôlée à 95 % par la réaction Penning en volume. L'affaiblissement de la décharge se traduit par une diminution du maximum de courant d'environ 15 %, de l'intensité lumineuse et des densités d'électron, d'ion et de métastables moyennées dans l'espace et dans le temps d'un facteur proche de 2.
Quand l'amplitude de tension BF dépasse un seuil autour de 600 V pour un gap de 2 mm, pendant une partie du cycle BF, l'ionisation dans la gaine devient suffisante pour que la gaine

constitue une décharge auto-entretenue dans laquelle la création d'électron est supérieure à 1/γ. La décharge passe alors d'un mode-α à un mode-α-γ qui alterne des DBD RF α et γ chaque demie période de la BF. Un claquage γ typique d'une décharge BF vient s'ajouter à la décharge RF. Ce claquage γ dure 1/5 du cycle BF et induit une charge du diélectrique qui modifie significativement la tension appliquée sur le gaz. Il résulte de ce changement de mode une augmentation de l'intensité lumineuse et sa localisation spatio-temporelle au plus près de la cathode. Ce comportement n'est observé que lorsque la tension gaz atteint une valeur ~ 750 V pour 2 millimètres de gap. Il induit une charge du diélectrique qui limite sa durée. Le courant et les densités moyennées dans l'espace d'électron, de métastable et d'ion sont aussi maximum et sont respectivement de 1,6 x 10^{17} m^{-3}, 1,3 x 10^{17} m^{-3} et 2,1 x 10^{17} m^{-3} pour une amplitude de tension BF de 1000 V. L'ionisation est toujours contrôlée par le Penning à 80 % mais l'ionisation directe devient supérieure à 10 % pour l'ensemble du gap et est supérieure à 70 % dans la gaine. La contribution de l'émission secondaire est de 10%. Sans NH_3, dans nos conditions expérimentales, ou sans émission secondaire à la cathode selon le modèle, le mode α-γ n'est pas obtenu. L'augmentation de la quantité de NH_3 au moins jusqu'à 120 ppm permet d'augmenter l'ionisation Penning et de diminuer la tension BF nécessaire pour transiter d'un mode-α à un mode-α-γ (700 V et 320 V pour respectivement 10 ppm et 300 ppm de NH_3). De même, augmenter le coefficient γ entre 0,05 et 0,15 permet de diminuer la tension BF de transition 700 V à 550 V. Le flux d'ion à la cathode et leur énergie sont respectivement 7 fois et 4 fois plus important au maximum du mode-α-γ qu'en mode α. C'est donc la DBD RF-BF en mode α-γ qui a été utilisée pour mettre en vol les NPs d'une cible de NPs de ZnO:V(1%at.).

La troisième étape de cette thèse a été de concevoir et mettre en œuvre des dispositifs pour valider la mise en vol des NPs puis la mise en vol et le dépôt des NPs sur un substrat. A la pression atmosphérique, c'est à dire dans des conditions ou la diffusion est très faible, le gaz doit être injecté sous forme d'une lame de gaz laminaire pour assurer l'uniformité du dépôt. Cette lame de gaz initialement perpendiculaire au substrat en déplacement puis parallèle traverse la DBD. Le principe qui est validée par cette thèse est de charger cette lame de gaz en NPs pendant qu'elle s'écoule au-dessus de la cible et ensuite de redéposer ces NPs dans une deuxième zone plasma en aval.

Pour déterminer si des particules pouvaient être mise en vol par l'interaction de la cible avec une DBD, le flux de gaz est canalisé en sortie de décharge vers des grilles TEM qui collectent les NPs. Il a été observé que seule une décharge double fréquence en mode-α-γ permet de mettre en vol des NPs de ZnO:V(1%at.). Ces NPs sont sous la forme d'agglomérats constitués

de sphères ayant un diamètre autour du µm. Ces dimensions sont celles des particules synthétisées par sol-gel utilisées pour faire la cible.
Les conditions de décharge propices au bombardement de la cible ne le sont pas pour déposer les NPs sur le substrat, les conditions opératoires doivent dont être différentes dans la seconde zone de décharge. Dans la configuration utilisée une des électrodes est commune aux deux décharges. C'est celle qui est alimentée avec la tension 50 kHz. Ces caractéristiques sont fixées pour optimiser la mise en vol des NPs. L'autre électrode est alimentée avec une tension de 1 kHz, fréquence adaptée pour que la force électrostatique transporte les NPs vers le substrat. Cette DBD double fréquence BF-BF a le comportement d'une DBD 50 kHz. Elle charge les NPs alors que la fréquence 1 kHz induit la dérive des NPs chargées vers les électrodes et donc le substrat.

L'analyse des dépôts sur les grilles TEM et le substrat montre qu'une double fréquence (RF-BF) dans la zone de la cible est indispensable pour mettre en vol les agglomérats de NPs. L'application de la fréquence de 1 kHz multiplie par 4 le taux de recouvrement du substrat et semble engendrer une organisation des agglomérats sous forme de lignes d'une largeur ~ 100 µm plus ou moins espacées. Les agglomérats qui forment le dépôt sont identiques à ceux de la cible et sont composés de sphères d'un diamètre ~ µm.

Ainsi cette thèse montre la faisabilité, à la pression atmosphérique, du dépôt de NPs à partir d'une cible. Elle montre aussi, le potentiel des DBD double fréquence pour contrôler l'interaction plasma/surface. Le principe est d'utiliser d'une part la différence de mobilité des électrons, des ions et des NPs qui induit des fréquences de coupure différentes et d'autre part le fait que plus la fréquence augmente plus la décharge s'amorce pour des tensions faibles et est stable. Ainsi dans une DBD RF-BF, la décharge est une décharge RF et la BF seule induit le déplacement des ions. Dans une DBD 50-1 kHz, la décharge est une décharge 50kHz et le 1 kHz induit le déplacement des NPs.

La stabilité des décharges double fréquence alliée à leur forte puissance ouvrent de nouvelles voies pour le développement de procédés de dépôt de couches mines. L'étude de ces décharges mérite d'être approfondie, autant expérimentalement que numériquement. Un des points importants qui n'a pas été exploré est le rôle de l'Ar_2 et du rayonnement V-UV qu'il induit. L'augmentation du taux d'ionisation et de la densité des métastables doit aussi changer la cinétique chimique et en particulier la contribution des réactions impliquant les Ar métastables

comme l'ionisation en deux étapes et le Penning. Augmenter la fréquence et utiliser un générateur RF à 13,56 MHz est souhaitable pour obtenir une décharge puissante et se rapprocher de conditions industrialisables. Il serait aussi intéressant de rapprocher la cible du substrat afin de diminuer les pertes de NPs dans la zone de transport. Dans la configuration finale envisagée, les deux décharges seront perpendiculaires et une attention particulière devra être portée à la zone « d'impact » du flux sur le substrat. Toute instabilité devra être évitée pour obtenir l'uniformité du dépôt. Cette configuration permettra d'appliquer des tensions différentes sur les quatre électrodes augmentant les clefs de contrôle du procédé. Une voie qui reste à explorer est la génération d'une décharge RF dans les deux zones plutôt qu'une RF et une BF comme imposé par les conditions expérimentales possibles dans le cadre de la thèse. Une décharge RF assurerait une charge continue des NPs et une meilleure stabilité de la décharge. Un chauffage du substrat pendant le dépôt sera aussi à envisager pour éviter un recuit post-dépôt.

Cette thèse démontre la possibilité de mise en série de deux DBD double fréquence afin d'utiliser les ions pour traiter une surface à la pression atmosphérique et tout l'intérêt des DBD double fréquence pour contrôler de façon sélective le transport des espèces moins mobiles, ions comme NPs.

REFERENCES

[1] B. B. Sahu, W. Long, and J. G. Han, “Scripta Materialia Highly conductive fl exible ultra thin ITO nanoclusters prepared by 3-D con fi ned magnetron sputtering at a low temperature,” *Scr. Mater.*, vol. 149, pp. 98–102, 2018.

[2] L. Kerkache, A. Layadi, E. Dogheche, and D. Rémiens, “Physical properties of RF sputtered ITO,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 2006.

[3] M. J. U. Alam and D. C. Cameron, “Optical and electrical properties of transparent conductive ITO thin films deposited by sol . gel process,” pp. 455–459, 2000.

[4] O. Tuna, Y. Selamet, G. Aygun, and L. Ozyuzer, “High quality ITO thin films grown by dc and RF sputtering without oxygen,” 2010.

[5] H. Kim, J. S. Horwitz, and A. Piqu, “Electrical and optical properties of indium tin oxide thin films grown by pulsed laser deposition,” *Appl. Phys. A*, vol. 450, pp. 447–450, 1999.

[6] T. Minami, “Present status of transparent conducting oxide thin-film development for Indium-Tin-Oxide (ITO) substitutes,” *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 5822–5828, 2008.

[7] R. Das, H. Sekhar, D. Prasanta, K. Nandi, and S. Biring, “Comparative studies on the properties of magnetron sputtered transparent conductive oxide thin films for the application in solar cell,” *Appl. Phys. A*, vol. 0, no. 0, p. 0, 2018.

[8] W. Liu, W. Hsieh, S. Chen, and C. Huang, “Improvement of CIGS solar cells with high performance transparent conducting Ti-doped GaZnO thin fi lms,” *Sol. Energy*, vol. 174, no. May, pp. 83–96, 2018.

[9] K. Srinivasarao, “Physical investigations on transparent conducting Mo : ZnO thin films,” 2018.

[10] J. Herrero and C. Guille, “Optical , electrical and structural characteristics of Al : ZnO thin films with various thicknesses deposited by DC sputtering at room temperature and annealed in air or vacuum,” *Vaccum*, vol. 84, no. 7, pp. 924–929, 2010.

[11] S. Okuda, T. Matsuo, H. Chiba, T. Mori, and K. Washio, “Conductive and transparent V-doped ZnO thin fi lms grown by radio frequency magnetron sputtering V chip count,” *Thin Solid Films*, vol. 557, pp. 197–202, 2014.

[12] K. Medjnoun, K. Djessas, M. S. Belkaid, S. E. Grillo, and A. Solhy, “Superlattices and Microstructures Characteristics of nanostructured Zn 1 À x V x O thin films with high vanadium content elaborated by rf-magnetron sputtering,” *SUPERLATTICES Microstruct.*, vol. 82, pp. 384–398, 2015.

[13] L. El Mir *et al.*, “Multifunctional ZnO : V thin fi lms deposited by rf-magnetron sputtering from aerogel nanopowder target material,” *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 17, pp. 5787–5791, 2011.

[14] T. Kanematsu, H. Chiba, A. Watanabe, S. Usui, T. Kawashima, and K. Washio, “E ff ect of V doping on initial growth of ZnO fi lm on c-face sapphire substrate,” *Mater. Sci.*

Semicond. Process., vol. 70, no. July 2016, pp. 229–233, 2017.

[15] Ü. Özgür *et al.*, "A comprehensive review of ZnO materials and devices APPLIED PHYSICS REVIEWS A comprehensive review of ZnO materials and devices," vol. 041301, 2005.

[16] G. Marinov *et al.*, "Aluminum-doped zinc oxide thin fi lms deposited by electrospray method," *Opt. Mater. (Amst).*, vol. 89, no. January, pp. 390–395, 2019.

[17] S. Rahmane, M. Abdou, M. Salah, and N. Barreau, "Oxygen effect in radio frequency magnetron sputtered aluminium doped zinc oxide fi lms," *Thin Solid Films*, vol. 562, pp. 70–74, 2014.

[18] L. Chen, X. Chen, Z. Zhou, S. Guo, Y. Zhao, and X. Zhang, "Studies on morphology , electrical and optical characteristics of Al-doped ZnO thin films grown by atomic layer deposition *," vol. 39, no. 3, pp. 1–6, 2018.

[19] M. Girtan *et al.*, "Applied Surface Science On the properties of aluminium doped zinc oxide thin films deposited on plastic substrates from ceramic targets," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 274, pp. 306–313, 2013.

[20] H. Kim, J. S. Horwitz, S. B. Qadri, and D. B. Chrisey, "Epitaxial growth of Al-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition," *Thin Solid Films*, vol. 421, pp. 107–111, 2002.

[21] R. Vinodkumar *et al.*, "Applied Surface Science Highly conductive and transparent laser ablated nanostructured Al : ZnO thin films," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 3, pp. 708–716, 2010.

[22] P. Gondoni *et al.*, "Structural and functional properties of Al : ZnO thin fi lms grown by Pulsed Laser Deposition at room temperature," *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 14, pp. 4707–4711, 2012.

[23] O. Gürbüz, "Role of annealing temperature on electrical and optical properties of Al-doped ZnO thin fi lms," vol. 41, pp. 3968–3974, 2015.

[24] Z. Ng, K. Chan, and T. Tohsophon, "Applied Surface Science Effects of annealing temperature on ZnO and AZO films prepared by sol – gel technique," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 24, pp. 9604–9609, 2012.

[25] R. Bazinette, J. Paillol, and F. Massines, "Optical emission spectroscopy of glow, Townsend-like and radiofrequency DBDs in an Ar/NH3mixture," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 24, no. 5, 2015.

[26] L. Bárdos and H. Baránková, "Cold atmospheric plasma : Sources , processes , and applications," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 23, pp. 6705–6713, 2010.

[27] Y. P. Raizer, *Gas discharge Physics*. 1991.

[28] N. Gherardi, "Physico-chimie et régimes des décharges contrôlées par barrière diélectrique en mélanges azote - gaz oxydant - silane. Application à l'activation de surfaces polymères et aux dépôts," Université Paul Sabatier, 1998.

[29] A. A. Kulikovsy, “The structure of streamers in N2. II. Two-dimensional simulation,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 2564, 1994.

[30] W. A. Gambling and H. Edels, “The high-pressure glow discharge in air,” *J. Appl. Phys.*, vol. 36, 1954.

[31] R. Bartnikas, “Note on ac Discharges between Metallic- Dielectric Electrodes in Helium,” *J. Appl. Phys.*, pp. 1–4, 1968.

[32] T. Yokoyama, M. Kogoma, T. Moriwaki, and S. Okasaki, “The mechanism of the stabilisation of glow plasma at atmospheric pressure,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 1125, 1990.

[33] S. Kanazawa, M. Kogoma, T. Moriwaki, and S. Okasaki, “Stable glow plasma at atmospheric pressure,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 838, 1988.

[34] F. Massines, A. Rabehi, P. Decomps, R. Ben Gadri, P. Ségur, and C. Mayoux, “Experimental and theoretical study of a glow discharge at atmospheric pressure controlled by dielectric barrier,” *J. Appl. Phys.*, vol. 83, no. 6, pp. 2950–2957, 1998.

[35] and F. M. I. Enache, N. Naude, J.P. Cambronne, N. Gherardi, “Electrical model of the atmospheric pressure glow discharge (APGD) in helium,” *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, pp. 15–21, 2005.

[36] J. F. Lelièvre, R. Magnan, P. Brunet, E. Hernandez, and S. Pouliquen, “Efficient silicon nitride SiN x : H antireflective and passivation layers deposited by atmospheric pressure PECVD for silicon solar cells,” no. March, pp. 1–13, 2019.

[37] J. Vallade *et al.*, “A-SiNx:H antireflective and passivation layer deposited by atmospheric pressure plasma,” *Energy Procedia*, vol. 27, pp. 365–371, 2012.

[38] S. Martin, F. Massines, N. Gherardi, and C. Jimenez, “Atmospheric pressure PE-CVD of silicon based coatings using a glow dielectric barrier discharge,” *Surf. coatings Technol.*, vol. 178, pp. 693–698, 2004.

[39] N. Gherardi, S. Martin, and F. Massines, “A new approach to SiO 2 deposit using a N 2 – SiH 4 – N 2 O glow dielectric barrier-controlled discharge at atmospheric pressure,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 104, 2000.

[40] A. J. Palmer and A. J. Palmer, “A physical model on the initiation of atmospheric-pressure glow discharges,” vol. 138, no. October, pp. 4–7, 2003.

[41] F. Massines, N. Gherardi, N. Naudé, and P. Ségur, “Recent advances in the understanding of homogeneous dielectric barrier discharges,” *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 2, p. 22805, 2009.

[42] F. Massines, N. Gherardi, N. Naudé, and P. Ségur, “Glow and Townsend dielectric barrier discharge in various atmosphere,” *Plasma Phys. Control. Fusion*, vol. 47, no. 12 B, pp. 577–588, 2005.

[43] A. Schütze, J. Y. Jeong, S. E. Babayan, J. Park, G. S. Selwyn, and R. F. Hicks, “The Atmospheric-Pressure Plasma Jet : A Review and Comparison to Other Plasma

Sources," in *IEEE Transactions on Plasma Science*, 1998, vol. 26, no. 6, pp. 1685–1694.

[44] J. Y. Jeong *et al.*, "Etching materials with an atmospheric-pressure plasma jet," *Plasma Sources Sci. Technol.*, 1998.

[45] J. Park *et al.*, "An atmospheric pressure plasma source," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 288, no. November 1999, pp. 1998–2001, 2000.

[46] M. Moravej, X. Yang, G. R. Nowling, J. P. Chang, R. F. Hicks, and S. E. Babayan, "Physics of high-pressure helium and argon radio-frequency plasmas," *J. Appl. Phys.*, vol. 96, no. 12, pp. 7011–7017, 2004.

[47] A. Oda, T. Hasegawa, T. Kimura, and Y. Oshikane, "One-Dimensional Fluid Modelling of Radio Frequency and Atmospheric-Pressure Glow Discharges in He/O2 Gas Mixture," in *XXVIIth ICPIG*, 2005, vol. 2, no. 17, pp. 17–19.

[48] F. Massines *et al.*, "Hydrogenated Silicon Nitride SiNx:H Deposited by Dielectric Barrier Discharge for Photovoltaics," *Plasma Process. Polym.*, vol. 13, no. 1, pp. 170–183, 2016.

[49] R. Bazinette, J. Paillol, J. F. Lelièvre, and F. Massines, "Atmospheric Pressure Radio-Frequency DBD Deposition of Dense Silicon Dioxide Thin Film," *Plasma Process. Polym.*, vol. 13, no. 10, pp. 1015–1024, 2016.

[50] R. Bazinette, R. Subileau, J. Paillol, and F. Massines, "Identification of the different diffuse dielectric barrier discharges obtained between 50kHz to 9MHz in Ar/NH3 at atmospheric pressure," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 23, no. 3, 2014.

[51] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, *Principles of plasma discharges and materials processing*. 2005.

[52] J.-P. Boeuf, "Numerical model of rf glow discharges," *Phys. Rev. A*, vol. 36, no. 6, 1987.

[53] P. Chabert and N. Braithwaite, *Physics of radio-frequency plasmas*. 2011.

[54] M. G. K. Da Wei Liu, Felipe Iza, "Evolution of Atmospheric-Pressure RF Plasmas as the Excitation Frequency Increases.pdf," *Plasma Process. Polym.*, 2009.

[55] D. W. Liu, F. Iza, M. G. Kong, D. W. Liu, F. Iza, and M. G. Kong, "Electron heating in radio-frequency capacitively coupled atmospheric-pressure plasmas," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 261503, pp. 1–4, 2008.

[56] J. J. Shi and M. G. Kong, "Mode transition in radio-frequency atmospheric argon discharges with and without dielectric barriers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 10, 2007.

[57] J. J. Shi, D. W. Liu, M. G. Kong, J. J. Shi, D. W. Liu, and M. G. Kong, "Mitigating plasma constriction using dielectric barriers in radio-frequency atmospheric pressure glow discharges," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 031505, pp. 3–6, 2007.

[58] J. Schulze, E. Schüngel, U. Czarnetzki, and Z. Donkó, "Optimization of the electrical asymmetry effect in dual-frequency capacitively coupled radio frequency discharges: Experiment, simulation, and model," *J. Appl. Phys.*, vol. 106, no. 6, 2009.

[59] J. Schulze, Z. Donkó, D. Luggenhölscher, and U. Czarnetzki, “Different modes of electron heating in dual-frequency capacitively coupled radio frequency discharges,” *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 18, no. 3, 2009.

[60] Z. Donkó, J. Schulze, B. G. Heil, and U. Czarnetzki, “PIC simulations of the separate control of ion flux and energy in CCRF discharges via the electrical asymmetry effect,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 2, 2009.

[61] T. Kitajima, Y. Takeo, Z. L. Petrović, and T. Makabe, “Functional separation of biasing and sustaining voltages in two-frequency capacitively coupled plasma Functional separation of biasing and sustaining voltages in two-frequency capacitively coupled plasma,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 489, no. 2000, pp. 1–4, 2006.

[62] Z. L. Zhang, J. W. M. Lim, Q. Y. Nie, X. N. Zhang, and B. H. Jiang, “Electron heating and mode transition in dual frequency atmospheric pressure argon dielectric barrier discharge,” *AIP Adv.*, vol. 7, no. 10, p. 105313, 2017.

[63] C. Oneill, J. Waskoenig, and T. Gans, “Tailoring electron energy distribution functions through energy confinement in dual radio-frequency driven atmospheric pressure plasmas,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 15, pp. 1–5, 2012.

[64] T. Gans, D. O’Connell, V. Schulz-Von Der Gathen, and J. Waskoenig, “The challenge of revealing and tailoring the dynamics of radio-frequency plasmas,” *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 19, no. 3, 2010.

[65] J. Waskoenig and T. Gans, “Nonlinear frequency coupling in dual radio-frequency driven atmospheric pressure plasmas,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 18, 2010.

[66] D. Liu, A. Yang, X. Wang, C. Chen, M. Rong, and M. G. Kong, “Electron heating and particle fluxes in dual frequency atmospheric-pressure helium capacitive discharge,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 49, no. 49, p. 49LT01, 2016.

[67] Y. J. Zhou, Q. H. Yuan, F. Li, X. M. Wang, G. Q. Yin, and C. Z. Dong, “Nonequilibrium atmospheric pressure plasma jet using a combination of 50 kHz/2 MHz dual-frequency power sources,” *Phys. Plasmas*, vol. 20, no. 11, 2013.

[68] F. R. Kong, Z. L. Zhang, and B. H. Jiang, “Numerical study of the discharge properties of atmospheric dielectric barrier discharge by using 200 kHz/13.56 MHz excitations,” *AIP Adv.*, vol. 8, no. 7, 2018.

[69] F. Massines, R. Bazinette, and J. Paillol, “RF-LF dual frequency uniform dielectric barrier discharge for thin film processing,” *22nd Int. Symp. Plasma Chem.*, pp. 1–5, 2015.

[70] Y. Liu, S. A. Starostin, F. J. J. Peeters, M. C. M. Van De Sanden, and H. W. De Vries, “Atmospheric-pressure diffuse dielectric barrier discharges in Ar/O2gas mixture using 200 kHz/13.56 MHz dual frequency excitation,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 51, no. 11, 2018.

[71] Y. Liu, F. J. J. Peeters, S. A. Starostin, M. C. M. Van De Sanden, and H. W. De Vries, “Improving uniformity of atmospheric- pressure dielectric barrier discharges using dual frequency excitation,” *Plasma Sources Sci. Technol.*, 2018.

[72] P. Brunet, R. Rincón, Z. Matouk, M. Chaker, and F. Massines, “Tailored Waveform of Dielectric Barrier Discharge to Control Composite Thin Film Morphology,” *Langmuir*, vol. 34, no. 5, pp. 1865–1872, 2018.

[73] Y. Liu, F. M. Elam, E. Zoethout, S. A. Starostin, M. C. M. Van De Sanden, and H. W. De Vries, “Atmospheric-pressure silica-like thin film deposition using 200 kHz / 13 . 56 MHz dual frequency excitation,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 2019.

[74] L. Yan, C. Ong, and X. Rao, “Magnetic order in Co-doped and (Mn , Co) codoped ZnO thin films by pulsed laser deposition,” *J. Appl. Phys.*, vol. 508, no. April, pp. 1–5, 2004.

[75] S. Sharma and C. Periasamy, “Superlattices and Microstructures A study on the electrical characteristic of n-ZnO / p-Si heterojunction diode prepared by vacuum coating technique,” *SUPERLATTICES Microstruct.*, vol. 73, pp. 12–21, 2014.

[76] Z. Ben Ayadi, L. El Mir, K. Djessas, and S. Alaya, “Effect of substrate temperature on the properties of Al-doped ZnO fi lms sputtered from aerogel nanopowders for solar cells applications,” *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 21, pp. 7572–7574, 2011.

[77] M. Hjiri, M. S. Aida, O. M. Lemine, and L. El Mir, “Materials Science in Semiconductor Processing Study of defects in Li-doped ZnO thin fi lms,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 89, no. June 2018, pp. 149–153, 2019.

[78] D. C. Kundaliya *et al.*, “D © 200 4,” pp. 709–714, 2004.

[79] M. Venkatesan, C. B. Fitzgerald, J. G. Lunney, and J. M. D. Coey, “Anisotropic Ferromagnetism in Substituted Zinc Oxide,” no. October, pp. 15–18, 2004.

[80] N. Hong, J. Sakai, and A. Hassini, “Magnetic properties of V-doped ZnO thin films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 312, no. May 2005, pp. 6–9, 2008.

[81] X. Liu, F. Lin, L. Sun, W. Cheng, X. Ma, and W. Shi, “Doping concentration dependence of room- temperature ferromagnetism for Ni-doped ZnO thin films prepared by pulsed-laser deposition,” vol. 062508, no. 2006, 2013.

[82] H. Mahdhi, K. Djessas, and Z. Ben Ayadi, “Synthesis and characteristics of Ca-doped ZnO thin films by rf magnetron sputtering at low temperature,” *Mater. Lett.*, vol. 214, pp. 10–14, 2018.

[83] M. Rezaei, “Applied Surface Science Simple and large scale refluxing method for preparation of Ce-doped ZnO nanostructures as highly efficient photocatalyst,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 265, pp. 591–596, 2013.

[84] L. Gong, J. Lu, and Z. Ye, “Solar Energy Materials & Solar Cells Transparent and conductive Ga-doped ZnO films grown by RF magnetron sputtering on polycarbonate substrates,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 94, no. 6, pp. 937–941, 2010.

[85] S. Reddy and P. Reddy, “Applied Surface Science A critical study of the optical and electrical properties of transparent and conductive Mo-doped ZnO fi lms by adjustment of Mo concentration,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 458, no. July, pp. 333–343, 2018.

[86] A. Jiamprasertboon, S. C. Dixon, and S. Sathasivam, “Low-Cost One-Step Fabrication

of Highly Conductive ZnO : Cl Transparent Thin Films with Tuneable Photocatalytic Properties via Aerosol-Assisted Chemical Vapour Deposition," 2019.

[87] M. J. Rivera *et al.*, "Low temperature-pyrosol-deposition of aluminum-doped zinc oxide thin fi lms for transparent conducting contacts," vol. 605, pp. 108–115, 2016.

[88] Z. Ben Ayadi, L. El Mir, K. Djessas, and S. Alaya, "The properties of aluminum-doped zinc oxide thin films prepared by rf-magnetron sputtering from nanopowder targets," vol. 28, pp. 613–617, 2008.

[89] L. El Mir, Z. Ben Ayadi, M. Saadoun, K. Djessas, H. J. Von Bardeleben, and S. Alaya, "Preparation and characterization of n-type conductive (Al , Co) co-doped ZnO thin films deposited by sputtering from aerogel nanopowders," vol. 254, pp. 570–573, 2007.

[90] H. Belaid, M. Nouiri, A. Sayari, Z. Ben Ayadi, K. Djessas, and L. El Mir, "Structural and electrical characterizations of ZnO : In / PS / Si heterojunction deposited by rf-magnetron sputtering," pp. 141–147, 2015.

[91] H. Ã. Yamaguchi, T. Komiyama, M. Yamada, K. Sato, and T. Aoyama, "Fabrication of ZnO films by PLD method with bias voltage," vol. 402, pp. 391–394, 2007.

[92] L. Wang, L. Meng, V. Teixeira, S. Song, Z. Xu, and X. Xu, "Structure and optical properties of ZnO : V thin fi lms with different doping concentrations," *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 13, pp. 3721–3725, 2009.

[93] T. Naydenova *et al.*, "In fl uence of vanadium concentration on the microstructure and magnetic properties of V-doped ZnO thin fi lms," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 19, pp. 5505–5508, 2010.

[94] L. El Mir, J. El Ghoul, S. Alaya, M. Ben Salem, C. Barthou, and H. J. Von Bardeleben, "Synthesis and luminescence properties of vanadium-doped nanosized zinc oxide aerogel," vol. 403, pp. 1770–1774, 2008.

[95] A. Mhamdi *et al.*, "Optik Study of vanadium doping effects on structural , opto-thermal and optical properties of sprayed ZnO semiconductor layers," *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.*, vol. 124, no. 18, pp. 3764–3770, 2013.

[96] J. El Ghoul, N. Bouguila, S. A. Gómez-lopera, and L. El Mir, "Superlattices and Microstructures Structural and optical properties of nanoparticles (V , Al) co-doped ZnO synthesized by sol – gel processes," *SUPERLATTICES Microstruct.*, vol. 64, pp. 451–459, 2013.

[97] J. A. Phys *et al.*, "Infrared light management in high-efficiency silicon heterojunction and rear-passivated solar cells," vol. 013107, no. January 2013, 2013.

[98] J. Chantana, Y. Ishino, Y. Kawano, and T. Nishimura, "Materials Science in Semiconductor Processing Mobility improvement of Zn 1-x Mg x O : Al prepared under room temperature by co-sputtering through optimizations of Al and Mg contents," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 109, no. December 2019, p. 104921, 2020.

[99] K.-S. Hwang, Y.-J. Lee, and S. Hwangbo, "Growth , structure and optical properties of amorphous or nano-crystalline ZnO thin films prepared by prefiring-final annealing," *J.*

Ceram. Process. Res., vol. 8, no. 5, pp. 305–311, 2007.

[100] T. Moss, "The Interpretation of the Properties of Indium Antimonide," *Phys. Soc. Sect. B 67 775*, 1954.

[101] E. Burstein, "Anomalous Optical Absorption Limit in InSb," *Phys. Rev. .93.632*, 1953.

[102] F. Massines and G. Gouda, "A comparison of polypropylene-surface treatment by filamentary, homogeneous and glow discharges in helium at atmospheric pressure," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 31, no. 24, pp. 3411–3420, 1998.

[103] U. Kogelschatz, "Dielectric Barrier Discharge : Their History, Discharge Physic, and Industrial Applications," *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 23, no. 1, pp. 1–46, 2003.

[104] B. Dong, J. Bauchire, J. Pouvesle, P. Magnier, and D. Hong, "Experimental study of a DBD surface discharge for the active control of subsonic airflow," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 41, 2008.

[105] M. Gelker, C. C. Müller-Goymann, and W. Viöl, "Permeabilization of human stratum corneum and full-thickness skin samples by a direct dielectric barrier discharge," *Clin. Plasma Med.*, vol. 9, pp. 34–40, 2018.

[106] Q. H. Trinh, M. M. Hossain, S. H. Kim, and Y. S. Mok, "Tailoring the wettability of glass using a double-dielectric barrier discharge reactor," *Heliyon*, vol. 4, no. 1, p. e00522, 2018.

[107] B. Ghimire, D. P. Subedi, and R. Khanal, "Improvement of wettability and absorbancy of textile using atmospheric pressure dielectric barrier discharge," *Cit. AIP Adv.*, vol. 7, no. 085213, 2017.

[108] O. Levasseur, M. Vlad, J. Profili, N. Gherardi, A. Sarkissian, and L. Stafford, "Deposition of fluorocarbon groups on wood surfaces using the jet of an atmospheric-pressure dielectric barrier discharge," *Wood Sci. Technol.*, vol. 51, no. 6, pp. 1339–1352, 2017.

[109] J. Profili, O. Levasseur, J. B. Blaisot, A. Koronai, L. Stafford, and N. Gherardi, "Nebulization of Nanocolloidal Suspensions for the Growth of Nanocomposite Coatings in Dielectric Barrier Discharges," *Plasma Process. Polym.*, vol. 13, no. 10, pp. 981–989, 2016.

[110] R. Bazinette, J. F. Lelièvre, L. Gaudy, and F. Massines, "Influence of the Discharge Mode on the Optical and Passivation Properties of SiNx:H Deposited by PECVD at Atmospheric Pressure," *Energy Procedia*, vol. 92, pp. 309–316, 2016.

[111] J. J. Shi, D. W. Liu, and M. G. Kong, "Plasma stability control using dielectric barriers in radio-frequency atmospheric pressure glow discharges," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 8, pp. 8–10, 2006.

[112] P. J. Bruggeman, F. Iza, and R. Brandenburg, "Foundations of atmospheric pressure non-equilibrium plasmas," *Plasma Sources Sci. Technol*, vol. 26, 2017.

[113] A. Berchtikou, J. Lavoie, V. Poenariu, B. Saoudi, R. Kashyap, and M. Wertheimer,

"Thermometry in noble gas dielectric barrier discharges at atmospheric pressure using optical emission spectroscopy," *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 18, pp. 24–33, 2011.

[114] G. J. M. Hagelaar, G. Fubiani, and J.-P. Boeuf, "Model of an inductively coupled negative ion source : I . General model description," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 20, 2011.

[115] J. Gregorio, X. Aubert, G. J. M. Hagelaar, V. Puech, and L. C. Pitchford, "Nanosecond-pulsed dielectric barrier discharges in Kr / Cl 2 for production of ultraviolet radiation," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 23, 2014.

[116] G. J. M. Hagelaar and L. C. Pitchford, "Solving the Boltzmann equation to obtain electron transport coefficients and rate coefficients for fluid models," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 14, 2005.

[117] "BOLSIG+ software, https://www.bolsig.laplace.univ-tlse.fr,version 03/2016." .

[118] "Yamabe, Buckman, and Phelps, Phys. Rev. 27,1345 (1983). Revised Oct 1997."

[119] "PHELPS database, https://www.lxcat.laplace.univ-tlse.fr, retrieved June 4, 2013." .

[120] F. J. Mehr and M. A. Biondi, "Electron-temperature dependence of electron-ion recombination in Argon," *Phys. Rev.*, vol. 176, no. 1, pp. 322–326, 1968.

[121] C. M. Ferreira, J. Loureiro, and A. Ricard, "Populations in the metastable and the resonance levels of argon and stepwise ionization effects in a low-pressure argon positive column," *J. Appl. Phys.*, vol. 57, no. 1, pp. 82–90, 1985.

[122] R. A. Arakoni, A. N. Bhoj, and M. J. Kushner, "H2 generation in Ar/NH3 microdischarges," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 8, pp. 2476–2490, 2007.

[123] S. K. Lam, C.-E. Zheng, D. Lo, A. Dem'yanov, and A. P. Napartovich, "Kinetics of Ar * 2 in high-pressure pure argon," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 33, no. 3, pp. 242–251, 2000.

[124] N. Balcon, G. J. M. Hagelaar, and J. P. Boeuf, "Numerical model of an argon atmospheric pressure RF discharge," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 36, no. 5 SUPPL. 4, pp. 2782–2787, 2008.

[125] S. Y. Moon, W. Choe, and B. K. Kang, "A uniform glow discharge plasma source at atmospheric pressure," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, no. 2, pp. 188–190, 2004.

[126] Y. B. Golubovskii, V. A. Maiorov, J. Behnke, and J. F. Behnke, "Modelling of the homogeneous barrier discharge in helium at atmospheric pressure," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 36, no. 1, pp. 39–49, 2003.

[127] E. Carbone, E. Van Veldhuizen, G. Kroesen, and N. Sadeghi, "Electron impact transfer rates between metastable and resonant states of argon investigated by laser pump – probe technique," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 48, 2015.

[128] E. Carbone *et al.*, "Spatio-temporal dynamics of a pulsed microwave argon plasma :

ignition and," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 24, 2015.

[129] E. A. D. Carbone, S. Hubner, J. J. A. M. van der Mullen, G. M. W. Kroesen, and N. Sadeghi, "Determination of electron-impact transfer rate coefficients between argon 1s 2 and 1s 3 states by laser pump – probe technique," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 46, 2013.

[130] S. Pouliquen, "Etude d'une nouvelle décharge à barrière diélectrique homogène en mélange Ar/NH3/SiH4 à la pression atmosphérique pour le dépôt en continu de SiNx:H sur cellule photovoltaïque silicium," PhD, Université de Perpignan, 2010.

[131] R. Bazinette, "Effet de la forme d'excitation électrique sur une décharge par barrière diélectrique (DBD) à la pression atmosphérique et application au dépôt de couche mince," PhD, Université de Perpignan, 2016.

[132] P. Ranson *et al.*, "Étude expérimentale de l ' émission de Bremsstrahlung électron atome dans un jet de plasma d ' argon," *Rev. Phys. Appl.*, vol. 12, pp. 1829–1834, 1977.

[133] L. Bischoff *et al.*, "Experimental and computational investigations of electron dynamics in micro atmospheric pressure radio-frequency plasma jets operated in He / N 2 mixtures," 2018.

[134] R. Magnan, G. Hagelaar, M. Chaker, and F. Massines, "Atmospheric pressure dual RF-LF frequency discharge : in fl uence of LF voltage amplitude on the RF discharge behavior," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 29, no. 3, p. 35009, 2020.

[135] J. E. Chilton, J. B. Boffard, R. S. Schappe, and C. C. Lin, "Measurement of electron-impact excitation into the 3 p 5 4 p levels of argon using Fourier-transform spectroscopy," vol. 57, no. 1, pp. 267–277, 1998.

[136] J. B. Boffard, G. A. Piech, M. F. Gehrke, L. W. Anderson, and C. C. Lin, "Measurement of electron-impact excitation cross sections out of metastable levels of argon and comparison with ground-state excitation," vol. 59, no. 4, 1999.