



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THÈSE

Pour l'obtention du titre de

DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Spécialité : Physique des plasmas et application

Présentée par

Ahmad HAMDAN

Microdécharges dans l'heptane liquide : caractérisation et applications au traitement local des matériaux et à la synthèse de nanomatériaux

Présentée et soutenue le 22 octobre 2013 à Nancy devant le jury composé de :

Antoine ROUSSEAU , Directeur de recherche CNRS, LPP (Paris)	Rapporteur
Nelly BONIFACI , Chargée de recherche CNRS, G2E lab (Grenoble)	Rapporteur
Luís ALVES , Professeur, Instituto de Plasmas e Fusão Nuclear (Portugal)	Examineur
Jamal BOUGDIRA , Professeur, Université de Lorraine (Nancy)	Examineur
Gérard HENRION , Directeur de recherche CNRS, IJL (Nancy)	Invité
Thierry BELMONTE , Directeur de recherche CNRS, IJL (Nancy)	Directeur de Thèse
Cédric NOËL , Ingénieur de recherche CNRS, IJL (Nancy)	Co-directeur de Thèse

(Institut Jean Lamour, UMR 7198, Parc de Saurupt - CS 50840 54011 Nancy Cedex)

Université de Lorraine – Pôle M4 : matière, matériaux, métallurgie, mécanique

A mes parents

Remerciements

Les travaux de cette thèse se sont déroulés à l'Institut Jean Lamour (UMR 7198) localisé à Nancy, Lorraine. Pendant ma thèse, j'ai vécu l'époque où la direction du laboratoire est passée de M. Jean-Marie Dubois à M. Eric Gaffet au début de l'année 2013, je les remercie tous deux pour leur support ayant permis le déroulement de mes travaux de recherches dans de bonnes conditions.

Je tiens à remercier M. Gérard Henrion directeur-adjoint et chef du département CP2S à l'institut. Sa contribution a dépassé les frontières de l'administration pour rejoindre la discussion scientifique pluridisciplinaire. Merci encore à M. Thierry Czerwiec, chef de l'équipe ESPRITS à l'IJL. Merci à Mme Valérie Tamburini la gestionnaire de l'équipe.

Merci à Jamal Bougdira, professeur à l'université de Lorraine, qui a accepté de présider mon jury de thèse. Merci à Nelly Bonifaci, chargée de recherche au G2E lab-Grenoble et à Antoine Rousseau, directeur de recherche au LPP-Paris, d'avoir accepté d'évaluer et de critiquer mon travail. Merci à Luis Alves, professeur à l'institut des plasmas et de fusion nucléaire-Portugal, d'avoir accepté d'être examinateur de ma thèse.

Le simple mot merci ne pourra jamais exprimer mes sentiments envers la personne qui a dirigé cette thèse. M. Thierry Belmonte a consacré la plupart de son temps pour assurer l'avancement des travaux. La discussion avec Thierry reste toujours un plaisir équivalent au plaisir de la soif devant l'eau. Il est une source qui continue à nourrir la science et la société au sens très large... Merci Thierry du plus profond de mon cœur...

Je remercie M. Cédric Noël qui a co-dirigé cette thèse pendant les trois ans. Ses conseils et son aide sur le plan expérimental ont assuré le déroulement des expériences dans les meilleures conditions. La discussion avec Cédric sur la spectroscopie optique m'a permis de construire une base solide sur cette méthode de diagnostic. Merci Cédric encore pour les modèles Matlab que j'ai utilisés pour interpréter certains résultats.

Un Merci se dirige vers M. Francis Kosior. La contribution de Francis concerne la partie modélisation abordée dans cette thèse et à la résolution de tout problème informatique inattendu. Francis a une personnalité adorable, merci Francis pour tout l'encouragement que tu m'as apporté d'une manière directe ou indirecte.

Je remercie tous les membres du centre de compétences en microscopie surtout M. Jaafar Ghanbaja (responsable TEM-HR), Mme Sylvie Migot-Choux (responsable TEM), Mme Christine Gendarme (responsable MEB) et M. Sylvain Weber (responsable SIMS).

Je remercie M. Jean-Nicolas Audinot, membre du centre de recherche public Gabriel Lippmann au Luxembourg, pour la caractérisation de mes échantillons par AFM et Nano-SIMS.

Merci à Ilya Marinov, doctorant à l'école polytechnique, pour l'accueil et pour sa contribution au diagnostic des décharges par ombroscopie.

Merci pour M. Abdelkrim Redjaimia, professeur à l'université de Lorraine, pour toutes ses contributions sur les caractérisations ainsi que l'exploitation de certains résultats MET et l'identification de phases cristallographiques.

Je tiens à remercier tous les membres de l'équipe 201 dont j'étais membre pendant trois ans. Merci à Gregory Marcos (IR), Thomas Gries (CR), Julien Martin (MC), Régis Peignier (technicien), et tous les autres membres de l'institut que je ne cite pas mais auxquels je pense...

Merci à tous les doctorants de bureau avec qui j'ai partagé des moments agréables : Alexandre, Ayman, Magamou, Duclair, Aurore, Anna, Alan, Alexis, Maud et aux autres collègues...

Ce travail est dédié à mes parents, ma mère Hourie et mon père Bassam, qui m'ont soutenu en permanence et qui m'ont permis de poursuivre mes études jusqu'aujourd'hui.

Enfin, je remercie Dieu le Tout Miséricordieux, pour m'avoir aidé à réaliser mes objectifs jusqu'à présent et je lui demande de m'accorder la patience, la guidance, la piété et la suffisance.

Ahmad Hamdan

Sommaire

Sommaire	7
Introduction générale.....	15
Chapitre I : Décharge dans les liquides - bibliographie générale.....	21
I.1 – Plasmas dans les liquides, généralités.....	21
I.2 – Processus électriques dans les liquides diélectriques.....	22
I.2.1 – Etats électroniques dans un liquide.....	22
I.2.2 – Transport de charges dans un liquide diélectrique.....	25
I.2.3 – Processus à l’interface électrode-liquide	27
I.3 – Comparaison entre les mécanismes de claquage dans les liquides et dans les gaz.....	29
I.4 – Mécanismes de création de régions de faibles densités	31
I.4.1 – Formation de défauts par effet électrothermique	31
I.4.2 – Formation de fissures sous contraintes électrostatiques	33
I.5 – Mécanismes d’initiation et de propagation d’un streamer	34
I.5.1 – Les processus physiques possibles pour l’initiation des streamers.....	34
I.5.1.1 – Vaporisation.....	35
I.5.1.2 – Dissociation moléculaire.....	36
I.5.1.3 – Mouvement mécanique	36
I.5.2 – Initiation d’un steamer à partir de l’anode	36
I.5.3 – Initiation d’un streamer à partir de la cathode	37
I.5.4 – Changement de phase ou avalanche directe dans le liquide?.....	38
I.6 – Modes de décharge dans les liquides et classification	39
I.6.1 – Plasma électrolytique	39
I.6.2 – Classification et modes de propagation d’un streamer	41
I.7 – Influence des paramètres expérimentaux sur les caractéristiques d’un streamer.....	45
I.7.1 – Paramètres extérieurs	46
I.7.1.1 – Effet de la polarité.....	46
I.7.1.2 – Effet du champ électrique (tension appliquée)	47
I.7.1.3 – Effet de la pression hydrostatique.....	48
I.7.1.4 – Effet de la durée d’application de la tension.....	50
I.7.2 – Paramètres intérieurs.....	52
I.7.2.1 – Influence de la conductivité du liquide.....	52
I.7.2.2 – Influence de la permittivité diélectrique du liquide	55

I.7.2.3 – Influence de la structure moléculaire du liquide diélectrique	56
I.7.2.4 – Influence de la nature des électrodes	57
I.7.2.5 – Influence de la viscosité et de la tension de surface	57
I.7.2.6 – Influence des additifs	58
I.8 – Conclusion	59
I.9 – Références	61
Chapitre II : Dispositifs et techniques expérimentaux	67
II.1 – Générateurs et mesures électriques	68
II.1.1 – Haute tension	68
II.1.2 – Mesures électriques	69
II.1.3 – Sonde de pression	70
II.2 – Caractérisation optique	71
II.2.1 – Caméra rapide	71
II.2.2 – Spectroscopie d'émission optique	71
II.2.3 – Ombroscopie	73
II.3 – Caractérisation des matériaux	75
II.4 – Elaboration des matériaux	76
II.4.1 – Dépôt des couches minces	76
II.4.2 – Croissance de nanotubes de carbones (NTCs)	77
II.5 – Electrodes	78
II.5.1 – Electrodes pointes	78
II.5.2 – Electrode plane	79
II.6 – Protocole expérimental	79
II.7 – Références	80
Chapitre III : Etude de la dynamique d'une bulle créée par une décharge électrique dans l'heptane	83
III.1 – Mécanismes de formation d'une bulle	83
III.2 – Dynamique d'une bulle dans un liquide : modèle de Rayleigh	85
III.2.1 – Modèles de Rayleigh et de Rayleigh–Plesset	86
III.2.2 – Modèle de Gilmore	88
III.3 – Données thermodynamiques et acoustiques	89
III.3.1 – Données thermodynamiques de l'heptane	89
III.3.2 – Données acoustiques : caractéristiques sortantes	91
III.4 – Dynamique expérimentale d'une bulle créée par décharge dans l'heptane	92

III.4.1 – Dynamique d’oscillation	94
III.4.2 – Instabilités	96
III.4.2.1 – Impulsion de Kelvin	97
III.4.2.2 – Effet de l’onde acoustique	99
III.5 – Modélisation	100
III.5.1 – Préparation de l’échantillon.....	100
III.5.2 – Modéliser la bulle plasma.....	101
III.5.3 – Modéliser la bulle test	104
III.6 – Validité du modèle	110
III.7 – Conclusion.....	112
III.7 – Références	113
Chapitre IV : Etude des impacts obtenus à la surface d’un matériau massif, en couche mince ou nano-structurée	119
IV.1 – Généralités	119
IV.2 – Principe physique de l’EDM.....	120
IV.3 – Protocole d’étude	123
IV.4 – Dépôt d’énergie.....	125
IV.5 – Dépôt de charge	126
IV.5.1 – Matériaux massifs	127
IV.5.2 – Matériaux en couches minces	130
IV.5.3 – Comparaison : matériaux massifs - matériaux en couches minces	132
IV.6 – Discussion	133
IV.7 – Impact sur une structure multicouches.....	136
IV.8 – Impact sur une surface nano-structurée.....	139
IV.9 – Impacts sur l’anode et sur la cathode	142
IV.11 – Conclusion	143
IV.12 – Références	145
Chapitre V : Modélisation de l’interaction plasma-surface.....	151
V.1 – Nomenclature, symboles et indices	151
V.2 – Revue sommaire de quelques modèles existant	152
V.2.1 – Modèles électrothermiques.....	153
V.2.2 – Modèles électromécaniques	155
V.3 – Structure et morphologie de l’impact	157
V.3.1 – Formation des impacts.....	157

V.3.2 – Morphologie de l’impact	158
V.3.3 – Sélection des impacts pour modélisation	160
V.4 – Cœur du modèle	161
V.4.1 – Situation physique et propositions	161
V.4.2 – Mise en équations	164
V.4.3 – Traitement viscoélastique	165
V.4.4 – Conditions aux limites	166
V.5 – Données et méthode numérique	169
V.6 – Résultats de modèle	171
V.6.1 – Champs de température et de vitesse	171
V.6.2 – Effet de la pression et de la force de Marangoni	174
V.7 - Bilan énergétique	180
V.8 – Conclusion	181
V.9 – Références	183
Chapitre VI : Synthèse de nanoparticules	189
VI.1 – Etude bibliographique	189
VI.1.1 – Plasmas dans un liquide	190
VI.1.2 – Aspects théoriques de germination et de croissance	193
VI.1.2.1 – Germination	193
VI.1.2.2 – Croissance	195
VI.2 – Expérience et dépôt	197
VI.3 – Particules synthétisées : distribution et structure	199
VI.3.1 – Distribution entre 200 et 1200 nm	199
VI.3.2 – Distribution entre 8 et 20 nm	200
VI.3.3 – Distribution entre 1 et 5 nm	201
VI.4 – Identification de la matrice carbonée	203
VI.4.1 – Analyses TEM-HR, Raman et FTIR	203
VI.4.2 – Analyses en DRX	205
VI.5 – Scénario de synthèse	207
VI.6 – Synthèse de fils	208
VI.7 – Conclusion	211
VI.8 – Références	212
Chapitre VII : Diagnostic par spectroscopie d’émission optique et par ombroscopie	217
VII.1 – Présentation générale des résultats d’OES	217

VII.2 – Etude du rayonnement continu en fonction du temps	220
VII.2.1 – Corps noir, Bremsstrahlung et recombinaison radiative.....	221
VII.2.2 – Pseudo-continuum Stark	224
VII.3 – Elargissement Stark sur H_{α} et densité électronique	225
VII.4 – Etudes des raies d'Al auto-absorbées	231
VII.4.1 – Présentation des résultats	232
VII.4.2 – Modèle : transitions à 394,4 et 396,1 nm.....	232
VII.4.3 – Résultats de modèle	235
VII.5 – Diagnostic par ombroscopie	237
VII.5.1 – Initiation et propagation.....	237
VII.5.2 – Onde de choc	240
VII.5.3 – Discussion.....	242
VII.6 – Conclusion	244
VII.7 – Références.....	246
Conclusion générale	250
Perspectives	254
Annexes.....	259
A.1 – Annexe 1.....	259
A.2 – Annexe 2.....	262
A.3 – Annexe 3 : Rappel bibliographique.....	265
A.3.1 – Equilibres thermodynamiques	265
A.3.2 – Profil de raies spectrales [Bon2006]	266
A.3.2.1 – Elargissement naturel	266
A.3.2.2 – Elargissement Doppler	267
A.3.2.3 – Elargissement et déplacement par effets collisionnels.....	267
A.3.2.4 – Elargissement d'appareil	270
A.3.3 – Effet de la densité d'espèces	270
A.4 – Annexe 4 : Bande Swan de C_2	272
A.4.1 – Spectres expérimentaux.....	272
A.4.2 – Modélisation par Specair.....	274

Introduction générale

Introduction générale

La découverte et l'exploitation industrielle des plasmas froids a nécessité d'approfondir la physique de ces milieux hors équilibre aussi bien sur le plan expérimental que sur le plan théorique. Le transfert de résultats obtenus en laboratoire vers l'industrie a produit quelques grandes réussites et a notamment permis de démontrer le potentiel et la capacité des plasmas froids à contribuer au développement de la technologie moderne. En retour, de nouvelles nécessités industrielles sont apparues, qui ont permis d'adresser à la recherche de nouvelles problématiques fondamentales.

Jusqu'à présent, nous disposons de plusieurs décennies de recherche sur les décharges dans les gaz. Ceci a contribué à réaliser d'importants progrès fondamentaux, tout en optimisant les applications pour le grand public. La plus grande industrie utilisant des plasmas froids est celle de la microélectronique, avec notamment les procédés de gravure et de dépôt de couche mince. D'autres industries, comme celles de l'éclairage ou du verre par exemple utilisent également fortement les plasmas froids.

Les recherches sur les plasmas ont évolué ces dernières années avec l'augmentation progressive des applications à haute pression dans les gaz. Le formalisme des décharges à basse pression avait démarré avec les travaux de Townsend en 1904¹. Par la suite, Paschen énonça la loi qui prédit l'évolution de la tension de claquage d'un milieu diélectrique gazeux en fonction du produit de la pression du gaz (P) et de la distance interélectrodes (d) : $V_{\text{claquage}} = f(P \times d)$. Aujourd'hui, grâce aux progrès réalisés en électrotechnique, il est possible de disposer de générateurs électriques qui délivrent des hautes tensions impulsionnelles avec des caractéristiques temporelles très brèves, au mieux sub-nanosecondes aujourd'hui. Cela a ouvert de nouvelles possibilités de claquage sous très hautes pressions. La loi de Paschen dans ces conditions a bien été vérifiée expérimentalement. La propriété d'un plasma homogène (à basse pression) n'est toutefois plus conservée, les plasmas deviennent filamenteux et l'on parle plutôt de « streamer » ou de « leader », selon la longueur du filament. Le streamer est un canal de plasma qui peut avoir un filament principal et des branchements secondaires (streamers fils). Raether et Meek² ont prouvé que le développement d'un streamer peut avoir lieu dès que le nombre de charges atteint $10^8 - 10^{10}$ électrons.

Les études en électrotechnique sur l'isolation des hautes tensions ont historiquement permis de s'intéresser aux décharges dans les liquides. Beaucoup de travaux sur les décharges

¹ Townsend J S and Hurst H E 1904 *Phil. Mag.* **8** 738 – 753

² Raether H 1939 *Z. Phys.* **112** 464 – 489 ; Meek J M 1940 *Phys. Rev.* **57** 722 – 728

dans les liquides sont aujourd'hui disponibles dans la littérature. Sur le plan industriel, plusieurs procédés ont été développés en vue d'applications nécessitant d'une part d'utiliser des liquides avec des propriétés spécifiques (conducteur, isolant, polaire, non-polaire, etc.) et d'autre part de contrôler les conditions électriques courant-tension du claquage. Citons par exemple l'oxydation par plasma électrolytique (PEO) et l'usinage par électro-érosion (EDM). Un procédé PEO s'opère dans un électrolyte sous les conditions de fort courant, faible tension (50 A et 200 V) et il est optimisé pour la croissance de couches dures pour les alliages métalliques dits « valves ». En revanche, un procédé EDM s'opère dans un liquide diélectrique sous des conditions de faible courant, forte tension (10 mA et 10 kV) ou encore fort courant, faible tension – arc électrique – (50 A et 50 V). Ce procédé est optimisé pour l'usinage des pièces à l'échelle micrométrique et, plus récemment, envisagé comme une voie possible de synthèse industrielle de nanomatériaux.

Les travaux que nous présentons relèvent de cette dernière thématique et correspondent aux conditions de haute tension, faible courant que l'on rencontre dans les procédés EDM. Les sujets abordés dans cette thèse visent à fournir une compréhension globale du procédé, intégrant la plupart des aspects de base qui sous-tendent l'étude des décharges en phase liquide. L'originalité principale de cette thèse réside dans le choix d'une distance interélectrodes d'ordre micrométrique (typiquement entre 10 et 100 μm). Cette distance réduite permet d'éviter le phénomène de filamentation qui affecte les streamers créés sur de plus grands gaps. L'énergie est ensuite dissipée dans un petit volume, ce qui exacerbe le rôle des phénomènes aux parois.

Le manuscrit a été organisé de la manière suivante :

Le **premier chapitre** est une étude bibliographique sur les plasmas dans les liquides. Nous présentons ce qu'est l'état liquide du point de vue de son comportement électrique et les phénomènes de conduction de charges qui en résultent. Nous décrivons ensuite les processus qui se déroulent à l'interface liquide-métal en présence d'un champ électrique extérieur. Un état de l'art sur les phénomènes pouvant conduire à l'initiation et à la propagation d'un streamer est présenté. Nous résumons également les différents modes de propagation d'un streamer dont il est fait état dans la littérature. Enfin, nous rappelons le rôle des principaux paramètres influant sur le comportement d'un streamer tels que la polarité, la pression, la conductivité, la viscosité, etc.

Le **deuxième chapitre** est une 'boîte à outils' contenant tous les techniques d'élaboration, de caractérisation et de diagnostic utilisées. Nous présentons en premier tout ce qui a trait à la partie électrique du procédé comme le générateur et son mode de

fonctionnement, les sondes pour la mesure de la tension et du courant pendant un claquage, etc. Les outils de diagnostics optiques tels que la spectroscopie d'émission et l'imagerie par ombroscopie résolues en temps sont ensuite décrits. Les caractérisations des matériaux étudiés sont rapidement introduites. En ce qui concerne la préparation des électrodes et la réalisation des décharges, elles sont abordées dans ce chapitre tout comme la méthode qui a été mise au point pour la synthèse de nanomatériaux.

Dans le **troisième chapitre**, nous étudions la dynamique d'une bulle obtenue lors d'une décharge unique. En effet, les phases d'expansion-implosion ont été étudiées et modélisées. Nous présentons une nouvelle méthode mise au point pour estimer la pression au moment de la création de la bulle. Elle est basée sur la réponse d'une 'bulle test' qui se trouve dans le champ acoustique d'une bulle créée par une nouvelle décharge.

Le **chapitre quatre** est consacré à l'étude de l'interaction d'une décharge unique avec la surface des électrodes. Nous y démontrerons que c'est la quantité de charges électriques qui est le paramètre le plus pertinent pour caractériser la taille de l'impact formé sur la surface après la décharge. Cette étude a été réalisée pour des matériaux massifs et pour des couches minces.

L'étude présentée dans le **chapitre cinq** présente un modèle qui décrit la géométrie de l'impact obtenu sur l'aluminium pur en l'absence d'émission de matière. En tenant compte notamment de la force de Thomson-Marangoni et de la pression du plasma, nous avons pu démontrer que ces deux forces interagissent d'une manière dépendante suivant la taille de l'impact. A travers ce modèle et pour expliquer la géométrie de certains impacts (grands impacts), nous avons supposé que la pression s'exerçait sur la surface d'une manière asymétrique du fait d'une inclinaison du plasma par rapport à la surface.

Le **sixième chapitre** est orienté vers la caractérisation des nanomatériaux synthétisés lors d'une décharge dans l'heptane entre deux électrodes pointes en platine. Dans cette étude, nous avons démontré que ces décharges sont potentiellement susceptibles de donner lieu à un procédé de synthèse de nanomatériaux à fort rendement et dont la maîtrise dépend à la fois du choix du liquide et du choix des électrodes.

Le diagnostic optique du plasma est abordé dans le **chapitre sept**. Deux principaux diagnostics ont été utilisés : la spectroscopie d'émission optique et l'imagerie par ombroscopie. Les études ont été réalisées en fonction du temps et à l'échelle de la nanoseconde. Cela nous a permis d'étudier la dynamique de nos microdécharges. D'autre part, les résultats de spectroscopie d'émission optique ont montré un comportement spécifique des plasmas de haute pression. Leur interprétation est particulièrement complexe.

Enfin, **les conclusions majeures** des travaux rapportés dans ce manuscrit sont établies et les principales perspectives que nous envisageons sont finalement présentées.

Chapitre I

Décharge dans les liquides

- bibliographie générale

Chapitre I : Décharge dans les liquides - bibliographie générale

Quand on parle de plasma, on pense directement aux belles couleurs homogènes observées lors de décharges dans des gaz à basse pression. Cette notion d'homogénéité n'est plus conservée si la pression augmente ; on parle alors de plasmas filamenteux, de canaux ou encore de streamers.

La terminologie « canal » a été introduite par Raether en 1939 [Rae1939]. Il a étudié le développement des étincelles et a pu observer la transition d'une avalanche électronique vers un streamer qui se propageait vers l'anode.

En 1940, Loeb et Meek dans une publication devenue célèbre « The theory of a spark discharge » ont décrit un streamer par la propagation d'un filament conducteur entre des électrodes [Mee1940]. Parallèlement aux travaux réalisés dans les gaz, des études similaires ont été menées dans des liquides diélectriques. Les résultats qui décrivent l'initiation et le développement d'une décharge électrique dans les liquides montrent qu'il existe des canaux similaires à ceux observés dans les gaz. La théorie des streamers est acceptée pour les gaz mais reste discutée pour les liquides [Nik1934].

I.1 – Plasmas dans les liquides, généralités

Les décharges dans les liquides ont beaucoup été étudiées par la communauté des ingénieurs en électrotechnique pour des applications liées à l'usage de puissances pulsées et pour l'isolation des hautes tensions [Woo2003]. Les décharges dans les liquides diélectriques sont connues pour être des « décharges partielles ». Du point de vue pratique, un liquide isolant est caractérisé par sa rigidité diélectrique. Cette rigidité est traduite par la tension maximale que le milieu peut supporter sans qu'il ne claque. C'est une propriété liée à la nature du liquide, à la tension appliquée (valeur et durée de pulse), à la géométrie des électrodes et à la distance qui les sépare.

D'une manière générale, les décharges dans les liquides font intervenir des éléments de la physique des décharges dans les gaz, les propriétés thermodynamiques du fluide ionisé et du liquide et des phénomènes physicochimiques aux interfaces. Dans les liquides, la phénoménologie du claquage est plus complexe que celle dans les gaz parce qu'il y a de nombreux processus physiques qui peuvent intervenir simultanément. Il est possible d'en différencier au moins deux types : les processus volumiques et les processus interfaciaux. Les processus volumiques sont généralement liés à la nature du liquide (nature des molécules,

résistivité, polarité, etc.) tandis que les processus interfaciaux dépendent de la nature des interfaces présentes (interface électrode-liquide, plasma-liquide et électrode-plasma).

Dans les gaz, les mécanismes de claquage de la décharge sont bien connus et sont basés sur le mécanisme d'avalanche électronique de Townsend à produit pression - distance interélectrodes (le produit $p \times d$) faible et sur le mécanisme de streamers à des valeurs de $p \times d$ élevées. Dans le liquide, la forte densité du milieu empêche les électrons d'être fortement accélérés, ce qui limite les processus d'ionisation des molécules du liquide par impact électronique. La mobilité des électrons dans un liquide, électrons qui y évoluent sous forme solvatés, est de plusieurs ordres de grandeur inférieure à celle dans les gaz. Un changement de phase est donc nécessaire. Ceci nécessite que le champ électrique soit de plusieurs ordres de grandeur plus élevé que pour les décharges dans les gaz.

I.2 – Processus électriques dans les liquides diélectriques

L'heptane, comme toute une famille de liquides, est un **diélectrique**. C'est-à-dire qu'il ne contient pas de charges électriques susceptibles de se déplacer macroscopiquement. Par conséquent, un diélectrique est un milieu **isolant**. Les molécules ou atomes qui constituent ces milieux sont néanmoins polarisables par un champ électrique.

Dans un liquide non polaire, la génération de charges libres est toujours un sujet de discussion. Tout d'abord, il est nécessaire de distinguer deux zones pour décrire les processus de conduction dans un liquide : le liquide (en volume) et l'interface électrode-liquide.

Dans le volume de liquide, les modèles de conduction sont basés sur la génération des ions par dissociation des impuretés dissoutes dans le liquide ou sur l'ionisation de la molécule du liquide par rayonnement cosmique ou par d'autres sources, les ions formés contribuant ensuite à la conduction de courant dans le liquide.

A l'interface électrode-liquide, la situation est plus complexe. Une réorganisation des molécules du liquide et des ions présents est souvent un phénomène qui conduit à la formation d'une structure qu'on appelle 'double couche' [Tob2006].

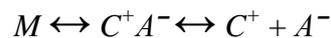
I.2.1 – Etats électroniques dans un liquide

Les modèles décrivant les processus de conceptions électriques dans un liquide diélectrique sont plus complexes que ceux disponibles pour les électrolytes. Dans ce cas, les processus sont basés sur les réactions d'ionisation dissociatives en volume et sur les réactions d'oxydoréduction aux électrodes qui sont bien connues. Les impuretés dans un hydrocarbure comme l'heptane sont essentiellement de l'eau, de l'alcool ou des molécules d'acide

organique [Sch1999]. Il faut ajouter les gaz dissous et les poussières qui peuvent venir contaminer le liquide.

Malgré la complexité et la variété des liquides (atomique ou moléculaire), il est possible d'établir un certain nombre des processus fondamentaux contribuant à la conduction électrique dans un liquide diélectrique.

Selon Lewis [Lew1994] et Schmidt *et al.* [Sch1999], les charges électriques sont créées dans un liquide isolant suite à l'ionisation dissociative des molécules du liquide selon le chemin suivant :



C^+ et A^- sont le cation et l'anion créés à partir de la molécule M .

L'équilibre de cette réaction dépend de l'intensité de la force de liaison (Coulomb) à courte et à longue portée. Dans les liquides polaires et à cause de la forte permittivité, l'attraction coulombienne entre C^+ et A^- est faible. Dans les liquides purs isolants, la force de Coulomb est plus forte et donc le degré de dissociation est faible et l'équilibre est déplacé vers la gauche de la réaction.

Dans l'hexane, la purification du milieu peut réduire fortement sa conductivité (jusqu'à $10^{-20} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) et la conduction résiduelle est alors due aux ions créés par le rayonnement cosmique [Nik1931].

L'état électronique d'un liquide provient des états des molécules individuelles. En phase gazeuse, les molécules portent une charge unique. Il peut s'agir : d'un ion positif d'énergie E_p dans lequel la molécule a perdu un électron et un ion négatif d'énergie E_n dans lequel un électron est attaché à la molécule. Dans une phase liquide, les niveaux énergétiques sont modifiés par une polarisation collective due à la réponse des molécules autour de l'ion. La réorganisation locale des molécules de liquide autour de l'ion induit un décalage d'énergie du niveau d'une quantité P (fig. I.1).

Les molécules du liquide influent et polarisent les liaisons atomiques de l'ion (influence de la sphère intérieure), et P se trouve à ~ 1 eV pour les diélectriques ayant une faible permittivité ($\epsilon \sim 1,92$ pour l'heptane) et est de l'ordre de quelques eV pour les liquides ayant une forte permittivité ($\epsilon \sim 80,1$ pour l'eau). Les ions se trouvent dans un état transitoire délocalisé $E(0)$. A cause de la contribution des molécules du liquide - interaction dipolaire à longue portée - qui prend un temps relativement long (influence de la sphère extérieure), l'énergie des ions subira un nouveau décalage énergétique d'une quantité λ par rapport à P ($\lambda < P$) pour qu'ils occupent le niveau $E(\infty)$.

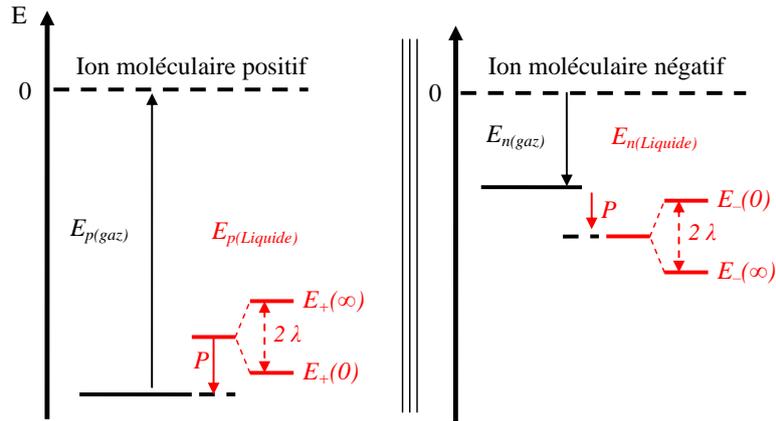


Figure I.1 : Diagramme énergétique des états électroniques pour les ions positifs et négatifs dans un gaz et dans un liquide [Lew1994].

Dans le cas d'un ion négatif, $E_-(0)$ représente le niveau d'énergie au moment où l'électron est localisé dans un site moléculaire et $E_-(\infty)$ est le niveau d'énergie quand l'électron est dans un état totalement polarisé après réorganisation des molécules du liquide. Dans le cas d'un ion positif (trou), $E_+(0)$ représente le niveau d'énergie du trou ou de l'ion positif au moment où l'électron quitte la molécule neutre et $E_+(\infty)$ est le niveau d'énergie de l'ion positif totalement polarisé. La différence entre le niveau $E(0)$ et $E(\infty)$ est $\sim 2\lambda$.

Souvent, le niveau $\frac{1}{2}[E(0) + E(\infty)]$ est connu comme l'énergie caractéristique de réduction pour l'ion.

La gamme d'énergie entre $E(0)$ et $E(\infty)$ est souvent constituée par une bande d'énergie grâce à la variation de la polarisation de 0 à λ . En plus de cet effet, la présence de l'agitation thermique dans le liquide introduit un élargissement sur les niveaux $E(0)$ et $E(\infty)$ et ils sont donc distribués dans certaines bandes de valences et de conductions. Les états délocalisés ont une mobilité et une vitesse de dérive plus élevées que les états localisés.

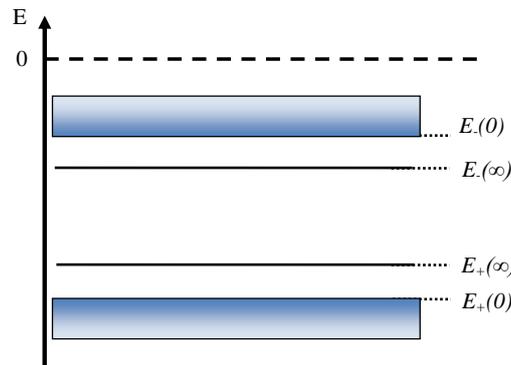


Figure I.2 : Bande d'énergie électronique dans un liquide : au-dessus de $E_-(0)$ et au-dessous de $E_+(0)$ se trouvent les états des électrons quasi-libres et des trous dans le liquide [Lew1994].

Au-dessus de $E_-(0)$ et au-dessous de $E_+(0)$ se trouve la bande de conduction des électrons quasi-libres et la bande de valence des trous dans le liquide (fig. I.2). Un état localisé peut se transformer en un état délocalisé par application d'un champ électrique extérieur.

$E_-(0)$ permet de distinguer entre les états libre ou localisé des électrons : Ce niveau d'énergie est aussi noté V_0 pour des analogies avec le minimum de la bande de conduction dans les semi-conducteurs solides. La quantité $[E_-(0) - E_+(0)]$ est la quantité d'énergie nécessaire pour créer une paire électron-trou libres dans le liquide.

I.2.2 – Transport de charges dans un liquide diélectrique

La conduction électrique dans un liquide diélectrique est assurée par les électrons et les trous qui se trouvent dans des états totalement localisés. En effet, suite à l'interaction avec un champ électrique faible, l'ion ainsi que la coquille de polarisation (polarons) peuvent avoir un mouvement avec une mobilité de $10^{-7} - 10^{-8} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (qui correspond au même ordre grandeur de celle des ions dans un électrolyte). Sous l'effet de la fluctuation thermique, du rayonnement, ou d'un champ électrique intense, l'électron ou le trou aura la possibilité de quitter la coquille de polarisation et de devenir quasi-libre avec une grande mobilité.

Dans l'état quasi-libre, la mobilité des électrons μ_f peut-être déterminée en se basant sur les collisions dans lesquelles la quantité de mouvement et l'énergie gagnées en présence du champ seront dissipées par l'excitation des modes de vibration des molécules du liquide. Ces derniers sont liés aux composantes électroniques de la polarisation. Il est possible d'écrire que la mobilité due aux collisions vaut $\mu_f = e\tau/m^*$. m^* est la masse effective de l'électron de charge e et $\tau = l/v_{th}$, où l est le libre parcours moyen des collisions et v_{th} est la vitesse thermique de l'électron.

En voyageant dans le liquide, les électrons peuvent exister dans les deux états : quasi-libres et localisés. Pour cette raison, on définit souvent une mobilité effective de transport μ_e tel que :

$$\mu_e = \chi\mu_f + (1 - \chi)\mu_t \quad (1)$$

χ est la fraction des électrons qui se trouvent dans un état libre et μ_t est la mobilité des électrons localisés. Supposons qu'un électron passe un temps t_f dans un état libre et un temps t_t dans un état localisé, on peut écrire sa mobilité effective sous la forme suivante :

$$\mu_e = \frac{\mu_f t_f + \mu_t t_t}{t_f + t_t} \quad (2)$$

La mobilité des trous dans le liquide est relativement peu étudiée. On peut s'attendre toutefois à ce que le transport d'un trou soit plus facile que celle d'un ion positif localisé car il nécessite un transport compensatoire d'électrons à travers la bande de valence. En réalité, le transport de trou est expliqué par la mécanique quantique et plus précisément la transition, par effet tunnel, d'un électron qui se trouve dans la bande de valence et occupe l'état $E_+(0)$ vers un état équivalent vide (trou) dans une molécule adjacente. Si la transition par effet tunnel était faite à

une énergie E à travers une barrière de potentiel intermoléculaire $V(x)$, la probabilité de transition serait estimée par une quantité qui dépend du facteur suivant :

$$D \propto \exp \left[\frac{-4\pi}{h} \int_{x_1}^{x_2} dx (2m(V(x) - E))^{1/2} \right] \quad (3)$$

x_1 et x_2 sont les limites spatiales de x où $V(x) = E$.

Si la distance intermoléculaire moyenne est de l'ordre de 5×10^{-10} m, la transition résonnante par effet tunnel a lieu pour une intensité de champ de l'ordre de 10^8 V m⁻¹ ce qui donne une énergie de l'ordre de 50 meV. Cette énergie est directement convertie à l'aide de l'excitation des modes de vibrations de molécules en une énergie thermique. D'autre part, l'énergie nécessaire pour augmenter la température jusqu'à la température d'ébullition d'un hydrocarbure typique est de l'ordre de 100 meV. Ceci introduit une nouvelle difficulté dans l'étude de la phase d'initiation des décharges dans les liquides.

L'équilibre entre les particules chargées dépend de la fréquence d'ionisation et de la fréquence de recombinaison. Cet équilibre définit le seuil pour l'initiation d'une décharge, c'est-à-dire le moment où le nombre des particules chargées commence à diverger.

En se basant sur des simulations Monte Carlo, Joshi *et al.* [2004] ont montré que le transport des électrons libres dans l'eau est quasiment impossible pour une impulsion courte (100 ns). Ils ont montré ainsi que l'ionisation par collisions électroniques est possible si le milieu a une densité relativement faible. Nous représentons sur la figure I.3 l'évolution de la densité relative du milieu en fonction du champ électrique comme cela a été obtenu par Joshi *et al.*

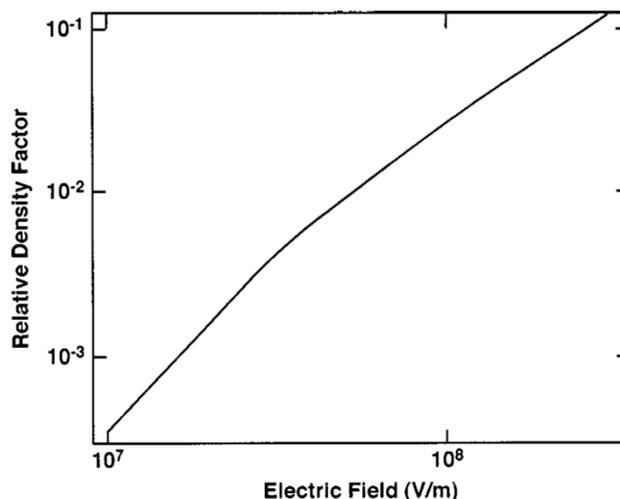


Figure I.3: Densité relative de l'eau en fonction du champ électrique appliqué. Le champ de claquage correspond à une densité assez faible : simulation Monte Carlo [Jos2004].

Ce résultat signifie qu'un claquage dans un liquide pur est impossible pour des valeurs de champ classique (expérimentaux) 10^8 Vm⁻¹ sauf si le milieu a une densité relativement faible.

La situation revient alors à supposer qu'il y aurait formation de régions de faible densité (bulle) dans le liquide dans lesquelles la décharge s'initierait.

I.2.3 – Processus à l'interface électrode-liquide

Quand une électrode métallique est en contact avec un liquide, une région se forme et sépare l'électrode du liquide. A l'équilibre, cette région s'appelle la double couche.

La structure d'une double couche est présentée figure I.4. La surface d'une électrode est généralement polarisée négativement. En effet, un nuage d'électrons se trouve localisé à la surface, les électrons sont liés aux ions du réseau et l'énergie de la liaison correspond au travail de sortie du métal. Cette région forme un support à l'adsorption (chimique ou physique) de molécules du liquide pour former la 'couche d'Helmholtz intérieure'. Au-delà de cette couche, on retrouve la 'couche d'Helmholtz extérieure', dans laquelle les ions commencent à former une gaine de polarisation en équilibre avec le volume du liquide. Au-delà, on trouve la couche de diffusion de Gouy-Chapman, son extension dans le liquide dépendant de la concentration des charges. Pour un électrolyte, la couche s'étend sur $\sim 10^{-9}$ m tandis que pour un diélectrique, elle s'étend sur 10^{-7} m [Lew1994].

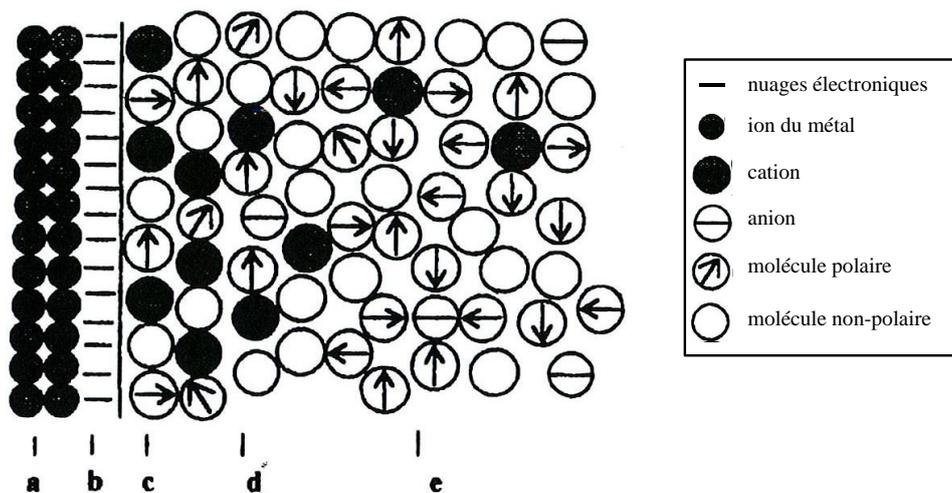


Figure I.4 : Structure de la double couche à l'interface métal/liquide : a- ions positifs du métal, b- nuages électroniques extérieurs, c- monocouche d'ions et de molécules adsorbées (couche d'Helmholtz intérieure), d- solvation progressive des ions (couche d'Helmholtz extérieure), e- couche de diffusion (couche de Gouy-Chapman) et de transition vers le volume du liquide [Lew1994].

La formation spontanée de ces couches induit une combinaison de plusieurs processus : séparation des ions du volume du liquide, structuration des molécules polaires ou polarisables à la surface du métal, transfert d'électrons vers ou à partir du liquide à travers l'interface.

Cette double couche se comporte comme une gaine dans un plasma DC ou RF (fig. I.5).

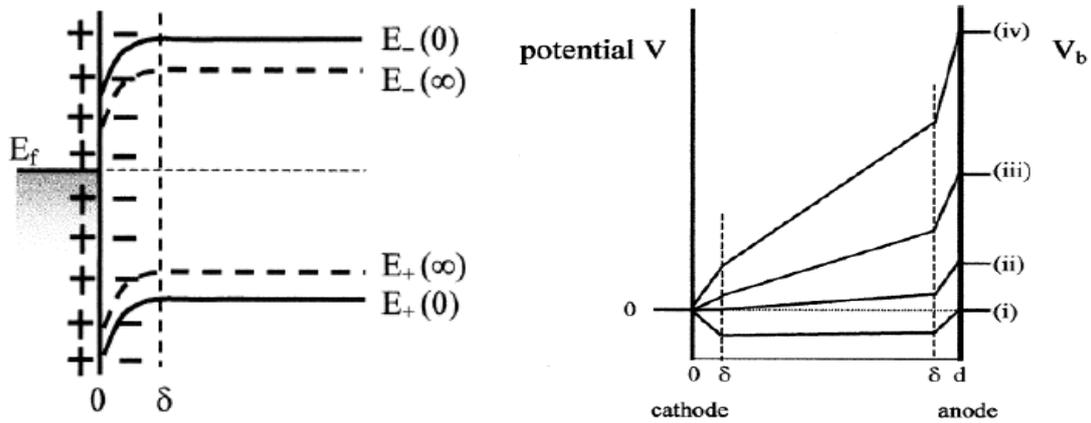


Figure I.5 : (à gauche) Niveau de Fermi dans le métal et niveaux des ions solvatés E_+ et E_- dans le liquide après la formation de la double couche. (à droite) Amplification de l'intensité du champ dans la zone de double couche lors de l'application d'un potentiel V_b (i) < ... < V_b (iv) [Lew1998, Lew2003].

L'application d'un champ électrique entre les électrodes change la situation. Sur la cathode, les ions négatifs et les électrons sont repoussés alors que les ions positifs et les trous dans le liquide sont attirés. En même temps, l'émission d'électrons par la cathode devient importante pour neutraliser les charges positives attirées. D'une manière similaire, les ions négatifs et les électrons sont attirés vers l'anode où il y aura production de trous pour les neutraliser.

L'application d'un potentiel extérieur sur les électrodes conduit à l'abaissement de la barrière de potentiel. Sur la cathode, l'émission d'électrons peut avoir lieu par plusieurs processus (fig. I.6) : (1-2) processus Auger¹, (3-4) thermo-émission et (5) émission d'électrons froids par effet tunnel.

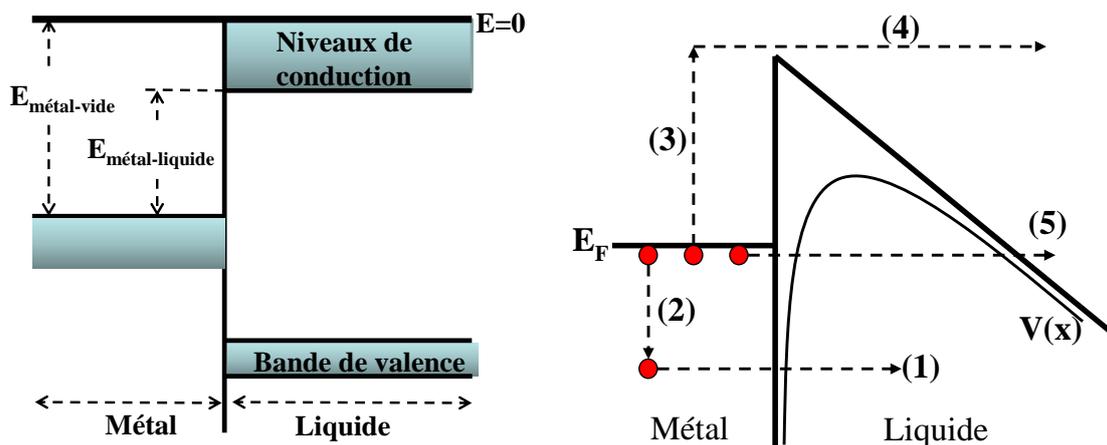


Figure I.6 : Diagramme d'énergie à l'interface métal/liquide. Diminution de la barrière de potentiel suite à l'application du champ électrique et processus d'émission d'électrons à partir de la cathode.

¹ Un électron peut passer par effet tunnel du métal vers le liquide (1) en laissant derrière lui un trou. Ce trou va être neutralisé par une transition électronique (2). Pendant la transition, l'énergie excédentaire est relaxée par l'émission d'un nouvel électron (3), dit électron Auger.

La propagation d'un streamer est précédée par une phase d'initiation où apparaît un spot de plasma. Ce spot peut être généré par une micro- ou une nano-décharge qui aura lieu sur un appendice de la surface ou dans la couche d'oxyde native de l'électrode.

La présence d'un appendice sur la surface amplifie l'intensité du champ électrique en raison de son faible rayon de courbure. Ainsi, l'injection d'électrons augmente par effet de champ. Dans ce cas, l'électrode peut subir une fusion locale et une évaporation de matière. Le plasma peut s'initier ensuite dans la vapeur de la matière émise, ce qui démarre la propagation du streamer [Rai1991].

Dans la plupart des matériaux métalliques, se forme une couche d'oxyde native sur la surface. L'intensité du champ électrique peut conduire à un claquage dans cette couche d'oxyde avant que le plasma ne se propage vers le liquide et se transforme en streamer [Mel2011]. Cette phénoménologie a été mise en évidence dans le claquage de gaz à hautes pressions [Atr2008].

I.3 – Comparaison entre les mécanismes de claquage dans les liquides et dans les gaz

Le claquage de liquides, comme celui de gaz, est précédé par la propagation d'un canal ionisé conducteur ou « streamer ». Une première comparaison entre les mécanismes ayant lieu dans chaque milieu a été tentée par Felici [Fel1987].

Dans les gaz, le travail d'une force électrique peut servir à ioniser, à créer des espèces excitées et à chauffer. Le poids de ces différentes contributions dépend beaucoup de l'intensité du champ, qui varie dans de grandes proportions le long d'un streamer en cours de propagation. Par exemple, pour un fort champ électrique de l'ordre de 500 kV cm^{-1} en tête du streamer (que l'on appelle aussi « extrémité vive »), si on suppose que toute l'énergie est dissipée par ionisation, la densité électronique sera de l'ordre de 10^{21} m^{-3} . L'épaisseur de l'extrémité vive du streamer où le gaz est converti en plasma est de l'ordre de $1 \text{ }\mu\text{m}$ pour une énergie d'ionisation de 25 eV. La vitesse de propagation est aussi estimée être de l'ordre de 10^8 cm s^{-1} , ce qui est en très bon accord avec les expériences.

Dans un milieu liquide, l'énergie électrique devra également assurer les phénomènes suivants, dont les coûts énergétiques sont très différents :

- Vaporisation : la phase gazeuse provient sans aucun doute du liquide lui-même, dont la vaporisation constitue le premier stade de la production de gaz.
- Décomposition : la vapeur créée est convertie par l'impact d'électrons chauds en molécules diverses, souvent plus légères.

- Energie capillaire : lors de la progression du canal, l'énergie de l'interface liquide/gaz s'accroît proportionnellement à sa surface.
- Déplacement : le liquide est chassé par le canal qui avance, comme il le serait par un objet solide allongé en mouvement.
- Ionisation : il s'agira exclusivement de l'ionisation de la phase gazeuse en expansion. (Dans cette comparaison, Felici a supposé que le champ à la tête du streamer est trop faible pour ioniser le liquide lui-même).

D'après des expériences sur la propagation d'un streamer en phase liquide, on trouve deux types de streamers : des streamers lents ayant une vitesse de 100 m s^{-1} , ramifiés et fréquents en polarité négative ; et des streamers rapides ayant une vitesse de 10^4 m s^{-1} (et plus), filamenteux, peu ramifiés et fréquents en polarité positive. Les streamers lents sont associés au cas où l'ionisation a principalement lieu en phase gazeuse. Pour les vitesses rapides, si on suppose qu'elles sont obtenues par ionisation en phase gazeuse, il faut alors que l'intensité du champ électrique à l'extrémité vive soit supérieure à 500 MV cm^{-1} .

Des champs aussi élevés sont improbables pour plusieurs raisons. La plus simple est que sur une distance intermoléculaire de 10^{-7} cm , un tel champ confère à un électron une énergie de 50 eV, bien supérieure à ce qu'il lui est nécessaire pour ioniser à chaque collision. La propagation d'un streamer rapide ne peut donc pas être associée à la création d'une phase gazeuse qui 'pousserait' le liquide mais plutôt à une ionisation directe par collisions électroniques dans le milieu diélectrique, comme cela a lieu pour les gaz. Il convient de noter qu'un tel mécanisme n'exclut pas la production secondaire d'une phase gazeuse suite à des phénomènes thermiques dus au plasma créé.

Bien que la discussion fût basée sur la vitesse de propagation pour comparer les mécanismes conduisant aux streamers dans les gaz et dans les liquides, Felici n'a pas pris en compte la contribution de la photo-émission dans son modèle. En effet, il est bien connu que, lors de l'initiation d'un streamer et la formation des charges d'espaces, des photons énergétiques sont ainsi émis. Ces photons sont capables ensuite de créer des électrons supplémentaires au voisinage de la tête de streamer (photo-émission). Ensuite le champ électrique dû à la charge d'espace accélère les électrons photo-émis et il est probable d'initier des streamers secondaires. La photo-émission peut être traitée comme un modèle décrivant la propagation d'un streamer ainsi que la filamentation caractéristique d'un plasma à haute pression que ce soit dans les gaz ou dans les liquides.

I.4 – Mécanismes de création de régions de faibles densités

Aux échelles temporelles courtes (de l'ordre de la nanoseconde), le liquide peut être considéré comme un milieu solide et peut avoir des défauts pour différentes raisons. De tels défauts peuvent alors contribuer à expliquer la nature filamentaire des streamers.

Les défauts peuvent être créés de deux façons : formation de trous par effet électrothermique et formation de fissures par effet électrostatique.

I.4.1 – Formation de défauts par effet électrothermique

Des défauts peuvent exister dans un liquide au niveau moléculaire. Les molécules du liquide sont dans un mouvement thermique continu et établissent des liaisons entre elles. Les liaisons intermoléculaires sont la plupart du temps des interactions de faible énergie telles que les liaisons de Van der Waals. L'énergie de liaison dépend de la nature du liquide, les liquides non polaires ont une énergie de liaison intermoléculaire inférieure que celle de liquides polaires.

Dans un groupe moléculaire, la création d'un défaut par des mécanismes thermiques, a une énergie moyenne d'activation U_g tandis que la disparition de ces défauts libère une énergie de recombinaison U_c . L'état d'équilibre dépend donc de la quantité $U_g - U_c$. Ce niveau peut varier et favoriser la formation de défauts en cas d'application d'un champ électrique (fig. I.7).

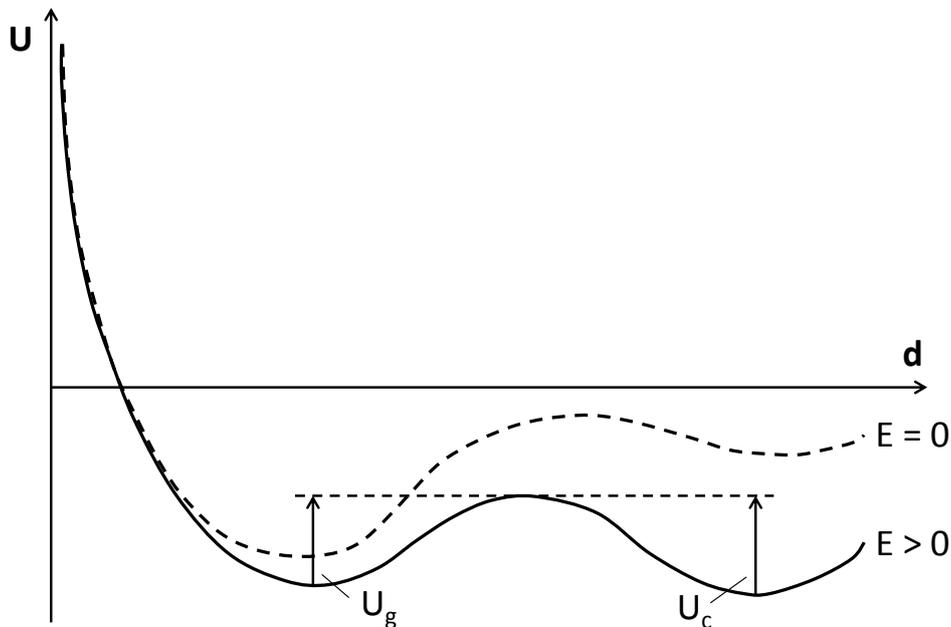


Figure I.7 : Energies d'activation et de recombinaison de défauts en fonction de la distance intermoléculaire pour deux cas : avec et sans champ électrique [Cec2009].

La présence de défauts favorise d'autres processus tels que la localisation des charges, la présence de régions de densité faible dans le liquide et la propagation de macro-fissures.

Ainsi, une population de défauts activés thermiquement peut exister dans un liquide et leur nombre dépend fortement de la température et de la pression. Le taux de formation de défauts K_g est donnée par :

$$K_g = \omega \exp(-U_g / kT) \quad (4)$$

où ω est une fréquence test et kT est l'énergie thermique.

En présence du champ électrique, la vitesse de formation de défauts augmente et leur concentration à l'équilibre dépend fortement de l'intensité du champ électrique.

$$K_g = \omega \exp[-(U_g - \sigma \epsilon E^2) / kT] \quad (5)$$

ϵ : permittivité diélectrique relative, σ : tension de la surface, E : champ électrique.

Le taux de recombinaison K_c est donnée par :

$$K_c = \omega \exp[-(U_c + \sigma \epsilon E^2) / kT] \quad (6)$$

L'équation qui décrit la création nette de défauts à l'équilibre est donnée par :

$$\frac{dn}{dt} = K_g (N - n) - K_c n \quad (7)$$

n : densité de défauts dans le liquide, N : densité de molécules du liquide.

Dans le cas de l'hexane, Lewis [Lew1998] a montré que la densité de défauts est fortement liée à l'intensité du champ électrique (fig. I.8).

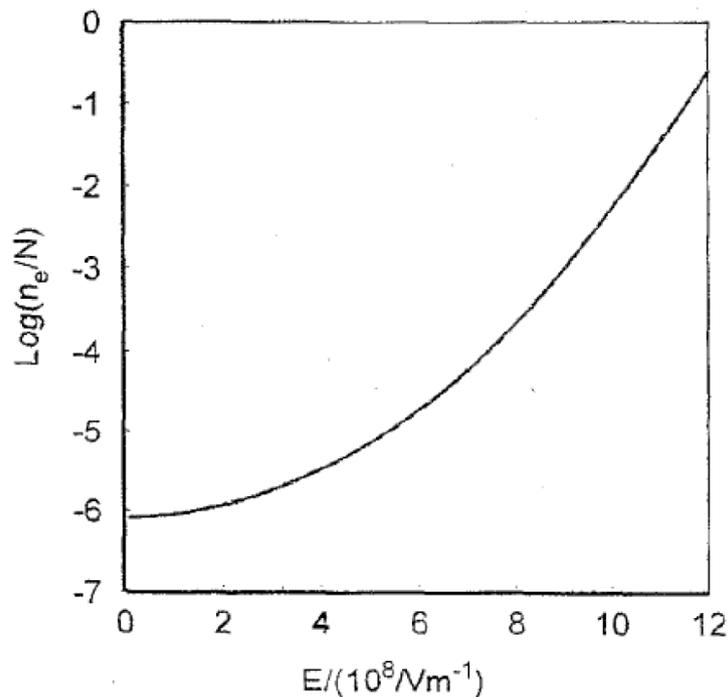


Figure I.8 : La densité de défauts dépend de l'intensité du champ électrique appliqué dans le cas de l'hexane [Lew1998].

I.4.2 – Formation de fissures sous contraintes électrostatiques

Le nombre de défauts dans le liquide peut augmenter avec les contraintes électrostatiques. Entre deux couches de liquide, séparées par une distance nanométrique, il existe une différence de potentiel, appelée aussi potentiel zêta. Selon l'équation de Lippmann¹, ce potentiel est équilibré par la tension mécanique de surface. Cette dernière dépend fortement du champ électrique qui produit une force radiale. Cette force radiale s'oppose aux forces cohésives entre les molécules du liquide.

$$\sigma = -q\Delta V = -\int_0^{\delta} \varepsilon E^2 dz \quad (8)$$

σ : tension (force) du surface, V : tension (électrique) à l'interface, ε : permittivité diélectrique relative, E : champ électrique, δ : épaisseur du bicouche.

La déformation due à l'effet électrostrictif est causée par le réarrangement de l'orientation des dipôles élémentaires qui se produit sur une échelle temporelle plus petite que le temps caractéristique correspondant à un processus hydrodynamique. La force volumique \mathbf{F} qui agit sur le liquide diélectrique dans un champ électrique non-uniforme est donnée par [Shn2012] :

$$\vec{F} = e\delta n \vec{E} - \frac{\varepsilon_0}{2} E^2 \nabla \varepsilon + \frac{\varepsilon_0}{2} \nabla \left(E^2 \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \rho \right) \quad (9)$$

$e\delta n$: densité de charges libres, ε_0 : permittivité diélectrique du vide, ρ : densité du liquide.

Pendant les premiers instants du préclaquage, l'inhomogénéité du liquide et la force qui agit sur les charges peuvent être négligées. Donc la force volumique \mathbf{F} est réduite à la formule de Clausius-Mosotti :

$$\text{liquide non - polaire} \rightarrow \vec{F} = \frac{\varepsilon_0}{2} \nabla \left(E^2 \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \rho \right) = \frac{\varepsilon_0}{2} \frac{\varepsilon_0 (\varepsilon - 1)(\varepsilon + 2)}{3} \nabla E^2 \quad (10)$$

$$\text{liquide polaire} \rightarrow \vec{F} = \frac{\varepsilon_0}{2} \nabla \left(E^2 \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \rho \right) \approx \varepsilon_0 \varepsilon \nabla E^2 \quad (11)$$

Ces contraintes internes conduisent à la formation des microfissures dans le liquide qui peuvent se propager pour former une cavité (fig. I 9).

¹ Pour les interfaces entre métaux liquides, la capacité de double couche (c) est mesurable au travers de la mesure de la tension de surface (γ) en fonction de la polarisation (E). En effet, l'intégration de l'équation électro-capillaire de Gabriel Lippmann donne la relation qui lie ses grandeurs : $\gamma = cE^2/2 + \text{constante}$.

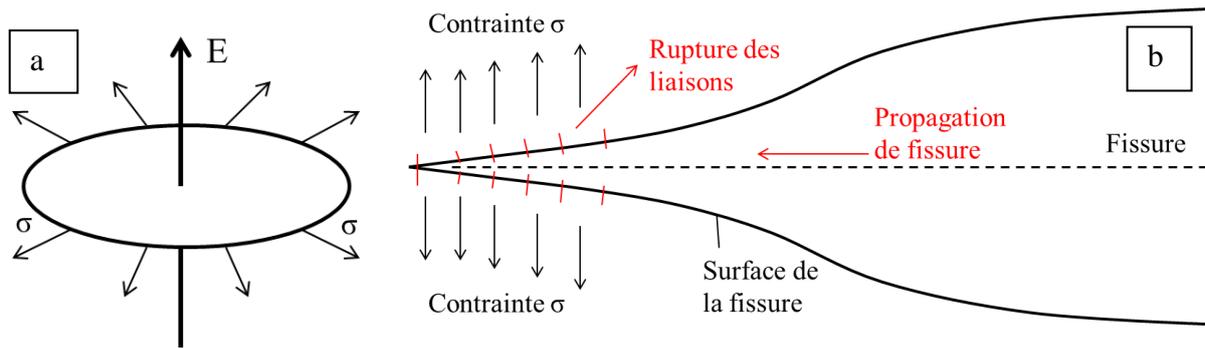


Figure I.9 : a) Contraintes radiales introduites par le champ électrique sur une cavité, b) Propagation des défauts et création de macro-fissures [Cec2009].

La formation de fissure repose sur la destruction des liaisons intermoléculaires tout au long de la ligne de fissure. La quantité d'énergie qui sera libérée est supérieure à l'énergie de l'interface créée. La morphologie de la propagation de la fissure dépend statistiquement de la nature et de la position des micro-défauts qui se trouvent dans le liquide. Selon cette théorie, la formation de fissures devrait dépendre fortement de la température, de la pression et de la tension appliquée.

I.5 – Mécanismes d'initiation et de propagation d'un streamer

Dès 1934, Nikuradse a présenté deux hypothèses pour décrire la propagation d'un canal conducteur dans un liquide [Nik1934]. La première consiste en un changement de phase locale du liquide et la formation de cavités gazeuses. Le plasma s'initie dans la phase gazeuse et par la suite se propage dans le liquide. La seconde hypothèse est basée sur l'idée que la décharge sera établie par ionisation directe du liquide. Aujourd'hui, les mécanismes d'initiation et de propagation deviennent de plus en plus clairs mais les scientifiques cherchent toujours les processus permettant d'unifier ces deux hypothèses.

Nikuradse: "[...] It is difficult to compare the results of different authors, since their experimental conditions are entirely different. [...] A comprehensive theory does not exist. Each one only deals with a fraction of the causes, which could lead to breakdown. Therefore they will be able to exist beside each other until a general theory can be developed.[...]" (A Nikuradse 1934 Das flussige Dielektrikum (Berlin Verlag Julius Springer) p 165)

I.5.1 – Les processus physiques possibles pour l'initiation des streamers

La physique du claquage dans les gaz a été très bien étudiée et les processus qui dominent sont bien connus. Dans les liquides, les processus sont encore aujourd'hui peu clairs. Dans la littérature, les résultats expérimentaux montrent qu'il y a plusieurs processus et phénomènes

qui interviennent pendant l'initiation de la décharge dans les liquides. En comparant avec le gaz, plusieurs difficultés supplémentaires apparaissent. La densité du liquide est plus élevée que celle d'un gaz de plusieurs ordres de grandeur. Par conséquent, le coefficient de diffusion dans le liquide est plus faible que dans un gaz ainsi que le libre parcours moyen. Ceci conduit à l'impossibilité pour les porteurs de charge mobiles de gagner suffisamment d'énergie pour permettre l'ionisation. Des études [Kol2008] ont montré que la diffusion élastique est le processus dominant à faible énergie. Ce processus est de nature isotrope. Le fait que les électrons soient solvatés par les molécules du liquide introduit une nouvelle difficulté. La probabilité d'avoir des électrons libres dans le liquide est très faible. Dans les liquides polaires, l'ionisation par impact électronique est liée à la formation locale de régions de 'faibles densités' proche de l'électrode dans le liquide. Conceptuellement, le processus de formation de régions de faible densité pourrait découler : (i) de la vaporisation locale, (ii) de la décomposition moléculaire et (iii) de mouvements mécaniques.

I.5.1.1 – Vaporisation

Le premier mécanisme de vaporisation pourrait résulter d'une création de charges sous l'influence du champ électrique, charges qui contribueraient à un chauffage local par effet Joule. La création de charges peut avoir lieu soit par émission à la cathode, soit par dissociation ionique, sous des conditions de champ électrique intense. Suite à la vaporisation, la formation de fissures et de micro-canaux sur la cathode peut avoir lieu. Le nombre de régions de faible densité augmente pour deux raisons. La première résulte de ce que, lorsque la densité locale commence à diminuer, le coefficient de diffusion (et donc le libre parcours moyen) augmente, accroissant ainsi la probabilité que les charges atteignent l'énergie seuil d'ionisation. La deuxième vient de ce que la fluctuation de la densité (et donc la création des régions de faible densité) conduit à une diminution de la permittivité microscopique et donc à l'augmentation du champ électrique local (condition de continuité du vecteur déplacement dans les équations de Maxwell).

Le second mécanisme qui pourrait contribuer à la diminution de la densité pour l'initiation du claquage dans le liquide est la théorie basée sur la préexistence de micro- ou même de nanobulles. La discontinuité de la constante diélectrique entre la bulle et le liquide contribue à l'amplification du champ électrique dans les cavités gazeuses à l'interface de la microbulle. Les électrons sont injectés dans la bulle gazeuse par un phénomène d'émission de champ à l'interface liquide-bulle. Ensuite, ils subissent une accélération par le champ à l'intérieur de la bulle, ce qui conduit à un gain d'énergie qui se traduit par des collisions ionisantes. Les microbulles servent de micro-sources et contribuent à la création d'un plasma dans le liquide.

Dans le même contexte, le champ électrique doit exercer une contrainte de Maxwell sur l'interface bulle-liquide. La bulle sera déformée dans la direction parallèle au champ appliqué. Le résultat est donc une augmentation du rapport surface/volume pour une bulle de taille donnée. Cela conduit à une augmentation des transferts de la chaleur à l'interface.

I.5.1.2 – Dissociation moléculaire

L'existence d'un champ électrique fort à l'interface électrode-liquide introduit un décalage sur les niveaux d'énergie des atomes et des molécules. Le décalage en énergie est égal au produit entre le champ électrique local et la distance interatomique. Ce décalage peut induire une dissociation moléculaire. Ce phénomène intervient d'une façon significative dans les liquides suite à l'absence d'ordre dans la structure (par rapport au solide). L'ionisation moléculaire sera plus efficace à haute pression et ne nécessite aucunement la présence de bulles. Dans tous les cas, l'existence d'un tel processus devrait contribuer au claquage d'un liquide.

I.5.1.3 – Mouvement mécanique

Le mouvement mécanique et la formation de fissures dans le liquide, due à l'application d'un champ électrique intense, sont aussi proposés dans la littérature comme un mécanisme d'initiation d'un streamer. L'idée d'un tel mécanisme repose sur l'interaction entre les phonons créés et les molécules de liquide, ce qui induit des ruptures locales dans le milieu. Ce mécanisme a pour effet de diminuer la densité locale et donc de permettre l'initiation d'un plasma puis le claquage du liquide.

I.5.2 – Initiation d'un steamer à partir de l'anode

Le modèle qualitatif suivant peut expliquer la plupart (sinon toutes) les caractéristiques observées dans le claquage des liquides du côté de l'anode [Kol2008]. Il existe très probablement trois processus qui contribuent à l'initiation d'un streamer et éventuellement au claquage du liquide. **1) l'ionisation par impact**, soit par émission d'électrons à l'interface liquide-gaz, soit par émission de trous à l'interface métal-bulle, **2) l'ionisation en volume** due au champ électrique intense qui induit une dissociation moléculaire et **3) l'émission d'électrons par le processus Auger**.

L'émission d'électrons à l'interface liquide-bulle sert de source primaire d'électrons qui sont accélérés dans la bulle et induisent par la suite l'émission d'électrons Auger. Ces deux mécanismes sont interdépendants.

En revanche, l'ionisation de champ des molécules du liquide due à un décalage des niveaux d'énergie moléculaire est indépendante des autres mécanismes. Les électrons créés par ce processus au voisinage de l'anode, induisent l'apparition d'une charge d'espace positive. Elle

va se déplacer en raison du champ intense à proximité de l'anode en suivant les lignes de champ locales. Les ions positifs ayant une mobilité faible, les plus lents d'entre eux formeraient un cortège. Ils contribueraient avec la charge d'espace de mouvement lent à exacerber le champ électrique local et à augmenter en proportion le taux d'ionisation. Cet effet est fortement non-linéaire, et la localité du champ induit donc un claquage localisé.

L'initiation du plasma créé est obtenue à l'interface liquide-bulle par l'intermédiaire du champ électrique et de la discontinuité de la constante diélectrique entre le liquide et le gaz.

Le champ électrique intense cause une 'élongation de la bulle', une 'dissociation moléculaire' et une 'formation de fissures'. Ces trois processus secondaires peuvent contribuer aussi à la propagation d'un streamer. Les électrons de haute énergie qui se trouvent dans la bulle entrent en collision avec le liquide et sont rapidement thermalisés par dissipation d'énergie et de quantité de mouvement. Ce phénomène conduit au chauffage du liquide et à sa 'vaporisation locale' et le streamer se propage avec une vitesse croissante. La faible mobilité des ions conduit aussi à la formation de streamers ayant un rayon plus mince que dans le cas d'un streamer négatif (initiation à partir de la cathode).

L'avancement de la tête du streamer conduit aussi à la formation d'ions et d'électrons. Ces derniers se meuvent vers l'anode à travers le canal de plasma si bien que le phénomène de recombinaison et d'émission de lumière qui en résulte devient très important. Ce type d'émission de lumière a bien été observé expérimentalement ainsi que la génération d'une onde de choc [Woo2004, Kol2008].

I.5.3 – Initiation d'un streamer à partir de la cathode

L'initiation d'un streamer et le phénomène de claquage à partir de la cathode sont gouvernés par les mêmes processus physiques que ceux cités auparavant, mais l'importance de chaque processus diffère [Kol2008].

La différence majeure entre un streamer positif et un streamer négatif est le phénomène de transport. Dans le cas d'un streamer positif, le transport est dû aux ions. En revanche, dans le cas d'un streamer négatif, ce sont les électrons qui assurent le transport.

Les trois processus qui contribuent à l'initiation et à la propagation d'un streamer à partir de la cathode sont : 1) l'ionisation par impact, par émission d'électrons à l'interface liquide-bulle et métal-bulle, 2) l'ionisation en volume due au champ électrique intense qui induit une dissociation moléculaire et 3) l'émission des électrons par le processus Auger.

L'émission d'électrons à l'interface liquide-bulle est suivie du processus Auger. Le processus Auger peut avoir lieu aussi sur la cathode. Après émission des électrons Auger, les ions

positifs dérivent vers l'électrode et modifie le champ électrique local. Des mesures en ombroscopie et par effet Kerr montrent une variation de l'indice de réfraction plus importante en polarité négative qu'en polarité positive [Sch2008, Kol2008].

En résumant, plusieurs caractéristiques importantes des streamers positifs et négatifs, peuvent être comparées :

- Le champ électrique critique nécessaire à la génération d'un streamer est relativement faible dans le cas des streamers positifs. Cette différence de tension seuil de claquage entre streamers positifs et streamers négatifs est prouvée expérimentalement [Jon1994, Jon1995, Qia2006].
- Le streamer positif (qui se propage vers la cathode) tend à avoir une section plus petite que le streamer négatif [Kol2008].
- La vitesse de propagation d'un streamer positif est plus importante que celle d'un streamer négatif [Saz1979, Woo2004].
- L'effet de la dilution des charges dans le cas de streamers négatifs impose une augmentation du champ électrique de claquage et une augmentation du temps de développement du claquage [Woo2004, Kol2008].
- L'émission lumineuse est différente dans les deux cas. Elle apparaît plus intense dans le cas d'un streamer positif où les recombinaisons radiatives sont plus nombreuses [But2006].

I.5.4 – Changement de phase ou avalanche directe dans le liquide?

Une question fondamentale a souvent été posée sur l'initiation d'un streamer dans un milieu liquide : est-il nécessaire que le milieu subisse un changement de phase locale avant le claquage du milieu ?

Bien qu'ils aient mentionné que l'ionisation par impact électronique est observée dans le cyclohexane, Bruggeman et Leys [Bru2009a] ont toutefois supposé qu'il était négligeable dans l'eau. Leur argument est que la section efficace de diffusion des électrons est trop élevée et donc qu'il est impossible que les électrons libres gagnent suffisamment d'énergie pour effectuer des collisions ionisantes. La controverse sur cet aspect est telle que ces auteurs ont choisi d'indiquer qu'il ne fallait pas généraliser ce résultat à d'autres situations. Ils ont proposé dans le cas de l'eau que le claquage se produisait via des microbulles dans le liquide générées par effet Joule lors du passage du courant de pré-claquage.

En 2011, Starikovskiy *et al.* [Sta2011] ont utilisé une technologie empruntée à l'armée américaine (générateur 32 – 220 kV, pulse 0,5 – 12 ns, temps de montée 150 ps) pour répondre à la question posée dans le cas de l'eau. Ils ont montré que le développement de la

décharge dans l'eau, à l'échelle de la picoseconde, est similaire à une décharge dans un gaz par impact électronique.

En se basant sur les résultats expérimentaux de Starikovskiy [Sta2011], Shneider *et al.* [Shn2012] ont développé un modèle pour décrire un claquage sub-nanoseconde dans un liquide et proposé l'idée d'une rupture de la continuité du liquide au voisinage de l'électrode pointe. Cette rupture du fluide serait induite par des forces électrostrictives au voisinage de l'électrode pointe où le champ électrique est particulièrement intense. Ils ont montré que les électrons peuvent être accélérés dans ces régions et atteindre une énergie qui dépasse l'énergie d'ionisation de l'eau.

On peut en conclure que le facteur principal gouvernant le claquage d'un milieu liquide est tributaire de la forme du pulse de haute tension appliqué. Et c'est le temps de montée qui gouvernerait le type d'initiation de la décharge.

Ces descriptions des phénomènes agissant sur la propagation d'un streamer, positif ou négatif, dans les liquides sont des explications de base. Depuis 1922 [ref. 12 de [Kol2008]] et jusqu'à nos jours, la recherche ne s'est jamais arrêtée dans ce domaine, mais elle progresse surtout via le développement des technologies. Beaucoup de méthodes expérimentales et de diagnostics nouveaux ont été utilisés, ce qui nous permet aujourd'hui d'affiner les explications concernant les phénomènes étudiés.

I.6 – Modes de décharge dans les liquides et classification

La nature du liquide et les conditions expérimentales engendrent une large gamme de phénomènes plus ou moins spécifiques à ces décharges en phase liquide. La classification suivante est communément admise.

I.6.1 – Plasma électrolytique

Historiquement, le plasma électrolytique est l'un des premiers plasmas en phase liquide qui aient été découverts. En électrochimie, le régime de haut courant d'une électrolyse conduit à la formation d'une couche de plasma à proximité de l'électrode.

Ce plasma thermique luminescent est obtenu par une faible tension DC appliquée sur une électrode de faible rayon de courbure ou de faible surface. Le plasma est obtenu en utilisant des électrodes asymétriques, la décharge a lieu à proximité de l'électrode de faible surface où le chauffage par effet Joule est important à cause de la restriction de la section de passage du courant et de l'intensité du champ électrique. Le chauffage induit une vaporisation du liquide

autour de l'électrode et un plasma thermique se forme à l'interface entre le métal et l'électrolyte. La formation de la couche de gaz autour de l'électrode est expliquée par deux raisons : (i) les réactions d'oxydoréduction au niveau de l'électrode et (ii) la conduction des impuretés ioniques dans le liquide.

Ce plasma peut être une décharge lumineuse ou un arc suivant l'intensité du courant et la distance interélectrodes. Le plasma électrolytique a été largement étudié, et plusieurs modes de fonctionnement, stables ou instables, ont été identifiés suivant les caractéristiques électriques courant-tension présentées figure I.10.

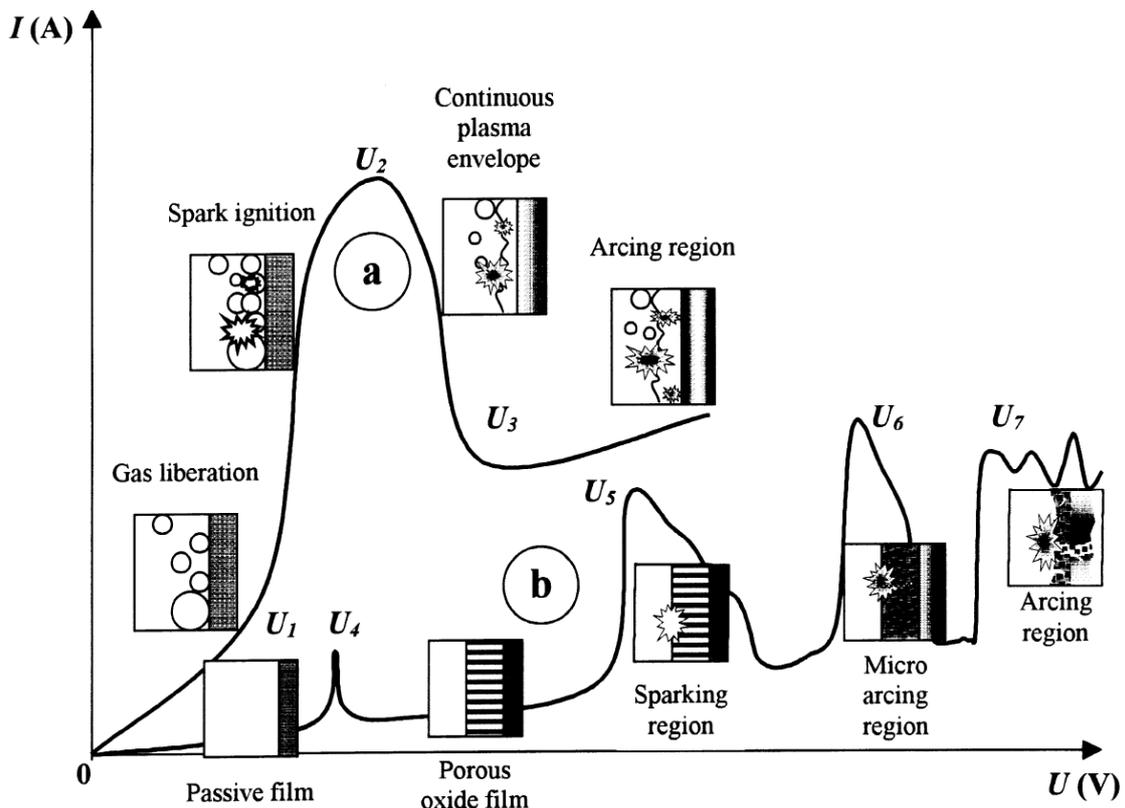


Figure I.10 : Régimes d'un plasma d'électrolyse lumineuse en fonction de la caractéristique courant-tension [Yer1999].

Généralement, dans une électrolyse, il y a dissolution d'un métal à une électrode et dépôt à l'autre électrode. Le dépôt qui se forme, s'il est de nature isolante, croît au début avec une structure creuse qui permet le passage du courant. Quand la couche diélectrique est assez épaisse, le courant n'arrive plus à la traverser. Ainsi, pour que le courant puisse passer à nouveau, il faudra transiter vers un régime d'arc en augmentant le courant [Mel2011].

Ce type de plasmas est très utile pour la compréhension fondamentale de l'interaction entre d'une part, un flux d'ions positifs ou négatifs issus du plasma et d'autre part, le liquide. Ces processus d'ionisation par impact diffèrent fondamentalement de l'échange d'électrons lors de réactions électrochimiques d'oxydoréduction.

I.6.2 – Classification et modes de propagation d'un streamer

Une classification des streamers nécessite de considérer leur vitesse de propagation en fonction de leur polarité. On peut ainsi facilement identifier 4 situations : (i) vitesse rapide, (ii) vitesse lente, (iii) polarité positive et (iv) polarité négative.

Ce type de classification revient principalement à choisir la durée du pulse de tension appliquée comme paramètre de sélection (plus la durée du pulse est courte, plus la propagation de streamer est rapide) selon la polarité de l'électrode pointe (streamer positif et streamer négatif). Un exemple de propagation est donné sur les figures I.11 – I.12 – I.13.

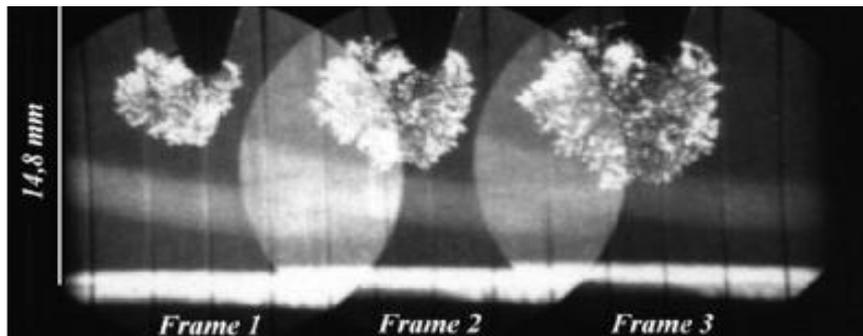


Figure I.11 : Développement d'une décharge positive subsonique dans l'eau, $d=10$ mm, rayon de la pointe=1.5 mm, décalage (de gauche à droite) de 317, 425 et 538 μ s, tension appliquée : 25 kV [Tou2006].

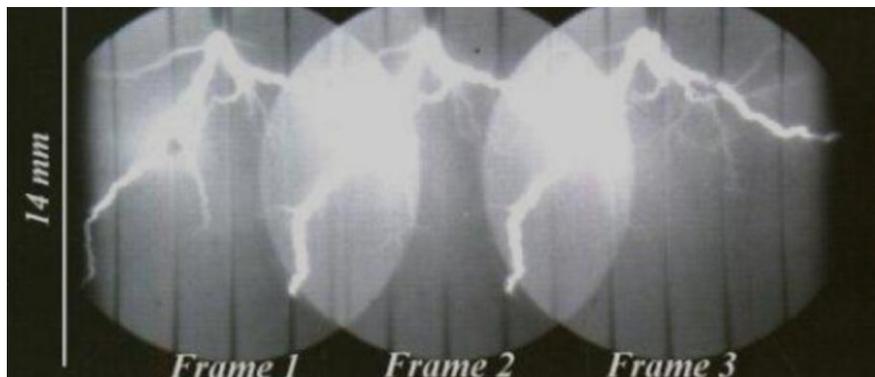


Figure I.12 : Développement d'une décharge positive supersonique dans l'eau, $d=2.8$ cm, rayon de la pointe=150 μ m, décalage (du gauche à droite) de 252, 1850 et 3700 μ s, tension appliquée : 30kV [Tou2003].

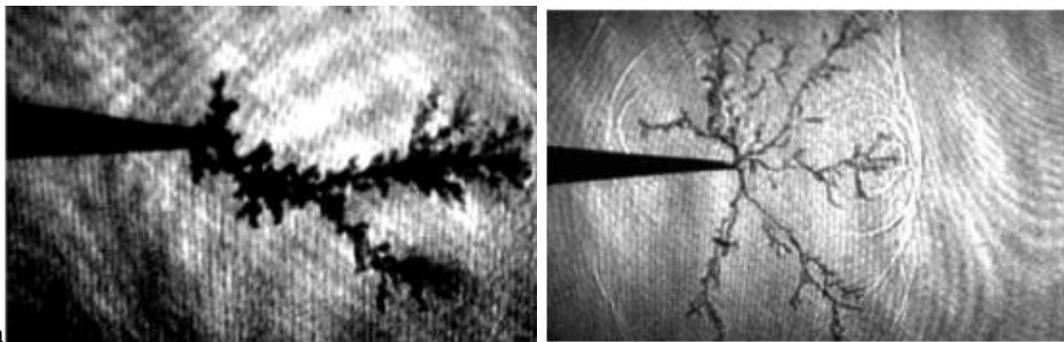


Figure I.13 : Image obtenue par ombroscopie d'une décharge a) pointe négative / plan et b) pointe positive / plan dans de l'huile de transformateur à la pression atmosphérique [Kol2008].

En réalité, les explications concernant les processus fondamentaux qui gouvernent le mode de propagation d'un plasma sont très nombreuses et complexes et forment un point essentiel des discussions de la communauté scientifique, mais les progrès ont été considérables dans ce domaine grâce aux performances des technologies modernes notamment en termes de résolutions spatiale et temporelle. En général, on peut associer une décharge en mode rapide à l'accélération des charges et une décharge en mode lente à des processus de changement de phase ou à un mouvement de fluide. Les modes lents et rapides de propagation sont aussi qualifiés de modes subsonique et supersonique, respectivement [Ber1998]. Bruggman et Leys [Bru2009a] et An *et al.* [An2007] ont aussi proposé cette distinction entre deux types de streamers.

1. **Le streamer lent** (appelé aussi streamer primaire) apparaît pour une tension pulsée de faible amplitude et remplit un hémisphère de taille micrométrique autour de la pointe. La vitesse de propagation d'un tel streamer est de l'ordre de 100 m s^{-1} .
2. **Le streamer rapide** (appelé aussi streamer secondaire) apparaît à partir d'une tension seuil (qui dépend de la géométrie expérimentale) et est considérablement plus long qu'un streamer primaire. La vitesse de ce type de streamers est de l'ordre de $10 - 100 \text{ km s}^{-1}$.

La polarité de la tension appliquée conduit à différents phénomènes d'initiation, de formation et de propagation de la décharge [Kol2008, Ush2007, Ber1998, Mas2001]. A titre d'exemple, la polarité agit sur la phase d'initiation (au niveau des processus d'émission d'électrons en polarité négative ou de trous en polarité positive) et sur la morphologie d'un streamer : un streamer positif est filamentaire ; en revanche, il devient buissonneux en polarité négative dans les mêmes conditions expérimentales (fig. I.13).

En tenant compte d'autres paramètres expérimentaux, on peut effectuer une classification plus détaillée. Du point de vue historique, la première classification de streamers positifs a été proposée par Hebner en 1987 [Heb1987]. Elle est aussi basée sur la vitesse de propagation des streamers. Cet auteur a proposé trois modes de propagation. En 1998, Lesaint [Les1998, Les2012] a précisé et a étendu la classification de propagation de streamers en 4 modes en se basant sur leurs vitesses de propagation. En 2007, Ushakov [Ush2007] a aussi conclu à quatre différents modes de propagation en se basant sur les résultats expérimentaux obtenus sur des commutateurs et des décharges partielles. On retrouve en substance les modes de propagation proposés par Lesaint pour les streamers positifs.

Classification de Hebner [Heb1987] : Hebner a identifié différents modes de développement d'un streamer dans des liquides non polaires. Pour une **géométrie pointe/plan**, il a décrit **quatre phases** pour une décharge initiée par une **pointe cathodique**. La décharge commence

par un simple filament de taille micrométrique et se développe à partir de la cathode avec une vitesse subsonique ($\sim 10^2 \text{ m s}^{-1}$). Dans une seconde phase, le filament unique se ramifie en donnant naissance à d'autres filaments fils qui se propagent à la même vitesse (subsonique). Dans une troisième phase, un seul canal se développe vers l'anode avec une vitesse sonique. La vitesse augmente de plus en plus quand le canal s'approche de l'anode, c'est la quatrième phase.

Pour une **pointe anodique**, Hebner décrit seulement **trois phases** du développement d'un streamer. Le streamer est toujours initié par un unique filament se propageant à une vitesse subsonique (identique à la phase d'initiation quand la pointe est cathodique). Ce filament se transforme en une structure branchée évoluant à une vitesse plus grande d'un ordre de grandeur ($4 \times 10^3 \text{ m s}^{-1}$) que lorsque la pointe est cathodique. Dans la troisième phase, la vitesse de propagation du streamer augmente encore d'un ordre de grandeur. L'observation détaillée de toutes ces étapes n'est pas toujours possible, et dépend des paramètres expérimentaux (temps d'application du champ, distance inter-électrodes, etc.).

Classification d'Ushakov [Ush2007] et de Lesaint [Les2012] : D'après Ushakov et Lesaint, le **premier mode** de propagation d'un streamer positif est identifiable par une vitesse de propagation subsonique, entre 10^2 et 10^3 m s^{-1} , et par un courant électrique de l'ordre de 10^{-4} A (dans les huiles). Le streamer, dans ce mode, est caractérisé par la formation de branches de forme hémisphérique (qui reproduisent les lignes du champ dans le gap interélectrodes) et par une faible intensité d'émission du rayonnement lumineux. Par la suite, ces branches sont converties en des microbulles qui génèrent une faible onde de choc.

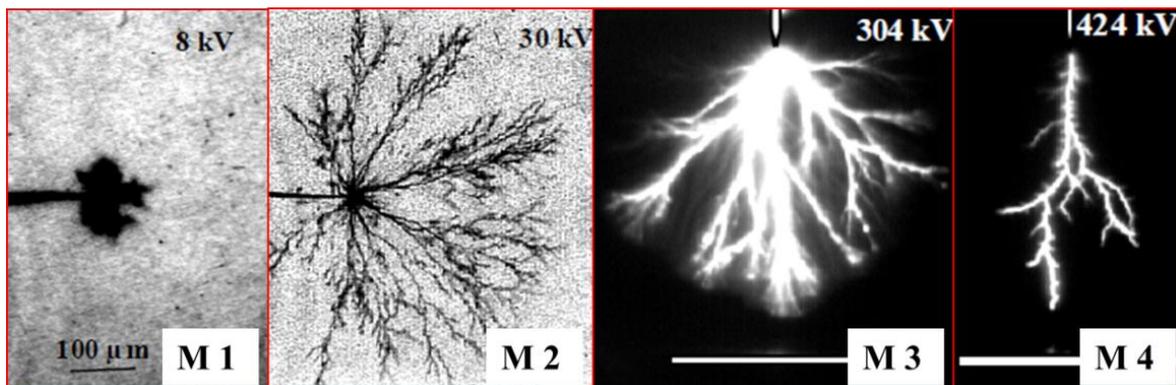


Figure I.14 : Images typiques de streamers positifs dans une huile minérale de transformateur (de gauche à droite, Mode 1 → Mode 4) [Les2012].

Quelques microsecondes après l'initiation, nombre de canaux (typiquement entre 2 et 6) apparaissent et se propagent vers la contre-électrode. Une augmentation de la section du canal de quelques micromètres a été aussi notée. **Ce second mode** de propagation d'un streamer positif est identifiable par une vitesse de propagation de l'ordre de 10^4 m s^{-1} (dans le cas

d'une décharge dans de l'huile de transformateur, la vitesse du second mode dépasse la vitesse du son dans le milieu) et une intensité d'émission lumineuse plus importante que celle du premier mode. Dans ce mode, la longueur des canaux est proportionnelle à la tension appliquée.

Le troisième mode de propagation apparaît pour une tension seuil $U_I > U_b$ (tension de claquage), le nombre des canaux qui se propagent de la pointe tend à augmenter. Ce mode contient deux sous-étapes : la première est appelée 'étape rapide', la vitesse est de l'ordre de 10^4 m s^{-1} et dure de 1 à 3 μs . L'étape rapide s'appelle aussi étape d' « initiation d'un streamer ». La deuxième étape est appelée 'étape lente' et est similaire au second mode de propagation avec une vitesse de l'ordre de 10^3 m s^{-1} . Quand la vitesse de propagation d'un canal augmente linéairement avec l'augmentation de la tension, une décharge rapide se forme. A partir d'une tension seuil U_a (tension d'accélération), un canal (ou deux) se propage(nt) à partir de la décharge initiale (canaux sphériques) avec une vitesse ultra-rapide qui dépasse les 10^5 m s^{-1} et remplit la plupart de l'espace interélectrodes. C'est le **quatrième mode** de propagation d'un streamer positif. Dans ce mode, la vitesse augmente aussi avec la tension appliquée.

La transition d'un mode à un autre est produite en augmentant la tension appliquée, comme le montre la figure I.15.

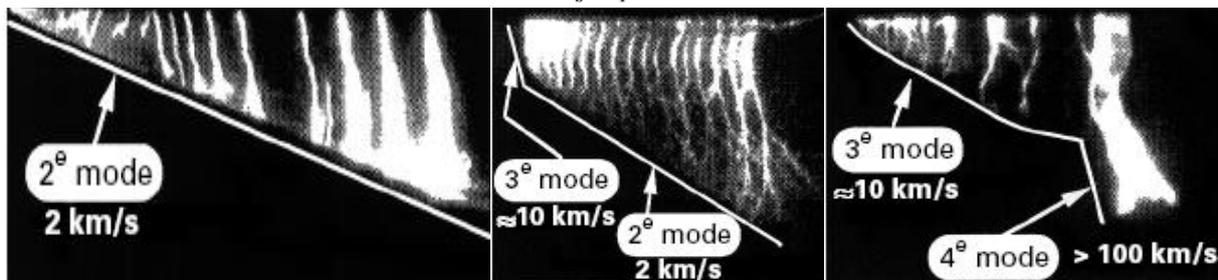
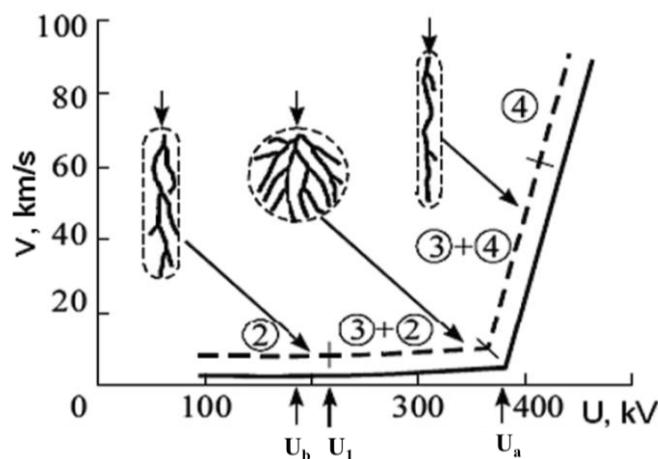


Figure I.15 : Vitesse moyenne de propagation des streamers positifs en fonction de la tension appliquée et formes des streamers dans chaque mode de propagation. Pointe polarisée positivement, gap = 10 cm, rayon de la pointe = 100 μm ; enregistrements pour les différents modes de propagation par une caméra à balayage de fente [Ush2007].

Ceccato [Cec2009] a aussi donné le même type de classification des modes de propagation d'un streamer positif. Il y a ajouté une correspondance entre les terminologies utilisées pour ces modes.

Premier mode = streamer primaire = mode primaire (PPS : positive primary streamer).

Seconde mode = streamer secondaire = mode secondaire (PSS : positive secondary streamer).

Troisième mode = streamer tertiaire.

Quatrième mode = streamer quaternaire.

Autres classifications pour les streamers dans l'eau : Le **streamer primaire** (streamer subsonique) a de faibles densité électronique, température et pression. Sa propagation est induite par une série de pics de courant et des avalanches électroniques dans une succession de bulles de vapeur. Ce processus s'arrête quand le champ électrique de la pointe est suffisamment élevé pour que la formation d'un streamer secondaire soit possible. Ces résultats ont été confirmés en 2007 par des travaux expérimentaux [An2007] où il est néanmoins apparu que la théorie de la propagation d'un streamer secondaire initiée à partir des bulles n'est pas acceptable. An *et al.* [An2007] ont vérifié que la dissociation et l'ionisation des molécules en volume expliquait plus convenablement leurs résultats. Cela résulte de la forte intensité du champ électrique en tête du streamer primaire. La mesure du champ électrique autour de la tête du streamer est possible par effet Kerr. C'est une mesure interférométrique du déphasage de la lumière dans le liquide due à la contrainte induite par le champ. Ce type de mesure montre que le champ à la tête d'un streamer est six fois plus intense que celui appliqué entre les électrodes [Sar2006].

Lisitsyn en 1999 [Lis1999] a expliqué que la propagation d'un **streamer secondaire** (streamer supersonique) est liée au phénomène d'évaporation de l'eau au niveau et autour de la pointe. Cet argument est basé sur le fait que la quantité de puissance injectée est suffisante pour vaporiser une importante quantité de liquide. Cet auteur a indiqué aussi que le phénomène d'ionisation dans la phase liquide joue un rôle majeur sur la propagation du streamer.

I.7 – Influence des paramètres expérimentaux sur les caractéristiques d'un streamer

Les streamers initiés à partir d'une pointe cathodique prennent une forme de 'buisson' avec une vitesse subsonique avant de se développer dans le gap inter-électrodes avec une vitesse supersonique. Ce type de streamers est pré-conditionné par un processus de vaporisation. Les décharges initiées à partir d'une pointe positive se développent directement avec une vitesse

supersonique et couvrent 90% du gap. Mais ce n'est pas le cas de tous les streamers. Ainsi, la propagation d'un streamer est très sensible aux paramètres expérimentaux.

I.7.1 – Paramètres extérieurs

On désigne par « paramètres expérimentaux extérieurs » tous les paramètres qui sont appliqués sur le système d'étude : polarité, champ électrique, pression, durée du pulse, etc.

I.7.1.1 – Effet de la polarité

Pour une tension donnée, la polarité de la tension a une forte influence sur la forme de la décharge comme le montre la figure I.13. Cette influence peut être expliquée soit par le signe de la divergence du courant électrique, soit par le fait que les électrons sont extraits du liquide pour les polarités positives alors qu'ils sont fournis au liquide pour les polarités négatives.

En effet, dans un champ électrique fort et inhomogène (par exemple, en configuration pointe / plan) les électrons sont soit attirés soit, au contraire, repoussés vers la région de champ électrique (positif ou négatif) élevé. Cet effet de polarité est également observé dans le cas de décharges en phase gazeuse et conduit à des formes différentes entre streamers positifs et négatifs [Kul1997]. Dans les gaz et en polarité positive, les électrons doivent être créés dans le gap (autour de la pointe où l'intensité du champ est maximale) par collisions ionisantes et surtout par photo-ionisation. En polarité négative, les électrons sont directement injectés à partir de la pointe. Dans les liquides, le mécanisme de propagation est susceptible d'être différent. Suivant la théorie de la bulle, en polarité négative, les électrons impactent l'interface liquide / gaz tandis qu'en polarité positive, ils sont extraits de l'interface liquide / gaz. Ces processus opposés peuvent expliquer en partie la différence de forme et de propagation des streamers.

Pour les isolants diélectriques, les conditions de claquage sont complètement différentes entre une tension positive et une tension négative. Dans certains cas, lorsque les électrodes sont symétriques (sphère-sphère), le streamer se propage en mode secondaire positif en raison de la facilité de propagation dans ce mode. Mais, quand les électrodes sont asymétriques, en configuration pointe / plan par exemple, il faut différencier décharge positive et décharge négative. Il a été fréquemment observé que lorsque la polarité est positive, la tension de claquage est plus faible que dans le cas où la polarité est négative. Si les électrodes sont symétriques, le streamer s'initie donc toujours à partir de l'anode [Bru2009].

Les modes lents pour la propagation d'un streamer sont souvent présents dans les transformateurs hautes tensions AC. Deux types de streamers peuvent être observés : positifs pendant la demi-période positive et négatifs pendant la demi-période négative, avec un

déphasage temporel caractéristique de la compensation des charges électroniques à l'interface liquide / gaz dans la cavité.

Il a aussi été observé [Cle1987] que les streamers négatifs ont des branches plus courtes et des longueurs plus petites que les streamers positifs. Le nombre de bulles créées par une décharge négative est inférieur au nombre de bulles créées par une décharge positive.

I.7.1.2 – Effet du champ électrique (tension appliquée)

L'augmentation du nombre de filaments de plasma est liée à l'augmentation de la puissance injectée. Chaque filament est associé aux charges injectées dans le milieu liquide. Pour une tension élevée, le nombre de charges augmente et les charges sont ensuite consommées par la création de nouveaux filaments. L'association entre le nombre de filaments et la quantité de charges est connue dans le cas de la propagation des streamers dans les gaz.

D'une manière générale, le champ électrique est un paramètre essentiel dans les plasmas de décharge. Il a été observé que la phase d'initiation d'une décharge est obtenue pour une tension seuil, et le passage d'un mode à un autre dépend de la tension appliquée, comme nous l'avons déjà vu. L'amplitude de la tension appliquée est généralement liée à l'augmentation de la vitesse de propagation (fig. I.16) [Ush2007].

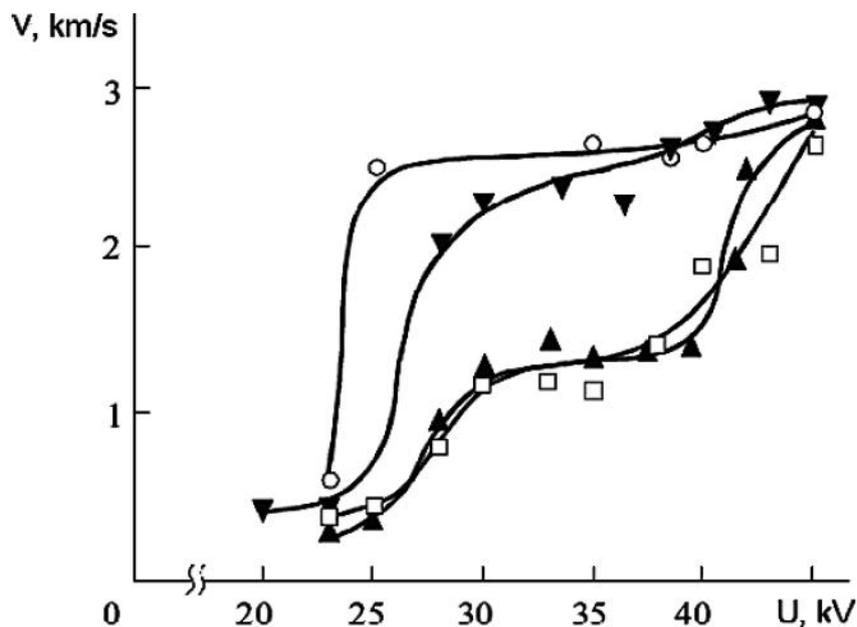


Figure I.16 : Vitesse de propagation d'une décharge positive en fonction de la tension appliquée pour : □ le n-hexane sans additif, ▲ avec addition de DMA de concentration 0,04, ▼ 0,158, et ○ 0,395 Mol [Ush2007].

Une augmentation de la tension appliquée introduit une diminution du décalage temporel du claquage (fig. I.17).

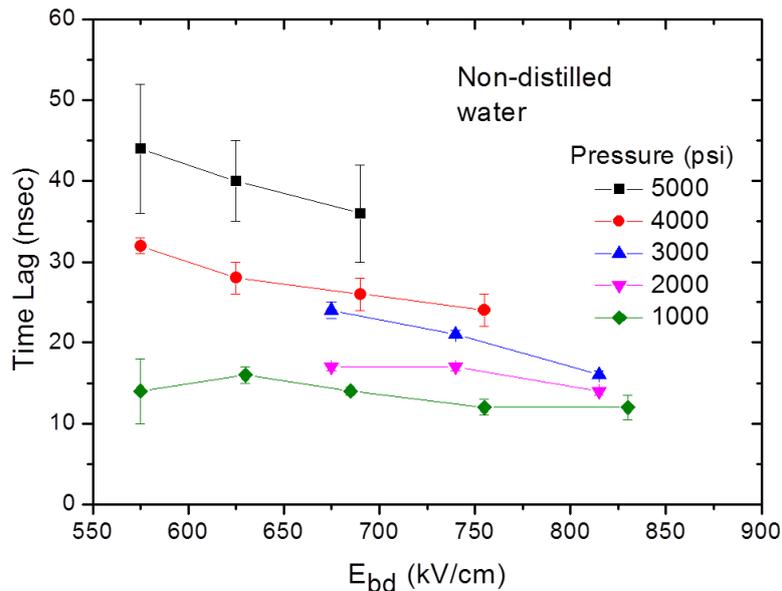


Figure I.17 : Décalage temporel du claquage dans l'eau distillée en fonction du champ électrique et pour différentes pressions, gap = 100 μm . [Jon1994]

I.7.1.3 – Effet de la pression hydrostatique

La pression hydrostatique est un paramètre important pour les plasmas dans les gaz ainsi que dans les liquides et surtout dans la théorie de la bulle. En augmentant la pression, le volume des bulles tend généralement à diminuer. Ceci introduit effectivement une diminution de la distance où l'avalanche s'initiera (diamètre de la bulle). L'initiation d'un streamer sera impossible si la densité électronique est inférieure à 10^8 m^{-3} , ce qui est en accord avec le critère de Raether et Meek. En même temps, plus la pression est élevée, plus le libre parcours moyen et par conséquent l'énergie acquise par les électrons diminuent [Klo2008].

Pour l'eau pure dégazée, la tension de claquage est doublée quand la pression augmente jusqu'à 140 atm et le décalage du temps de claquage augmente de quelques ns à quelques μs [Abr1972]. Jones et Kunhardt [Jon1995] ont aussi trouvé que le décalage temporel du claquage est triplé quand la pression augmente jusqu'à 200 atm. Hitzal [Hit1982] a noté que pour une géométrie pointe / plan et pour un pulse de 500 μs , le temps de claquage augmente pour les basses tensions, mais ne change plus pour les hautes tensions.

La pression joue aussi un rôle important sur la longueur de streamers. Ainsi, quand la pression augmente, la longueur du streamer diminue ainsi que, bien évidemment, la vitesse de propagation des streamers qui dépend sensiblement de la pression hydrostatique (fig. I.18). Et à partir d'une valeur de pression seuil, aucun streamer n'est observé [Ber1998].

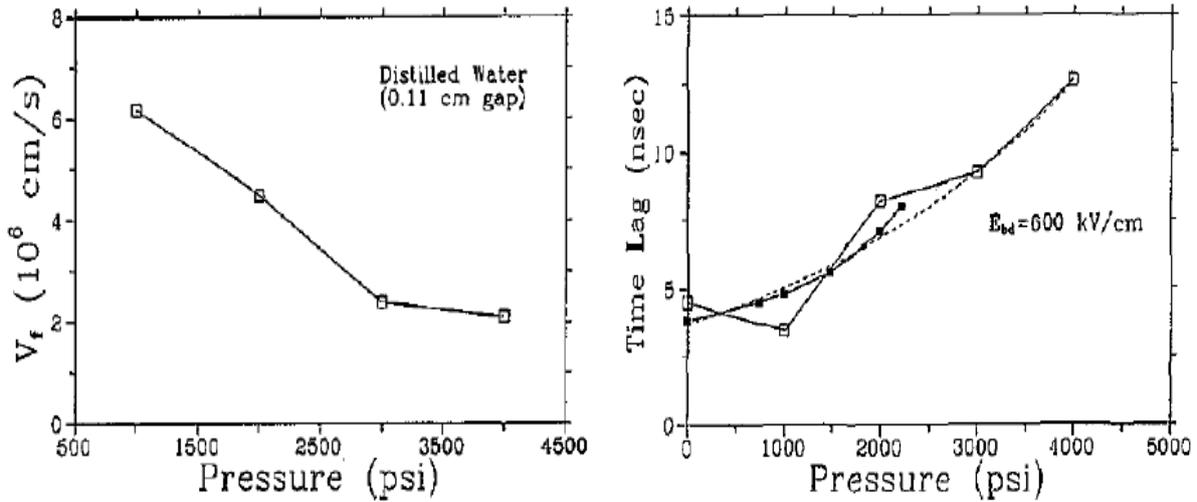


Figure I.18 : Influence de la pression sur la vitesse et le décalage temporel du claquage [Jon1995].

Gournay [Gou1994] a étudié aussi l'influence de la pression hydrostatique sur le diamètre d'un streamer ($2^{\text{ème}}$ mode) et sur sa durée de vie (fig. I.19). Il a été démontré que ces deux grandeurs suivent la loi de Rayleigh, ce qui implique que le comportement du streamer est lié à la force d'inertie du liquide.

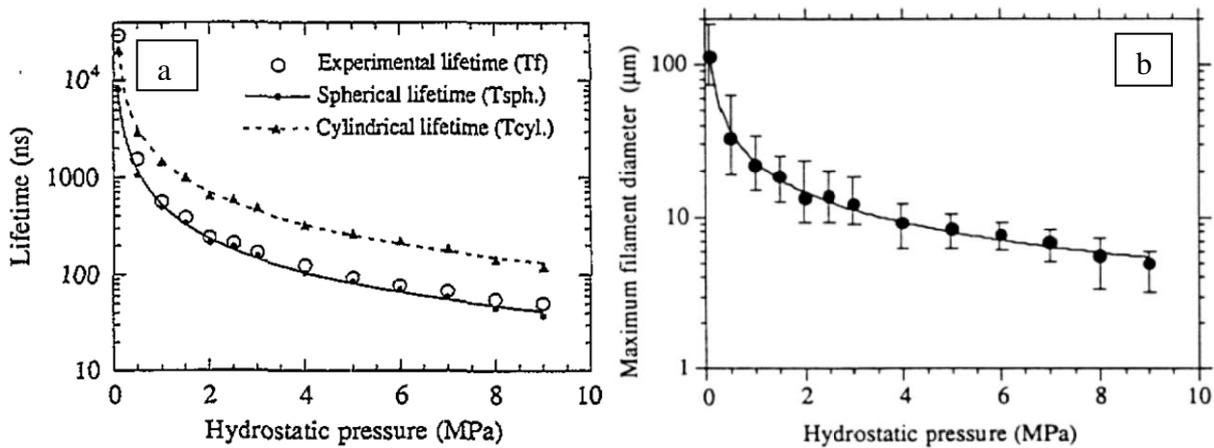


Figure I.19 : a) Durée de vie et b) diamètre maximal d'un streamer en $2^{\text{ème}}$ mode de propagation en fonction de la pression hydrostatique [Gou1994].

D'autre part, Lesaint [Les1994] a démontré aussi que la longueur d'arrêt des streamers ($2^{\text{ème}}$ mode) est très sensible à la pression hydrostatique (fig. I.20 a). Pour une tension fixée, la longueur maximale des streamers diminue fortement lorsque la pression augmente. Par contre, la vitesse de propagation est sensiblement constante ~ 3 km s^{-1} (fig. I.20 b).

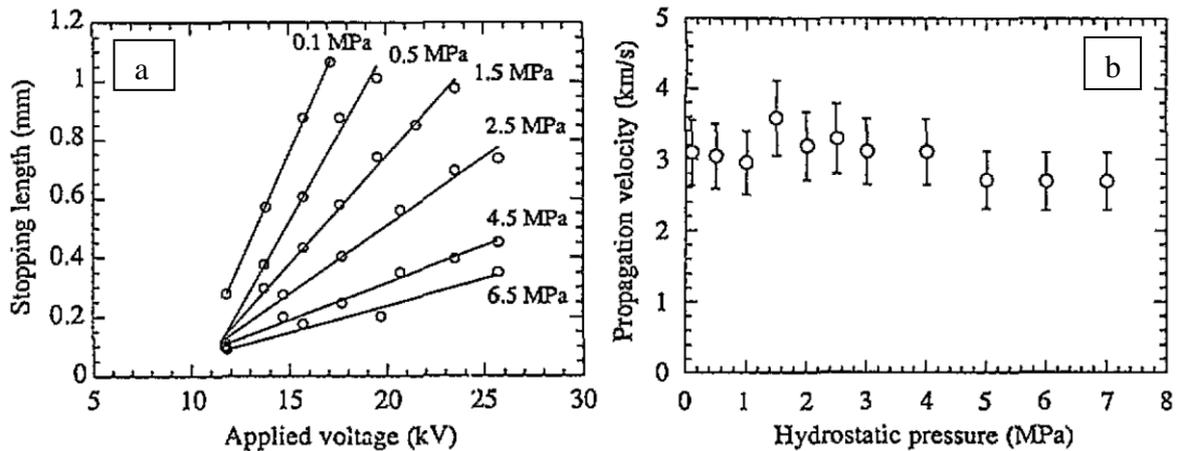


Figure I.20 : a) Longueur d'arrêt et b) vitesse de propagation d'un streamer en 2^{ème} mode de propagation en fonction de la tension appliquée et de la pression hydrostatique [Les1994].

A forte pression, la durée de vie d'un streamer est fortement réduite et donc c'est l'implosion mécanique qui cause l'arrêt de la propagation des streamers. A faible pression (pression atmosphérique), la durée de vie d'un streamer est longue ($\sim 30 \mu\text{s}$) et donc l'arrêt de la propagation n'est pas dû à l'implosion mais à la chute de la tension à l'intérieur du streamer [Les1994].

I.7.1.4 – Effet de la durée d'application de la tension

La durée de la tension appliquée est un facteur déterminant sur la taille finale du canal de plasma généré. Lorsque le canal de plasma atteint l'électrode opposée, le milieu (au moins à l'intérieur du canal) sera conducteur et une quantité de courant peut alors se propager dans le canal et conduire à la thermalisation du plasma. Ce temps de transition, tout comme le décalage temporel du claquage, dépend du temps d'initiation de la décharge¹ et du temps de développement² du plasma dans le gap inter-électrodes. Ces deux types de décalages temporels dépendent des modes de propagation des streamers. Pour un mode rapide (streamer positif) le décalage est de l'ordre de quelques nano à quelques microsecondes tandis que pour un mode lent (streamer négatif), le décalage est de l'ordre de quelques micro à quelques millisecondes.

Martin [Mar1992, Mar1996, Kol2008] a essayé de comprendre empiriquement les conditions qui conduisent au claquage et a réussi à donner une formule empirique pour l'eau et l'huile (fig. I.21). Pour une distance interélectrodes de l'ordre du centimètre et des électrodes de

¹ Le temps d'initiation de la décharge est équivalent au temps statique t_s lors du claquage dans les gaz et il correspond au temps qui s'écoule entre l'application du champ électrique et l'apparition du premier électron qui conduira à l'avalanche.

² Le temps de développement de la décharge est équivalent au temps de formation t_f lors du claquage dans les gaz et c'est le temps nécessaire pour qu'un électron secondaire – émis par bombardement ionique sur la cathode – voyage de la cathode vers l'anode.

grandes tailles, il a trouvé une relation univoque entre la rigidité diélectrique E_{bd} , la durée de pulse τ (définie par l'intervalle temporel où la valeur de la tension du pulse dépasse 63% de sa valeur maximale), et de la surface de l'électrode A (définie comme une surface effective sur laquelle se développe 90% de la valeur maximale du champ). Pour tenir compte de la nature du liquide, il introduit deux constantes K et n dans son expression. α est une constante qui traduit l'inhomogénéité du champ.

$$E_{bd} = \alpha \cdot K \cdot A^{-n} \cdot \tau^{-1/3} \quad (12)$$

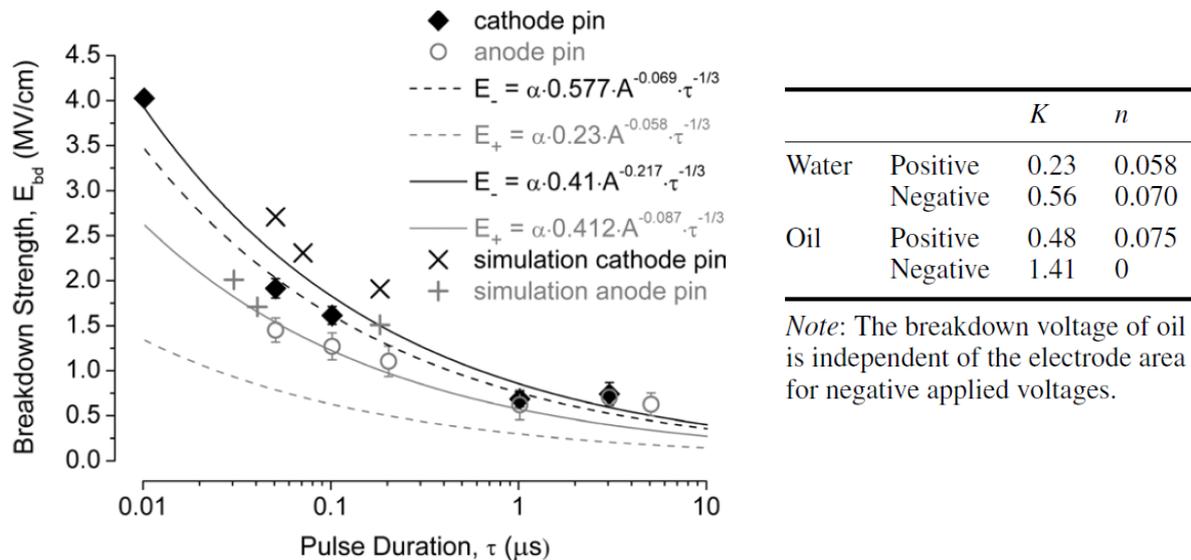


Figure I.21 : Les coefficients de Martin et la rigidité diélectrique de l'eau et de l'huile en fonction de la durée de pulse pour les deux polarités : positive et négative [Kol2008].

Dans son papier [Hog2012], Hogg *et al.* ont collecté les données, tension de claquage et durée de pulse, disponibles dans littérature, pour étudier le comportement des décharges dans l'eau. Hogg a utilisé une loi empirique équivalente à celle de Martin pour décrire la dépendance entre la rigidité diélectrique E et la durée de pulse τ : $E_{bd} = C \tau^{-n}$. Les résultats de l'analyse sont reproduits dans la figure I.22. Les données sont obtenues pour des électrodes symétriques et pour une distance interélectrodes comprise entre 100 μm et 150 mm à l'exception de la référence 20 de [Hog2012]. Ce dernier a utilisé une configuration sphère-plan, la sphère ayant un rayon de courbure plus grand que la distance interélectrodes. Les résultats de l'extrapolation, C et n , sont représentés dans le tableau (fig. I.22).

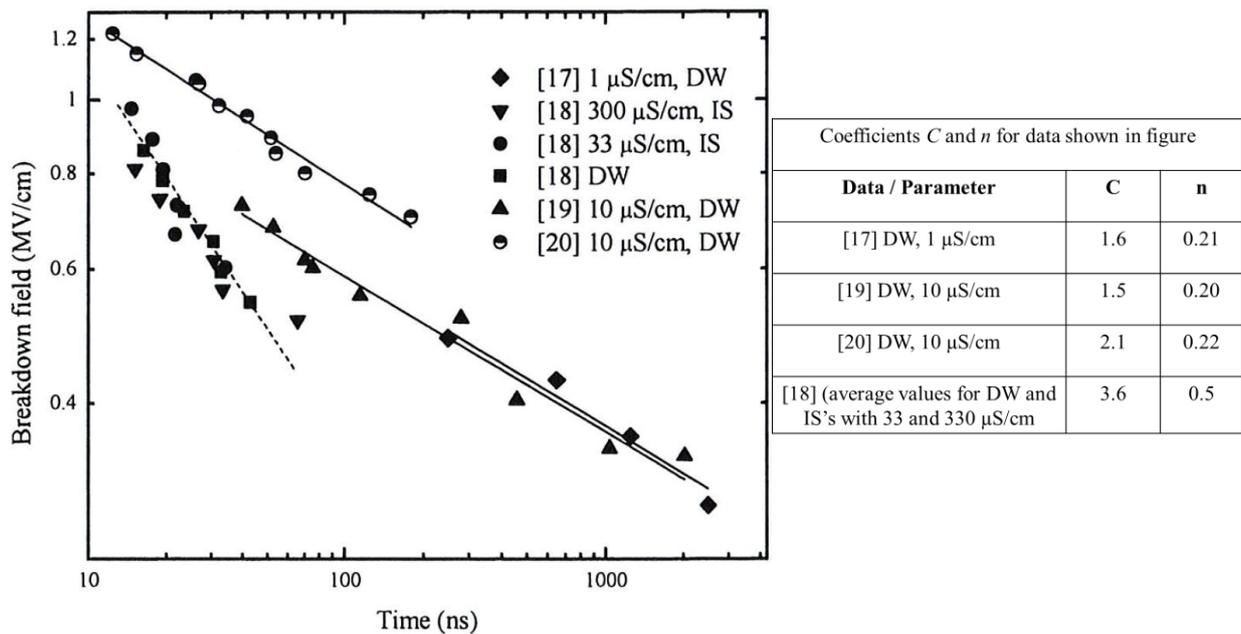


Figure I.22 : Tension de claquage en fonction de la durée de pulse dans l'eau pour différentes conductivités (DW : distilled water ; IS : water ionic solution) [Hog2012].

I.7.2 – Paramètres intérieurs

On désigne par « paramètres expérimentaux intérieurs » les paramètres qui sont intrinsèquement liés au système d'étude : conductivité, permittivité, structure moléculaire, nature de l'électrode, viscosité et tension de surface, additifs au liquide, etc.

I.7.2.1 – Influence de la conductivité du liquide

La conductivité a une grande influence sur la forme de la décharge. Une conductivité forte conduit à la présence de beaucoup de charges dans le milieu et il y aura donc naissance de filaments ou de branches supplémentaires. Elle favorise l'injection de puissance, ce qui influe sur la vitesse de propagation.

Figure I.23, les résultats d'Ushakov [Ush2007] montrent que la vitesse de propagation moyenne diminue en augmentant la conductivité du milieu si la polarité est positive. Par contre, quand la polarité est négative, le comportement inverse est obtenu, la vitesse de propagation augmentant lorsque la conductivité augmente.

La théorie de la bulle suppose que le mécanisme de formation de la bulle est obtenu par un dépôt d'énergie dans un petit volume proche de l'électrode, soit par chauffage (effet Joule) soit par injection d'électrons de la cathode. Dans le premier cas, le processus de formation de la bulle dépend fortement de la conductivité du liquide. Dans le second cas, il dépend de l'interface électrode-liquide, et en particulier, du travail de sortie du métal. L'effet de la conductivité a été étudié par Kolb *et al.* [Kol2003] pour deux types d'eau : de l'eau du robinet

(résistivité 7 kΩ) et de l'eau distillée (résistivité 400 kΩ). Ils ont trouvé que la rigidité diélectrique de l'eau du robinet est légèrement plus grande que celle de l'eau distillée.

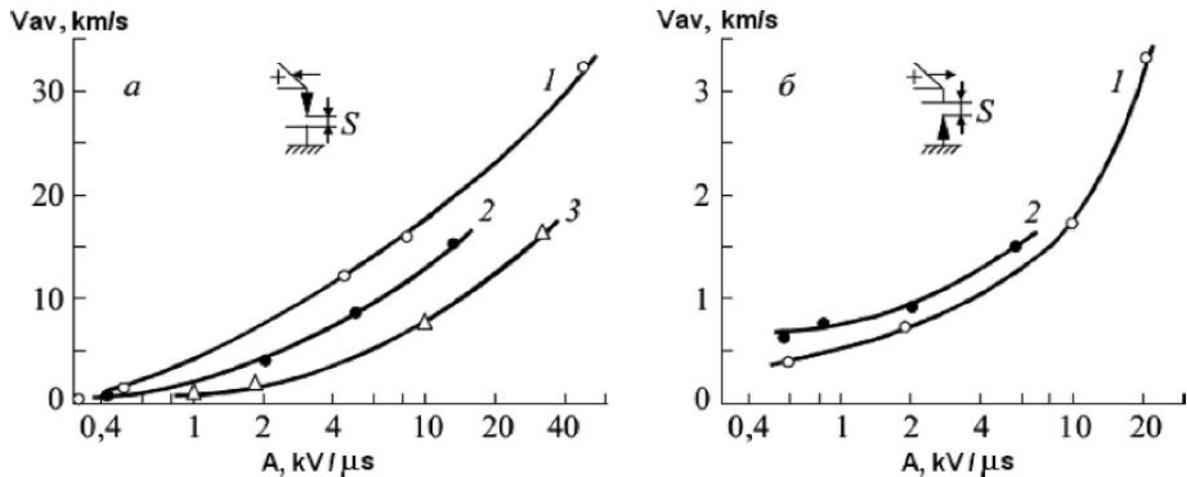


Figure I.23 : Vitesse de propagation moyenne en fonction de la tension appliquée pour une polarité positive (a) et une polarité négative (b) dans de l'eau distillée (1) 7 $\mu\text{S}/\text{cm}$, (2) dans une solution de NaCl à 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$, (3) et à 1 mS/cm [Ush2007].

Ceccato *et al.* [Cec2010] ont étudié l'évolution de la longueur d'un streamer positif en fonction de la conductivité du liquide et du temps pour un streamer généré dans l'eau (fig. I.24 a). Ils ont ainsi montré que la vitesse de propagation ne dépend pas de la conductivité de l'eau (fig. I.24 b).

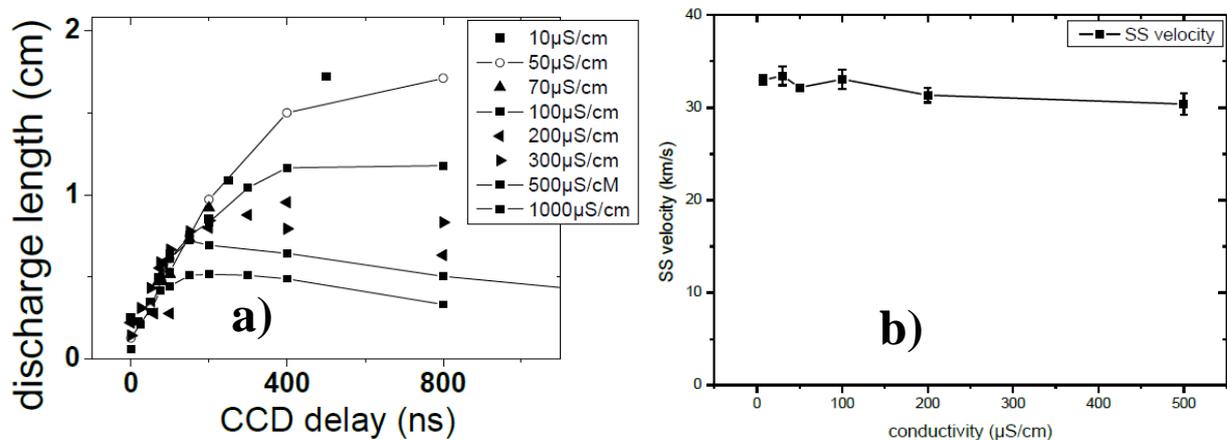


Figure I.24 : a) Evolution de la longueur d'une décharge et b) évolution de la vitesse de streamer en fonction de la conductivité de l'eau. [Cec2010].

Bruggeman *et al.* [Brug2009b] ont étudié le comportement de la décharge dans l'eau en fonction de sa conductivité électrique. Ils ont montré que pour une conductivité typique inférieure à 45 $\mu\text{S}/\text{cm}$, la décharge se comporte comme un streamer qui se propage dans le liquide. En revanche, pour une conductivité supérieure à 45 $\mu\text{S}/\text{cm}$, une bulle se forme au niveau de l'électrode et la décharge s'initie alors dans la bulle en se propageant à l'interface bulle-liquide (fig. I.25). Bruggeman *et al.* ont étudié les propriétés de ces deux modes de décharge et ils ont montré que pour une décharge en 'mode liquide' (conductivité < 45

$\mu\text{S/cm}$) la tension de claquage est relativement élevée par rapport à une décharge en ‘mode bulle’ (conductivité $> 45 \mu\text{S/cm}$). En se basant sur la bande moléculaire de N_2 ($C - B$), ils ont calculé la température du plasma (température rotationnelle) pour les deux modes et ont trouvé que pour une décharge en mode liquide la température est de $1900 \pm 200 \text{ K}$ tandis que pour une décharge en mode bulle, la température est de $1600 \pm 200 \text{ K}$. Dans la même étude, ils ont démontré que la densité électronique de la décharge en mode liquide est d’environ 10^{21} m^{-3} , tandis qu’en mode bulle, elle est d’environ $(3-4) \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$.

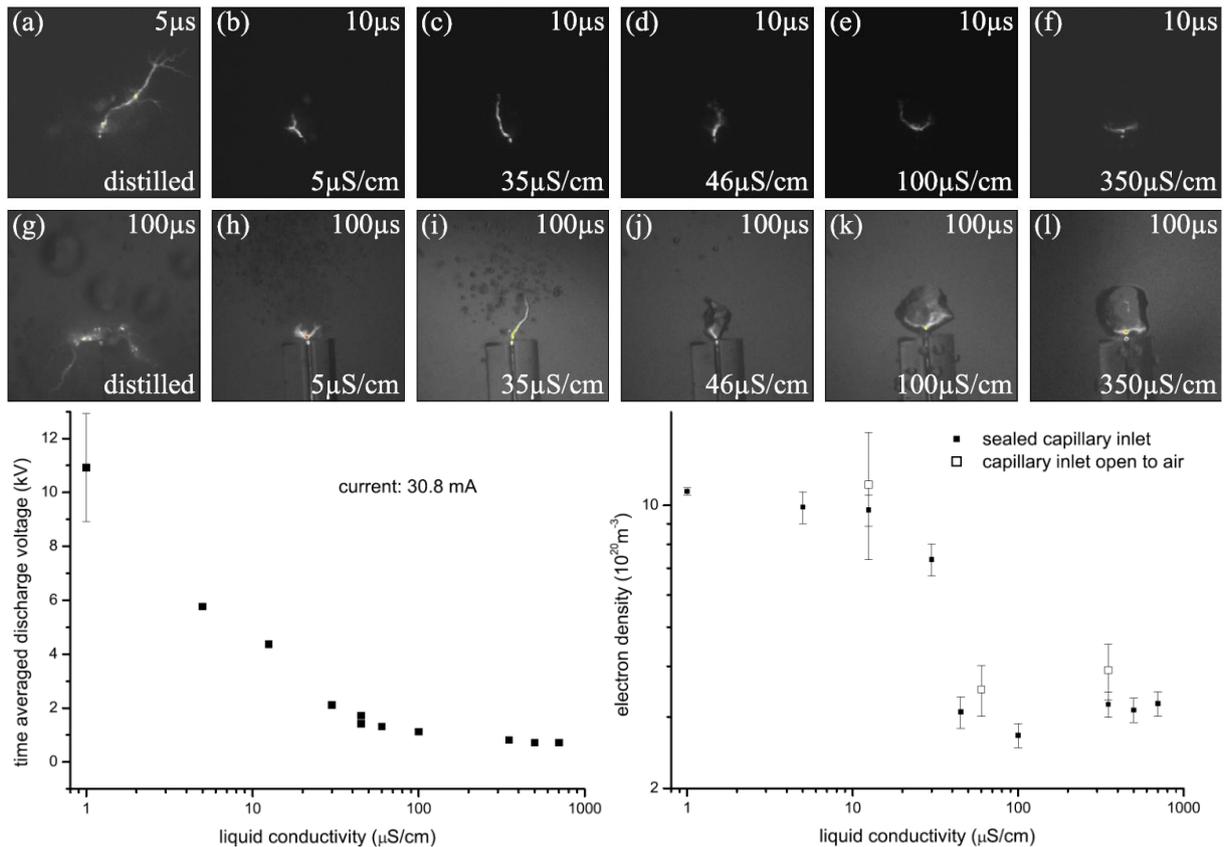


Figure I.25 : Evolution de la forme de la décharge en fonction de la conductivité du milieu ainsi que de la tension de claquage et de la densité électronique [Bru2009b].

Kolb [Kol2008] a résumé les résultats de beaucoup d’études faites sur la conductivité de l’eau et il a trouvé que :

- Dans la phase de pré-claquage, les streamers deviennent plus stables et survivent plus longtemps en augmentant la conductivité de l’eau [Gav1990].
- En augmentant la concentration de chlorure de sodium dans l’eau et donc sa conductivité, le décalage temporel du claquage diminue de deux ordres de grandeurs [Mes1993].
- Dans une géométrie pointe / plan, indépendamment de la polarité, une diminution de la tension de claquage et une augmentation du décalage temporel du claquage ont été observées en augmentant la conductivité de 20 à 580 $\mu\text{S/cm}$ [Lub1996].

- L'augmentation de la conductivité du liquide introduit une augmentation du courant et une diminution de la longueur du streamer.

I.7.2.2 – Influence de la permittivité diélectrique du liquide

La permittivité diélectrique relative de la plupart des liquides se situe dans une gamme allant de ~2 (hydrocarbures) à ~80 (eau) (tab. I.1).

Tableau I.1 : Permittivités diélectriques relatives (ou constantes diélectriques) de certains liquides [Mar1951]

Formule chimique	Nom	ϵ_r (20 °C)
C ₆ H ₁₂	Cyclohexane	2,023
C ₇ H ₁₆	Heptane	1,92
CCl ₄	Tétrachlorométhane	2,238
C ₆ H ₆	Benzène	2,284
C ₆ H ₅ Cl	Chlorobenzène	5,708
C ₂ H ₄ Cl ₂	1,2-dichloroéthane	10,65
CH ₄ O	Méthanol	33,62
C ₆ H ₅ NO ₂	Nitrobenzène	35,74
H ₂ O	Eau	80,37

La permittivité est liée à la polarisabilité des molécules du liquide et à la nature polaire ou non polaire du liquide. Dans un liquide polaire, les ions positifs et négatifs se trouvent dans des états électroniques localisés et il est donc très difficile de promouvoir un électron d'un état localisé à un état non localisé.

L'importance de la permittivité apparaît pendant le calcul de la valeur du champ électrique sur la pointe et plus précisément au point triple à l'interface métal-diélectrique-microbulle. Le champ électrique à l'intérieur d'une microbulle sphérique peut être amplifié et l'amplification dépend du rayon de la microbulle ainsi que de la différence entre la permittivité du liquide et celle du gaz [Dat2007]. Pour une même tension et un même rayon de bulle, la différence de la permittivité gouverne le taux d'ionisation à l'intérieur de la bulle ainsi que le mode de propagation. Récemment, Babaeva et Kushner ont étudié la propagation du streamer dans le liquide en présence de bulles [Bab2009]. Ils ont montré que la présence de bulles dans un liquide de forte permittivité favorisait la propagation du streamer à l'interface gaz-liquide. Au contraire, les liquides ayant une faible permittivité favorisent la propagation du plasma le long de l'axe de la bulle.

I.7.2.3 – Influence de la structure moléculaire du liquide diélectrique

La structure moléculaire du liquide a été étudiée dans le but de connaître son influence sur la décharge. Les études ont montré que la nature du liquide a une forte influence sur la tension de claquage, le mode d'initiation, la vitesse de propagation et la forme de la décharge [Ush2007].

Toutefois, une modification dans le liquide change presque tous les paramètres expérimentaux simultanément. Il est donc très difficile de corrélérer ces variations aux propriétés du liquide telles que la longueur de la chaîne de la molécule ou sa cyclicité, la position des fonctions organiques, etc.

Une longue chaîne carbonée et une forte énergie de liaison pour les états électroniques localisés rendent le passage de l'électron (thermiquement ou électriquement) d'un état localisé à un état quasi-libre (bande de conduction) très difficile. Les liaisons doubles ou triples entre atomes de carbone augmentent le taux de diffusion des électrons et donc la mobilité électronique tend à diminuer [Dat2007].

Des études expérimentales basées sur le calcul du parachor moléculaire¹ montrent que les processus de décharge dans les liquides varient en fonction de la structure moléculaire du liquide. Nakao *et al.* [Nak1997] ont aussi observé que le moment dipolaire a un effet sur la propagation des streamers, effet qui est d'autant plus remarquable que l'on se trouve en polarité négative plutôt qu'en polarité positive dans une décharge en configuration pointe/plan.

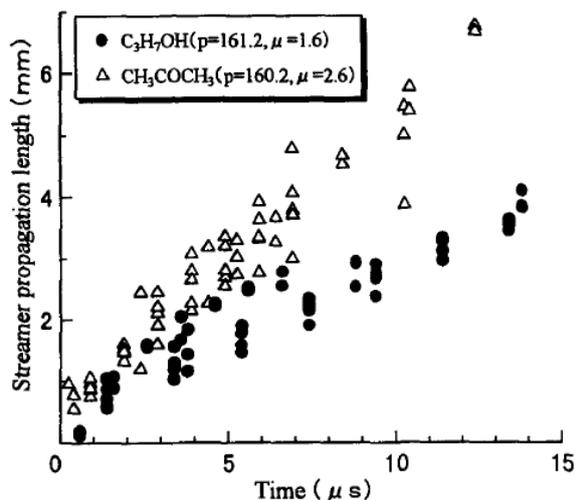


Figure I.26 : Influence du moment dipolaire sur la propagation d'un streamer négatif [Nak1997].

Tableau I.2 : Valeurs du parachor moléculaire pour quelques corps purs [Gra1986].

Composé	Parachor
Méthane	77,0
n-butane	189,9
n-hexane	271,0
n-heptane	312,5
n-octane	351,5

¹ Le parachor moléculaire P est une quantité qui relie la tension de surface σ à la différence de masse volumique entre la phase vapeur ρ_v et la phase liquide ρ_l et est donc défini par : $P = M\sigma^{1/4}(\rho_l - \rho_v)^{-1}$ où M est la masse moléculaire de la substance considérée.

I.7.2.4 – Influence de la nature des électrodes

Si le mécanisme responsable de la formation des régions de faible densité et des bulles est le chauffage par injection d'électrons, alors le paramètre principal qui influe sur le claquage du liquide est le travail de sortie de l'électrode. Cette grandeur propre aux matériaux fixe également la transition des électrons du niveau de Fermi de l'électrode métallique vers la bande de conduction du liquide diélectrique et constitue un paramètre clé dans la théorie du claquage par impact direct d'électrons. La dureté des matériaux affecte la tension de claquage d'un diélectrique de sorte que souvent le matériau le plus dur a également le travail de sortie le plus grand. De même pour un matériau ayant une surface de forte rugosité, la tension de claquage se voit abaissée par rapport à une surface plus lisse [Kol2008].

Tableau I.3 : Influence des paramètres d'électrodes sur la rigidité diélectrique dans un réacteur pointe / plan de gap = 200 μ m [Kol2008].

Anode	Cathode	Liquide	Rigidité diélectrique (MV/cm)
Pointe Zr polie	Plan inox non poli	Eau distillée	1,6
Pointe inox non polie	Plan inox non poli	Eau distillée	1
Plan inox poli	Pointe inox polie	Eau distillée	1,45
Pointe inox polie	Plan inox poli	Eau pure	1,6
Pointe inox polie	Plan inox poli	Eau distillée dégazée	1,7
Pointe inox polie	Plan inox poli	Eau (0.145 mS/cm)	2
Pointe inox polie	Plan inox poli	Eau distillée + NaCl (0.165 mS/cm)	2,1

I.7.2.5 – Influence de la viscosité et de la tension de surface

La viscosité d'un liquide est associée à une force de frottement tangentielle entre des couches adjacentes de fluide (contrainte de cisaillement). La viscosité crée une force de résistance dans le liquide s'opposant à la propagation du canal gazeux. Cette observation est très importante dans le développement des théories de propagation des streamers basées sur l'équilibre entre l'énergie cinétique du déplacement du liquide (suite à la propagation du streamer) et la force résistive d'un liquide visqueux.

Des études ont montré que la viscosité influe sur les streamers négatifs se propageant en mode lent dans les liquides organiques. En revanche, la propagation des streamers positifs n'est pas affectée par la viscosité qui n'exerce qu'une faible influence sur leur phase d'initiation [Fof1998].

La viscosité joue un rôle sur la post-décharge. En effet, les bulles créées pendant la décharge ont une durée de vie importante dans le liquide visqueux, ce qui contribue à diminuer la rigidité diélectrique du claquage.

L'importance de la tension de surface du fluide apparaît à l'interface gaz / liquide. Cette force est induite par l'asymétrie de la liaison entre les molécules du fluide et l'interface. On a rapporté que la tension de surface n'a pas d'influence sur la propagation des streamers et n'aurait qu'une influence modérée sur la phase d'initiation. Ce paramètre joue donc le même rôle que la viscosité : il limite l'expansion de la cavité gazeuse dans le liquide [Cec2009].

La préexistence de microbulles dans un liquide est toujours possible. Elles ont des rayons qui dépendent de la tension de surface du liquide. La dimension des microbulles est sensible aux paramètres expérimentaux (pression, température, etc.) et peuvent modifier les phases d'initiation et de propagation des streamers.

I.7.2.6 – Influence des additifs

L'action d'un additif joue également un rôle prédominant sur les propriétés des streamers. Ainsi, en ajoutant dans le liquide un composé capteur d'électrons comme par exemple l'hexafluorure de soufre SF₆, le streamer négatif change de forme et devient plus filamentaire et plus rapide, à l'image du streamer positif qui, quant à lui, n'est pas affecté par l'ajout d'un tel composé. En revanche, l'addition d'un composé à bas potentiel d'ionisation comme la N-N'-diméthylaniline (DMA) n'affecte pas le streamer négatif mais accélère fortement le streamer positif.

Tableau I.4 : Influence de l'additif et de sa concentration sur la vitesse de propagation des streamers positifs dans le n-hexane, géométrie pointe/plan, gap = 1 cm, 45 kV [Ush2007].

Additif	Concentration (M)	Vitesse (10⁵ cm s⁻¹)
n-hexane pure		2,60
n-hexane + DMA	0,008	2,62
	0,079	2,78
	0,158	2,86
	0,395	2,78
n-hexane + SH ₃ C ₁₀ H ₇	0,007	2,58
	0,072	2,96
	0,145	3,22
	0,362	3,19

Tableau I.5 : Influence de l'additif et de sa concentration sur la vitesse de propagation des streamers négatifs dans le n-hexane, géométrie pointe/plan, gap = 1 cm, 45 kV [Ush2007].

Additif	Concentration (M)	Vitesse (10^4 cm s^{-1})
n-hexane pure		0,6 – 0,9(0,8)
n-hexane + CCl ₄	0,010	1,0 – 2,3(1,8)
	0,052	1,9 – 4,3(2,9)
	0,104	3,3 – 6,9(4,7)
	0,520	4,4 – 7,3(5,9)
n-hexane + CF ₃ (CF ₂)CF ₃	0,005	1,4 – 2,2(1,9)
	0,050	1,8 – 2,8(2,3)
	0,100	3,0 – 4,0(2,8)
	0,250	3,2 – 6,2(4,1)
n-hexane + SH ₃ C ₁₀ H ₇	0,007	1,3 – 2,1(1,6)
	0,072	1,9 – 2,2(2,1)
	0,362	1,7 – 2,2(2,0)

L'affinité électronique est associée à la notion de niveau d'énergie d'un état électronique quasi-libre. Elle est typiquement de l'ordre de 1 eV et peut être positive ou négative. Une valeur positive conduira à une forte probabilité d'attacher un électron pour former un ion négatif. Au contraire, une affinité négative signifie que les molécules se repoussent les unes les autres en raison de la force de répulsion entre les 'nuages électroniques' (aussi connus comme « bulles d'électrons »).

L'étude de l'affinité électronique est importante pour le mécanisme de propagation des streamers. La propagation des streamers négatifs semble être liée à l'impact des électrons contre l'interface gaz / liquide. Le taux d'attachement conditionne la recombinaison des électrons à l'interface. Ces électrons relaxent leurs énergies (dépendant de l'affinité électronique) au contact des molécules du liquide.

I.8 – Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons dressé une présentation générale des plasmas dans les liquides diélectriques. Les phénomènes d'initiation et de propagation de streamers ont été discutés sur la base des observations dont il est fait état actuellement dans la littérature.

Dans la dernière partie, nous avons exposé l'influence des paramètres expérimentaux sur le comportement des streamers. Nous avons différencié deux types de paramètres : les

« paramètres extérieurs » et les « paramètres intérieurs ». Les paramètres extérieurs sont liés aux conditions expérimentales telles que la polarité, le champ électrique, la pression, la durée du pulse, etc. Les paramètres intérieurs sont liés aux propriétés intrinsèques du milieu telles que la conductivité, la permittivité, la structure moléculaire, la nature de l'électrode, la viscosité et la tension de surface, les additifs au liquide, etc.

Lors d'une décharge, il est clair que tous les phénomènes participent à l'initiation et à la propagation du streamer avec un poids caractéristique variable selon les conditions pour chaque phénomène. C'est pour cette dernière raison que les résultats de la littérature sont très dispersés et que les théories sur les mécanismes de claquage et de propagation d'un liquide abondent.

I.9 – Références

- [Abr1972] Abramyan E A, Kornilov V A, Lagunov V M, Ponomarenko A G and Soloukhin R I 1972 *Sov. Phys. –Dokl.* **16** 983 d’après [Kol2008]
- [An2007] An W, Baumung K and Bluhm H 2007 Underwater streamer propagation analysed from detailed measurements of pressure release *J. Appl. Phys.* **101** 053302 (10pp)
- [Atr2008] Atrazhev V M 2008 Review of investigations of streamers in dense gases and liquids by computer simulation *IEEE international conference on (June 30 – July 30)* p1
- [Ber1998] Beroual A, Zahn M, Badent A, Kist K, Schwabe A J, Yamashita H, Yamazawa K, Danikas M, Chadband W G and torshin Y 1998 Propagation and structure of streamers in liquid dielectrics *IEEE Electr. Insul. Mag.* **14** 6 – 17
- [Bru2009] Bruggeman P and Leys C 2009 Non-thermal plasmas in and in contact with liquids *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 053001 (28pp)
- [But2006] Butcher M, Neuber A, Cevallos M Dickens C and Krompholz H 2006 *IEEE Trans. Plasma Sci.* **34** 467
- [Cec2009] Ceccato P 2009 Thèse « Filamentary plasma discharge inside water: initiation and propagation of a plasma in a dense medium » *LPP-France*
- [Cec2010] Ceccato P, Gualtella O, Rabec-LG M and Rousseau A 2010 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43** 175202 (12pp)
- [Cha1988] Chadband G 1988 The positive streamer as the link between breakdown processes in gases and liquids; *IEEE Dielectric Materials, Measurements and Applications, fifth international conference (27 – 30 June)* p5
- [Cle1987] Clements J S, Sato M and Davis R H 1987 Preliminary investigation of prebreakdown phenomena and chemical reactions using a pulsed high voltage discharge in water *IEEE Trans. Indust. Appl.* **23** 224 – 235
- [Dat2007] Date H, Sutherland K L, Hasegawa H and Shimosuma M 2007 Ionization and excitation collision processes of electrons in liquid water *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **265** 515 – 520
- [Des2007] Descoins M 2007 Thèse « Microscope ionique à projection à partir d’une source a structure coaxiale » *Université Paul Cezanne Aix-Marseille III-France*
- [Fel1987] Felici N J 1987 Liquides et gaz: les mécanismes de claquage sont-ils comparables? *Rev. Phys. Appl.* **22** 1125 – 1129
- [Fof1998] Fofana I and Béroual A 1998 Predischage Models of Dielectric Liquids *Japanese Journal of Applied Physics* **37** 2540 – 2547

- [Gav1990] Gavrilov M, Kukhata R and Lopatin V 1990 *Conf. Record IEEE 10th Int. Conf. on Conduction and Breakdown in Dielectric Liquids (Grenoble, France, 10–14 September 1990)* p 593
- [Gou1994] Gournay P and Lesaint O 1994 On the gaseous nature of positive filamentary streamers in hydrocarbon liquids. II: propagation, growth and collapse of gaseous filaments in pentane *J. Phys. D: Appl. Phys.* **27** 2117 – 2127
- [Gra1986] Gravier J F 1986 *Propriétés des fluides de gisements, Editions Technip, Paris*
- [Heb1987] The liquid state and Its Electrical Properties - Hebner R E Measurement of electrical breakdown in liquids 1987 *Plenum Press* 519 – 537 New York and London
- [Hit1982] Hitzal E M and Dinger S 1982 *J. Electrostat.* **12** 333 – 343 from [4]
- [Hog2012] Hogg M, Timoshkin I, Given M, Wilson M, MacGregor S, Wang T, Fouracre R and Lehr J 2012 Impulse breakdown of water with different conductivities *IEEE Trans. On Dielec. Ans Elect. Insul.* **19** 1559 – 1568
- [Jon1994] Jones H M; Kunhardt E E 1994 The influence of pressure and conductivity on the pulsed breakdown of water *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **1** 1016 – 1025
- [Jon1995] Jones H M and Kunhardt E E 1995 Pulsed dielectric breakdown of pressurized water and salt solutions *J. Phys. D:Appl. Phys.* **77** 795 – 805
- [Jos2004] Joshi R P, Qian J, Zhao G, Kolb J, Schoenbach K H, Schamiloglu E and Gaudet J 2004 Are microbubbles necessary for the breakdown of liquid water subjected to a submicrosecond pulse? *J. Appl. Phys.* **96** 5129 – 5139
- [Kol2003] Kolb J, Kono S, Xiao S, Goan B, Lu X P, Bickes C, Laroussi M, Joshi R P and Schoenbach K H 2003 *Proc. 14th IEEE Int. Pulsed Power Conf. (Dallas, TX, 15 – 18 June 2003)* p 715
- [Kol2008] Kolb J F, Joshi R P, Xiao S and Schoenbach K H 2008 Streamers in water and other dielectric liquids *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** 234007 (22pp)
- [Kul1997] Kulikovskiy A A 1997 Positive streamer between parallel plate electrodes in atmospheric pressure air *J. Phys. D: Appl. Phys.* **30** 441 – 450
- [Les1994] Lesaint O and Gournay P 1994 On the gaseous nature of positive filamentary streamers in hydrocarbon liquids. I: influence of the hydrostatic pressure on the propagation *J. Phys. D: Appl. Phys.* **27** 2111 – 2116
- [Les1998] Lesaint O and Massala G. 1998 Positive streamer propagation in large oil gaps: experimental characterization of propagation modes *Dielectrics and Electrical Insulation, IEEE Transactions on* **5** 360 – 370.

- [Les2012] Phénomènes prédisruptifs dans les liquides : « modes » de propagation et mécanismes 2012 *Plasma et son environnement, Plasma froids en France et au Québec* 49 – 75. Journées du réseau plasmas froid 2012 <http://plasmasfroids.cnrs.fr/spip.php?article11>
- [Lew1994] Lewis T J 1994 Basic electrical processes in dielectric liquids, *IEEE Trans. Dielectr. Electrical Insulation* **1** 630 – 643
- [Lew1998] Lewis T J 1998 A new model for the primary process of electrical breakdown in liquids liquids, *IEEE Trans. Dielectr. Electrical Insulation* **5** 306 – 315
- [Lew2003] Lewis T J 2003 Breakdown initiating mechanisms at electrode interfaces in liquids *IEEE Trans. Dielectr. Electrical Insulation* **10** 948 – 955
- [Lis1999] Lisitsyn I V, Nomiya H, Katsuki S and Akiyama H 1999 Thermal processes in a streamer discharge in water *IEEE Trans. Dielectr. Insul.* **6** 351 – 356
- [Lub1996] Lubicki P, Cross D, Jayaram S, Staron J and Mazurek B 1996 *Conf. Record IEEE Int. Symp. on Electrical Insulation (Quebec, Canada, 16–19 June 1996)* p 882
- [Mar1951] Maryott A A and Smith E R 1951 Table of Dielectric Constants of Pure Liquids *National Bureau of Standards Circular 514*, United States.
- [Mar1992] Martin J C 1992 Nanosecond pulse techniques *proc. IEEE* **80** 934 – 945
- [Mar1996] Martin J C 1996 J C Martin on pulsed powered T H Martin et al. (*New York: plenum*) p 185
- [Mas2001] Massala G and Lesaint O 2001 A comparison of negative and positive streamers in mineral oil at large gaps *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34** 1525 – 1532
- [Mee1940] Meek M J 1940 A theory of Spark Discharge *Phys. Rev.* **57** 722 – 728
- [Mel2011] Melhem A 2011 Thèse « Oxydation par plasma électrolytique: influence des paramètres du procédé sur le comportement des microdécharges et conséquences sur les couches d'oxydes » *Institut National Polytechnique de Lorraine (IJL) Nancy France*
- [Mes1993] Messerschmit J and Kunhardt E 1993 *Proc. 9th Int. Pulsed Power Conf. (Albuquerque, NM, 21–23 June 1993)* p 56
- [Nak1997] Nakao Y, Nagasawa H, Yamaoka R, Itoh H, Sakai Y and Tagashira H 1997 Influence of molecular structure on the propagation of streamer discharge in dielectric liquids *Journal of electrostatics* **40, 42** 199 – 204
- [Nik1931] Nikuradse A 1931 *Z. Physik. Chemie* A155 59
- [Nik1934] Nikuradse A 1934 *Das flussige Dielektikum (Berlin: Verlag Julius Springer)*
- [Qia2006] Qian J, Joshi P, Schamiloglu E, Gaudet J, Woodworth R and Lehr J 2006 Analysis of polarity effects in the electrical breakdown of liquids *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39** 359 – 69

- [Rae1939] Raether H 1939 *Z. Phys.* **112** 91
- [Rai1991] Raizer Y P 1991 Gas discharge physics, *Springer*
- [Sar2006] Sarkisov G S, Zamoski N D and Woodworth J R 2006 Observation of electric field enhancement in a water streamer using kerr effect *J. Appl. Phys.* **99** 083304 – 6
- [Saz1979] Sazama J and Kenyon L III 1979 *Proc. 2nd IEEE Inter. Pulsed Power Conf.* (Lubbock, TX, 12 – 14 June 1979) p 187
- [Sch1999] Schmidt W, Volykhin K, Khrapak A and Illenberger E 1999 Structure and mobility of positive and negative ions in non-polar liquids *Journal of electrostatics* **47** 83 – 95
- [Shn2012] Shneider M N, Pekker M and Fridman A 2012 Theoretical study of the initial stage of sub-nanosecond pulsed breakdown in liquid dielectrics *IEEE Trans. Dielectr. Electrical Insulation* 19(5) 1579 – 1582
- [Star2011] Starikovskiy A, Yang Y, Cho Y I and Fridman A 2011 Non-equilibrium plasma in liquid water : dynamics of generation and quenching *Plasma Sources Sci. Technol.* **20** 024003 (7pp)
- [Tob2006] Tobazéon R et Denat A 2006 Conduction électrique dans les liquides *Techniques de l'ingénieurs d2430v2*
- [Tou2003] Thèse de Touya G 2003 *Université de Pau, France*
- [Tou2006] Touya G, Reess T, Pecastaing L, Gibert A and Domens P 2006 Development of subsonic electrical discharges in water and measurements of the associated pressure waves *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39** 5236 – 5244
- [Ush2007] Ushakov V Y, Klimkin V F and Korobeynikov 2007 Impulse Breakdown of liquids Power Systems, *Springer*
- [Woo2003] Woodworth J R, Lehr J, Miller P A, Aragon B, Elizondo-Decanini J, Fowler W, Maenchen J E, Sarkisov G S, Corley J, Hodge K, Drennan S, Guthrie D, Mowrer G, Navarro M, Johnson D L 2003 Optical diagnostics of 4-MV water switches in the 220 test facility *Pulsed Power Conference Digest of Technical Papers 14th IEEE International* **1** 167 – 170
- [Woo2004] Woodworth R *et al.* 2004 Optical and pressure diagnostics od 4-MV water switches in the Z-20 test facility *IEEE Trans. Plasma Sci.* **32** 1778
- [Yer1999] Yerokhin A L, Nie X, Leyland A, Matthews A and Dowey S J 1999 Plasma electrolysis for surface engineering *Surface and Coatings Technology* **122** 73 – 93

Chapitre II

Dispositifs et techniques expérimentaux

Chapitre II : Dispositifs et techniques expérimentaux

L'étude du comportement des décharges électriques dans l'heptane liquide en géométrie pointe-plan est réalisée au moyen des dispositifs et techniques expérimentaux présentés dans cette partie. Le dispositif principal consiste à appliquer une haute tension entre une électrode pointe et une contre-électrode plane (fig. II.1).

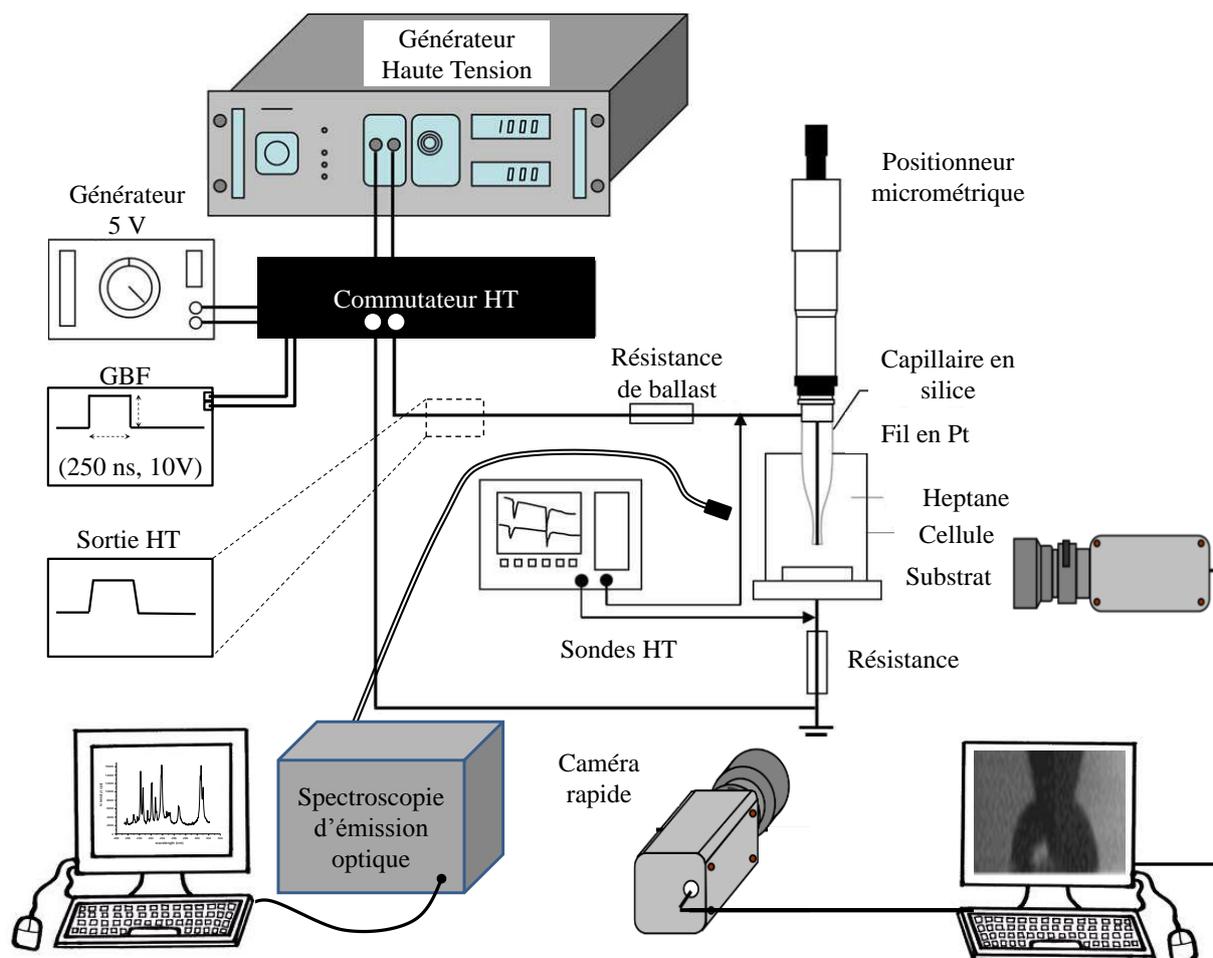


Figure II.1 : Dispositif expérimental.

Les deux électrodes sont immergées dans un liquide diélectrique (d'un volume de 10 cm^3 environ). Le liquide utilisé au cours de cette étude est l'heptane (C_7H_{16}). Le choix de l'heptane a été effectué pour plusieurs raisons. L'heptane est un liquide diélectrique ayant une résistivité de $10^{12} \Omega \cdot \text{m}$, lorsqu'il est pur, de nature non-polaire et riche en carbone. Ce dernier aspect ouvre des perspectives sur la synthèse de nanomatériaux carbonés. L'heptane peut être aussi utilisé comme solvant. Ainsi, moyennant l'addition d'autres composés, il est envisageable de changer la nature des nanoparticules synthétisées ainsi que leurs propriétés.

II.1 – Générateurs et mesures électriques

II.1.1 – Haute tension

La haute tension est délivrée par un générateur continu (TECHNIX, modèle SR15-R-1200) pouvant délivrer une tension maximale de 15 kV. Le générateur est pilotable à l'aide d'une source externe (de type générateur de basse fréquence (GBF) par exemple). Cette fonctionnalité permet au générateur de délivrer une impulsion haute tension au lieu d'une tension continue. Toutefois, le temps de réponse du générateur est important et la largeur minimale de l'impulsion ainsi obtenue est de l'ordre de 200 ns, ce qui est bien trop long par rapport aux temps caractéristiques des phénomènes que l'on souhaite étudier lors d'une décharge.

Dans le but de créer une impulsion de durée inférieure à la microseconde, nous avons utilisé un commutateur haute tension (HTS) externe qui est branché en série avec le générateur. Le commutateur est fabriqué par la société BEHLKE (HTS-301-03-GSM) et présente un temps de montée dépendant de la résistance de ballast. Sans résistance de ballast, le temps de montée vaut 20 ns. Mais ce temps caractéristique croît avec la résistance de ballast (fig. II.2).

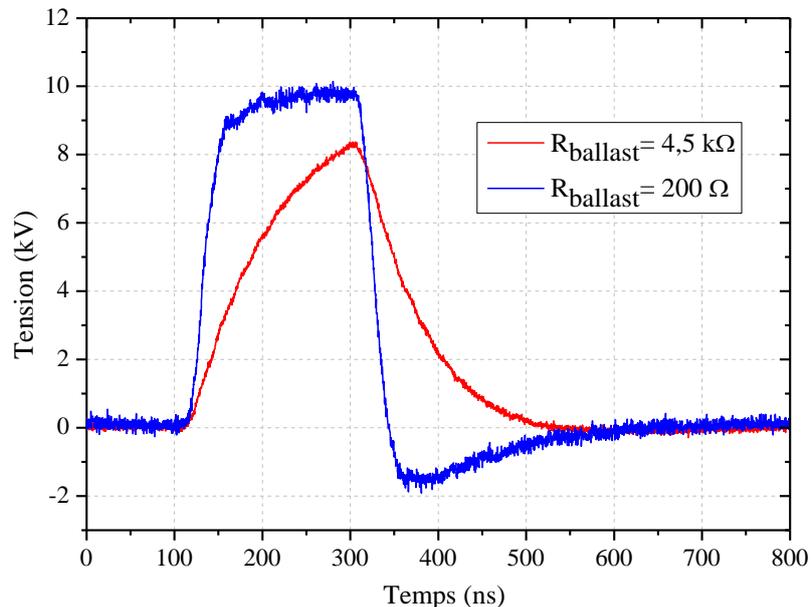


Figure II.2 : Pulse haute tension créé sur l'électrode pointe : effet de la résistance de ballast.

L'HTS est alimenté par alimentation stabilisée de 5 V et est piloté par une impulsion délivrée par un GBF. Cette dernière définit la fréquence et la durée de l'impulsion haute tension obtenues en sortie. Le GBF est de type Thurlby Thandar Instruments, 40 MHz Arbitrary Waveform generator TGA 1242. L'impulsion haute tension obtenue est appliquée sur l'électrode pointe.

Dans le cas où on cherche à étudier l'effet de l'énergie injectée (ou de la charge injectée), on choisit une valeur précise de la résistance de ballast et on vérifie sa valeur après chaque décharge, celle-ci pouvant évoluer rapidement sous l'effet répété des pulses haute tension. Les résistances de ballast ont des valeurs qui varient de quelques ohms à quelques kilo-ohms.

Dans le cas où on souhaite disposer de décharges reproductibles dans le temps, on travaille sans résistance de ballast. C'est ainsi que l'on a pu étudier optiquement le plasma avec la meilleure résolution temporelle possible (par ombroscopie et spectroscopie d'émission optique) et assurer la synchronisation entre l'iCCD et la décharge (voir plus loin).

II.1.2 – Mesures électriques

Les mesures électriques sont réalisées en utilisant des sondes haute tension. La première sonde est de type Agilent N2771A 15 kV. Elle a un facteur d'atténuation de 1000 et une bande passante de 50 MHz. La résistance et la capacité d'entrée sont de 1 G Ω et 6–20 pF, respectivement. Cette sonde a pour rôle de donner l'évolution de la tension au cours du temps. La seconde sonde est du type Agilent 10076A. Son facteur d'atténuation vaut 100 et sa bande passante est de 250 MHz. La résistance et la capacité d'entrée sont de 66,7 M Ω et 3 pF, respectivement. Le rôle de cette sonde est de mesurer la tension aux bornes d'une résistance de faible valeur placée entre l'électrode plane et la masse et de déterminer ainsi l'évolution du courant en fonction du temps.

Les caractéristiques électriques obtenues par les sondes sont visualisées et enregistrées sur un oscilloscope de type Agilent Technologies, infiniium 54832B DSO. La fréquence d'acquisition maximale de l'oscilloscope est de 4 GSa/s pour une bande passante de 1 GHz.

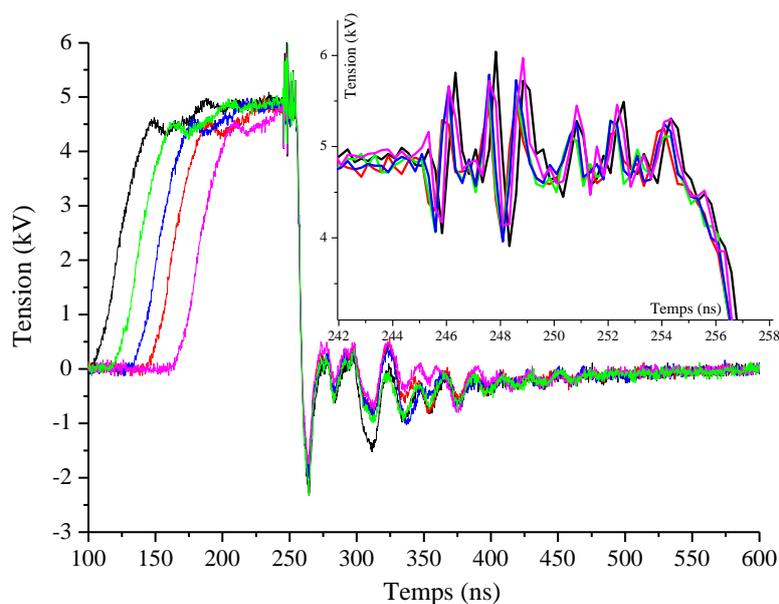


Figure II.3 : Tensions de claquage et de pré-claquage mesurées sur la pointe : reproductibilité des mesures.

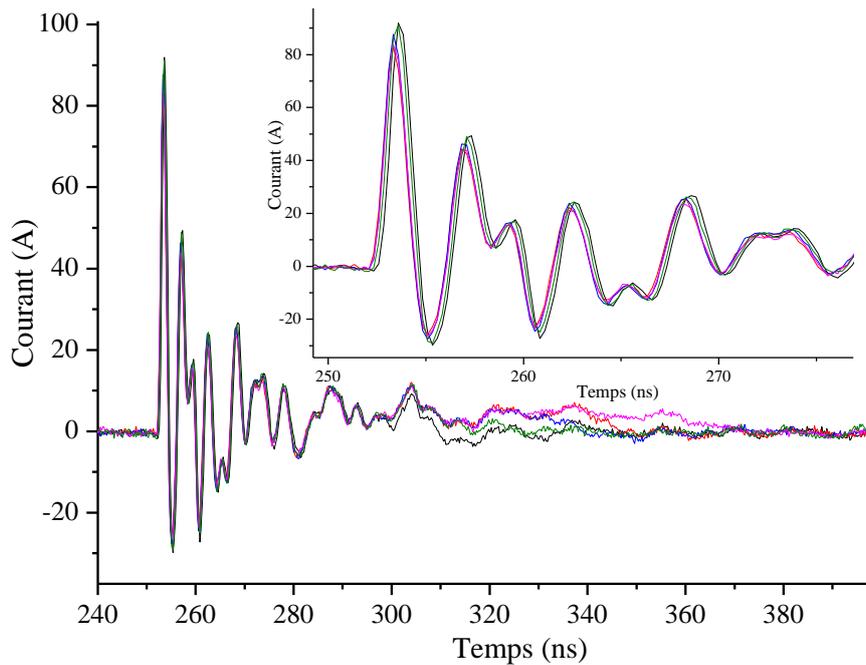


Figure II.4 : Courant de claquage mesuré sur l'électrode plane : reproductibilité des mesures.

II.1.3 – Sonde de pression

La pression de l'onde de choc est mesurée par un capteur piézoélectrique PVDF M60-1 fabriqué par MÜLLER Instruments. Le capteur est plongé directement dans le liquide et est éloigné de 2 mm de la zone de décharge pour éviter l'arc entre l'électrode pointe et le capteur (fig. II.5). Théoriquement, le capteur peut mesurer une pression relative entre -30 et 400 bars. En réalité, on mesure une tension qui sera convertie en charge puis en pression grâce à la sensibilité de la sonde qui vaut 0,43 pC/bar. Si on utilise la sonde perpendiculairement à l'onde de choc, on mesure la valeur de la pression due à l'onde incidente et à l'onde réfléchie et donc pour accéder à la vraie valeur de la pression, une division par 2 est nécessaire.

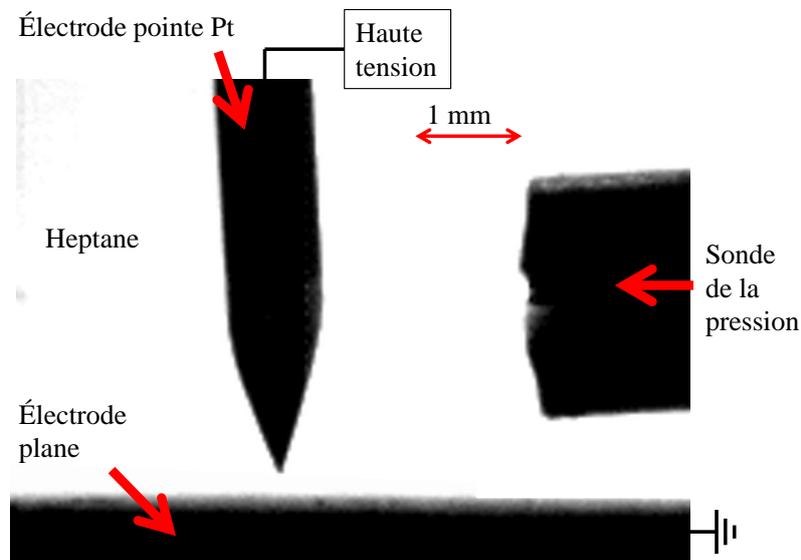


Figure II.5 : Electrode pointe, électrode plane et sonde de pression.

II.2 – Caractérisation optique

II.2.1 – Caméra rapide

La caméra rapide utilisée est de type Photron (FASTCAM SA5 modèle 1000K-M3). La vitesse d'acquisition maximale de 1 000 000 d'images par seconde (ips) pour une fenêtre de 64×16 pixels. La décharge a une durée de vie ~ 500 ns et donc travailler à cette vitesse n'apportera pas d'informations spécifiques. En revanche, après la décharge, une bulle se forme et oscille avec une dynamique qui peut parfaitement bien être étudiée avec cette caméra. Dans la partie relative à la dynamique de la bulle, la vitesse d'acquisition utilisée variera entre 300 000 et 525 000 ips suivant la taille de la bulle étudiée pour qu'elle soit détectée à tout moment par tous les pixels actifs de la camera.

Tableau II.1 : Quelques valeurs de la vitesse d'acquisition de la caméra rapide et de la taille de fenêtre correspondante [Photron].

Vitesse d'acquisition (ips)	Résolution maximale (pixels)	
	Horizontale	verticale
1 000 → 7 000	1 024	1 024
7 500	1 024	1 000
50 000	512	272
300 000	256	64
420 000	128	64
525 000	128	48
775 000	128	24
1 000 000	64	16

II.2.2 – Spectroscopie d'émission optique

La spectroscopie d'émission optique est indispensable pour caractériser le rayonnement émis par le plasma. Pour cela, on dispose d'un monochromateur Jobin-Yvon TRIAX 550 équipé de trois réseaux de diffraction 100, 1200 et 1800 traits mm^{-1} . La lumière émise par le plasma est collectée par une fibre optique multibrin et transportée jusqu'à l'entrée du monochromateur. La lumière diffractée par le réseau est collectée par un détecteur iCCD (intensified Charge Coupled Device) permettant l'analyse de signaux lumineux de faible intensité.

La synchronisation de l'iCCD avec le plasma nous permet de caractériser le plasma en fonction du temps. On utilise souvent un réseau 100 traits mm^{-1} pour étudier l'évolution globale du spectre (200 – 1000 nm) en fonction du temps. L'étude de la raie $\text{H}\alpha$ de

l'hydrogène est aussi réalisée en utilisant ce réseau en raison de l'importance de son élargissement qui ne peut être totalement couverte par les autres réseaux.

Pour les études des raies d'émissions atomiques et de certaines bandes moléculaires, on utilise les réseaux 1200 et 1800 traits mm^{-1} .

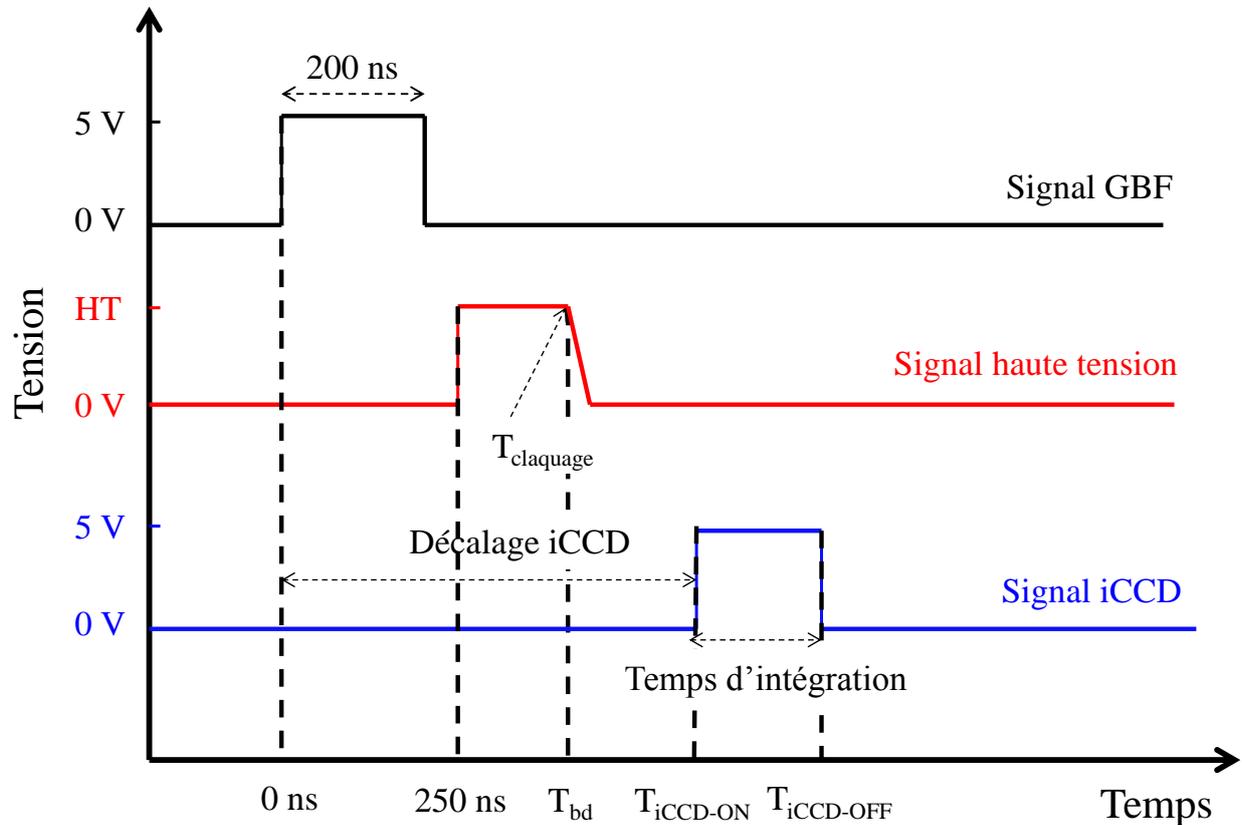


Figure II.6 : Signaux montrant la synchronisation entre le GBF, la HT et l'iCCD.

Les spectres d'émissions optiques sont souvent moyennés un certain nombre des fois (de 25 à 1000 fois) pour augmenter le rapport signal-sur-bruit.

La synchronisation des différents signaux est représentée d'une façon schématique figure II.6. Le GBF délivre une impulsion d'amplitude 5 V et de 200 ns (courbe noire) qui est reproduite à une fréquence de 3 Hz. Cette dernière déclenche le commutateur pour délivrer la haute tension (HT) sur l'électrode pointe. Le signal de la HT est décalée de 250 ns et ce décalage n'évolue pas dans le temps (courbe rouge).

L'évènement (la décharge) que l'on souhaite analyser est de nature aléatoire. En travaillant dans des conditions optimales, c'est-à-dire : i) résistance de ballast $R_{\text{ballast}} = 0$, ii) haute tension maximale $HT = 15 \text{ kV}$ et iii) distance interélectrodes moyenne $d \sim 100 \mu\text{m}$, on peut localiser a priori la décharge dans le temps à 50 ns près. A posteriori, à partir des enregistrements électriques, on pourra atteindre une précision d'une nanoseconde. Deux paramètres importants à préciser pour l'acquisition de l'émission lumineuse de la décharge

sont le décalage temporel de l'iCCD (qui définit le moment où la mesure débute) et le temps d'intégration du phénomène à étudier. Dans notre cas, le décalage iCCD et le temps d'intégration ont été respectivement ajusté entre 0 et 1200 ns et entre 25 et 400 ns suivant le phénomène qu'on cherche à l'étudier.

Lors de l'acquisition d'un spectre résolu dans le temps, le premier point où un signal apparaît se situe à ~ 350 ns. Ces 350 ns sont distribuées de la façon suivante : 250 ns (début de la HT) + 40 ns (décalage intrinsèque de l'iCCD) + ~ 60 ns (instant du claquage). En faisant une étude statistique sur le premier point temporel où le signal commence à apparaître, on remarque que ce point peut varier entre 325 et 375 ns dans les mêmes conditions de claquage.

II.2.3 – Ombroscopie

L'imagerie du plasma et de l'onde de choc associée a été réalisée au Laboratoire de Physique des Plasmas (*LPP, Paris*). Le montage optique de visualisation ombroscopique est présenté sur la figure II.7.

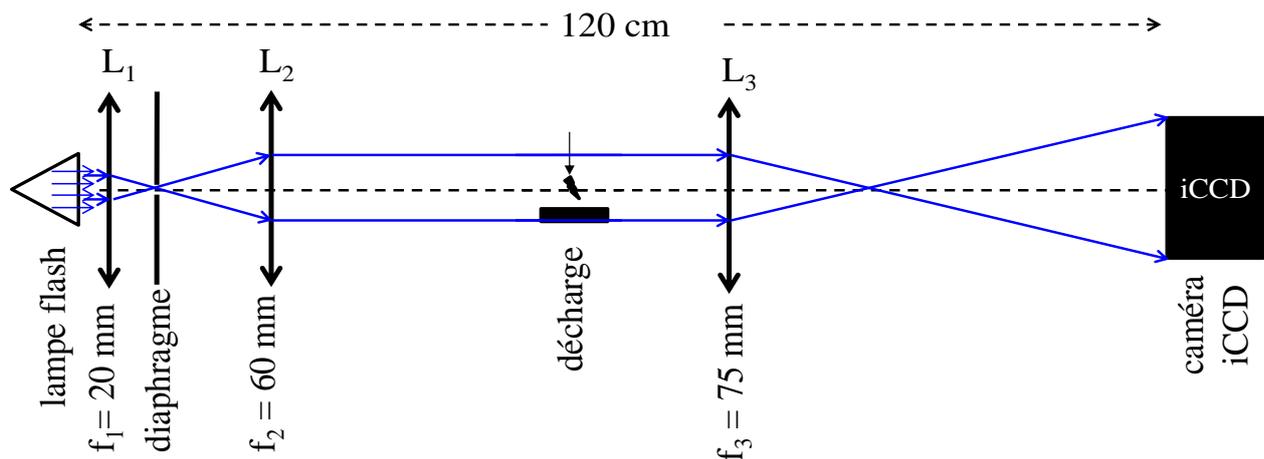


Figure II.7 : Montage optique pour la réalisation de l'ombroscopie. L_1 , L_2 et L_3 sont des lentilles convergentes de distances focales 20, 60 et 75 mm respectivement.

La source de la lumière est une lampe flash au xénon de puissance 10 W. Pour rendre le faisceau émis parallèle, deux lentilles convergentes sont utilisées de distances focales 20 mm et 60 mm, respectivement. En utilisant une lentille convergente de distance focale 75 mm, on réalise l'image de la décharge sur une caméra iCCD de type DH734 iStar Andor 1024×1024 pixels.

Le grandissement donné par le rapport entre les distances L_3 -iCCD et L_3 -décharge est de l'ordre de $\times 7$. Le chemin de synchronisation de signaux électriques est représenté d'une façon schématique sur la figure II.8.

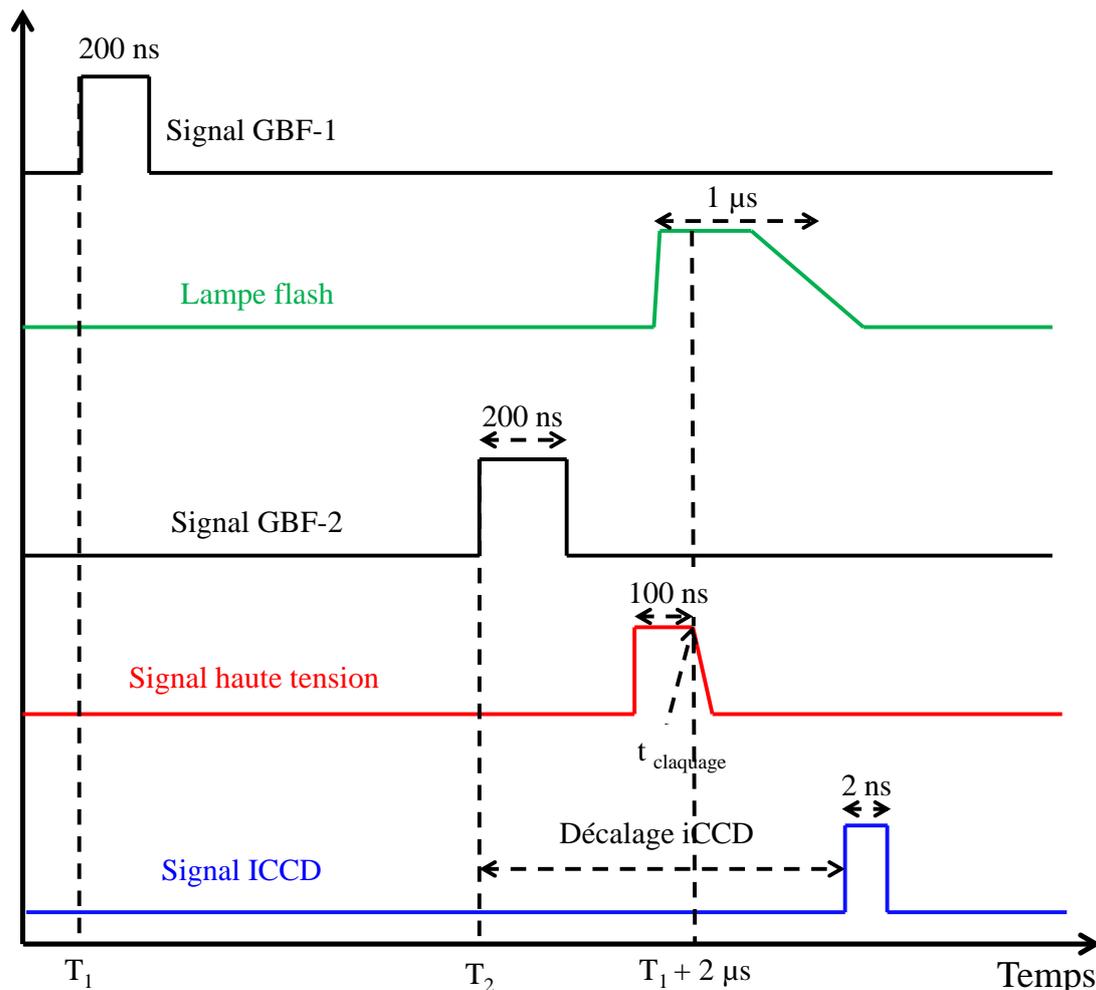


Figure II.8 : Signaux montrant la synchronisation entre la lampe flash, la décharge et l'iCCD.

Pour faciliter les mesures, le système est synchronisé en utilisant deux signaux de GBF. Le premier signal (signal GBF-1) est utilisé pour déclencher la lampe flash qui atteint son maximum d'émission après $2 \mu\text{s}$ de son déclenchement [Cec2009]. Le second signal (signal GBF-2) est utilisé pour déclencher à la fois le commutateur HT et la camera iCCD (cas identique à la synchronisation du spectromètre optique).

Le signal de haute tension (et donc la décharge) et celui de l'iCCD ont toujours été déclenchés au même instant (à un jitter près pour la décharge). L'étude des phénomènes, tels que l'évolution du plasma et de l'onde de choc dans le temps, est réalisée en décalant la lampe flash et l'iCCD de la même durée. Par ailleurs, T_2 (signal GBF-2 de déclenchement) est fixé pendant l'étude et, en utilisant le logiciel de l'iCCD, nous décalons la fenêtre d'acquisition pour la placer à l'instant choisi. T_1 (signal GBF-1 de déclenchement de la lampe) est ensuite décalé de la même durée.

La période d'acquisition de l'iCCD est fixée à sa valeur minimale : 2 ns.

II.3 – Caractérisation des matériaux

Nous disposons de deux microscopes électroniques à balayage (MEB) :

- Un MEB Quanta 600 FEG de marque FEI, capable de fonctionner sous une tension comprise entre 0,2 et 30 kV. Il est équipé de détecteurs de type SE, BSE et STEM. En plus de l'imagerie classique, ce MEB est souvent utilisé pour faire des cartographies de compositions chimiques des surfaces (EDX).
- Un MEB XL30 S-FEG de marque FEI, capable de fonctionner sous une tension comprise entre 0,2 et 30 kV. Il est équipé de détecteurs de type SE, BSE et TLD. En plus de l'imagerie classique, ce MEB est souvent utilisé pour faire de l'imagerie en Ultra-Haute Résolution (UHR).

Pour des analyses chimiques fines de l'extrême surface, nous avons utilisé un dispositif NanoSIMS installé au Centre de Recherche Public Gabriel Lippmann (CRPGL, Luxembourg). Le NanoSIMS50 développé par Cameca auquel nous avons eu accès est capable de pulvériser la surface et d'analyser les éléments chimiques avec une résolution latérale de 50 nm et sur une profondeur de 10 nm. Les résultats de Nano-SIMS présentés ultérieurement sont acquis dans une fenêtre de 256×256 pixels avec un temps d'acquisition de 40 ms par pixel.

La morphologie de la surface a été analysée par un microscope à force atomique (AFM) de type Molecular Imaging picoSPM en mode contact. La possibilité de coupler le Nano-SIMS avec l'AFM permet d'obtenir des informations topologiques et chimiques d'une même zone d'analyse. Pour plus de détails, on se référera aux références [Kre2007] et [Kre2008].

Les études de caractérisation structurales et morphologiques ont été menées à l'aide de deux microscopes électroniques à transmission (MET).

- Un MET Philips CM200 opérant à 200 kV (résolution par point : 0,27 nm, résolution en lignes : 0,14 nm). Il est équipé de deux caméras CCD (rapide et HR) et d'un spectromètre de dispersion d'énergies des photons-X (EDX).
- Un Jeol ARM 200F cold FEG (TEM/STEM) corrigé en sonde. Ce MET permet de réaliser des images en haute résolution dans les 2 modes TEM et STEM. La résolution en TEM point par point est 0,19 nm et en ligne de 0,10 nm. La résolution en STEM est de 0,08 nm à 200 kV. Le module STEM est équipé d'un détecteur HAADF (High Angle Annular Dark Field) sensible au contraste chimique et d'un détecteur ABF (Annular Bright Field), sensible aux éléments légers. Il est aussi équipé par deux spectromètres de type EDX et EELS (pertes d'énergie des électrons transmis) et d'un filtre en énergie permettant de réaliser de l'imagerie filtrée en énergie (EFTEM).

II.4 – Elaboration des matériaux

II.4.1 – Dépôt des couches minces

Une partie de l'étude est consacrée à l'interaction du plasma avec des matériaux en couches minces. Pour cela, on dispose d'une enceinte de pulvérisation magnétron pour réaliser des couches minces métalliques d'une épaisseur variable entre 100 et 1000 nm. Du fait de la présence de trois cibles (fig. II.9), il est possible de déposer des structures multicouches ou des alliages.

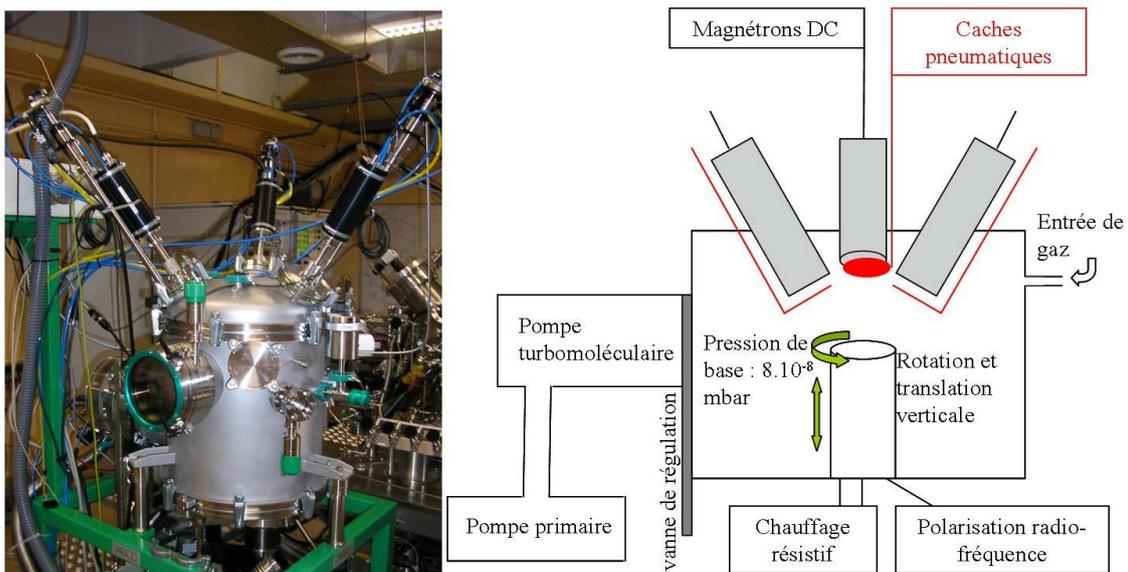


Figure II.9 : Réacteur de pulvérisation magnétron multi-cibles.

A partir d'un wafer de silicium orienté (100), on prépare un échantillon d'une surface de 5×5 mm² et d'une épaisseur de 500 μm . Ce substrat est installé dans l'enceinte de dépôt. Lorsque la pression est de l'ordre de 10^{-6} mbar, on introduit de l'argon (90 %) et de l'hydrogène (10 %) pour atteindre une pression de $7,5 \times 10^{-3}$ mbar. Avec une puissance de 80 W appliquée sur la cible, on est capable de former en 10 minutes une couche métallique d'environ 300 nm.

Les cibles utilisées sont en aluminium, cuivre ou fer et de puretés respectives 99 %, 99,95 % et 99,5 %. Pour avoir un dépôt homogène, le porte-substrat est animé d'un mouvement de rotation à 26 tours / minute.

Dans les études réalisées, l'épaisseur de la couche est fixée à 300 nm dans le cas d'une monocouche, à 2×150 nm dans le cas d'une bicouche, à 3×100 nm dans le cas d'une tricouche, etc.

Les couches obtenues ont une structure de nature colonnaire. La taille de grains (t_g) dépend de la nature de couche et respecte l'ordre suivant : $t_g(\text{Cu}) > t_g(\text{Al}) > t_g(\text{Fe})$. On présente figure II.10 une vue de la surface, de la section et de l'interface Si-couche des éléments déposés.

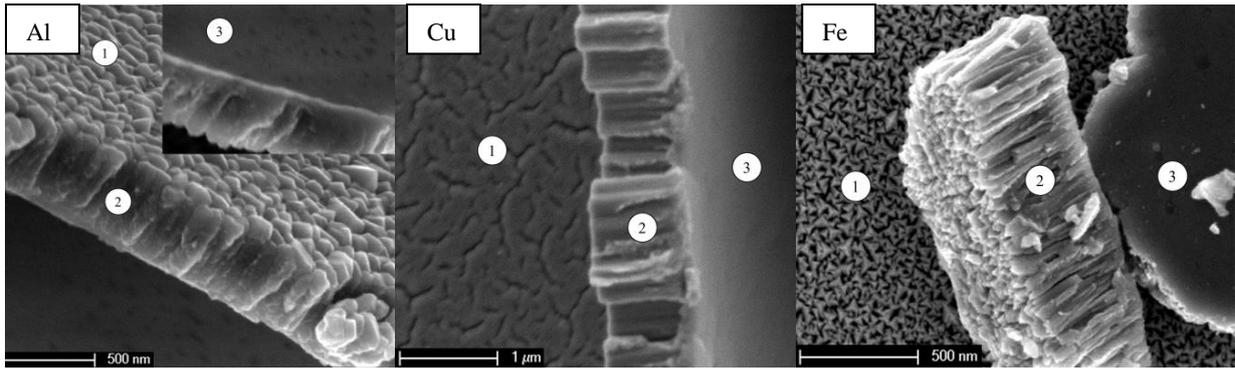


Figure II.10 : Image MEB de couches Al, Cu et Fe obtenues par PVD sur Si. 1) vue de la surface. 2) vue de la section. 3) interface couche-Si.

II.4.2 – Croissance de nanotubes de carbones (NTCs)

Une partie de notre étude sera consacrée à l'interaction du plasma avec des matériaux nanostructurés. Dans un premier temps, nous avons étudié l'interaction du plasma avec une surface couverte par un tapis de nanotubes de carbone (NTCs). Les NTCs ont été préparés par CVD classique en utilisant le fer comme catalyseur. Une couche de 30 nm de Fe sur Si est déposée par PVD. Ensuite, l'échantillon est introduit dans un four en présence d'Ar et d'H₂ à une pression voisine de 1 mbar. Une fois la température de 750 °C atteinte, on introduit de l'acétylène pendant 15 minutes (fig. II.11). Les gaz sont mélangés suivant les proportions suivantes :

Ar → 500 sccm (81 %) H₂ → 100 sccm (16 %) C₂H₂ → 18 sccm (3 %)

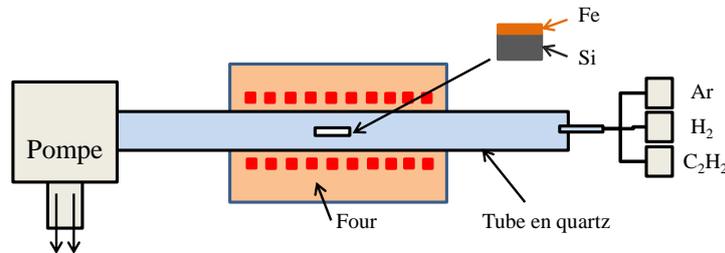


Figure II.11 : Réacteur pour la croissance de NTCs en utilisant le fer comme catalyseur.

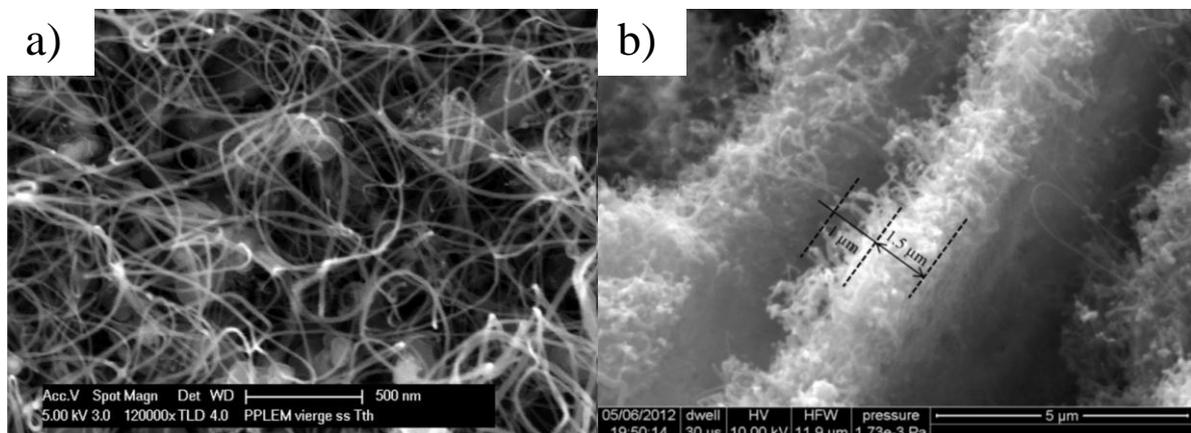


Figure II.12 : Images MEB a) de la surface et b) de la section du tapis de NTCs synthétisé sur Si par CVD en utilisant le fer comme catalyseur.

Un exemple de NTCs, observés en surface et en section transverse par microscopie électronique à balayage, est présenté figure II.12. Le tapis de NTCs est composé, à partir de la surface de Si, d'une sous couche dense ($\sim 1,5 \mu\text{m}$) surmontée d'une couche plus épaisse de $\sim 1 \mu\text{m}$, le tout formant un tapis de NTCs. Les NTCs ont des longueurs qui font $\sim 10 \mu\text{m}$ et un diamètre qui varie entre 10 et 50 nm. Ils sont aussi de nature multi-parois (fig. II.13).

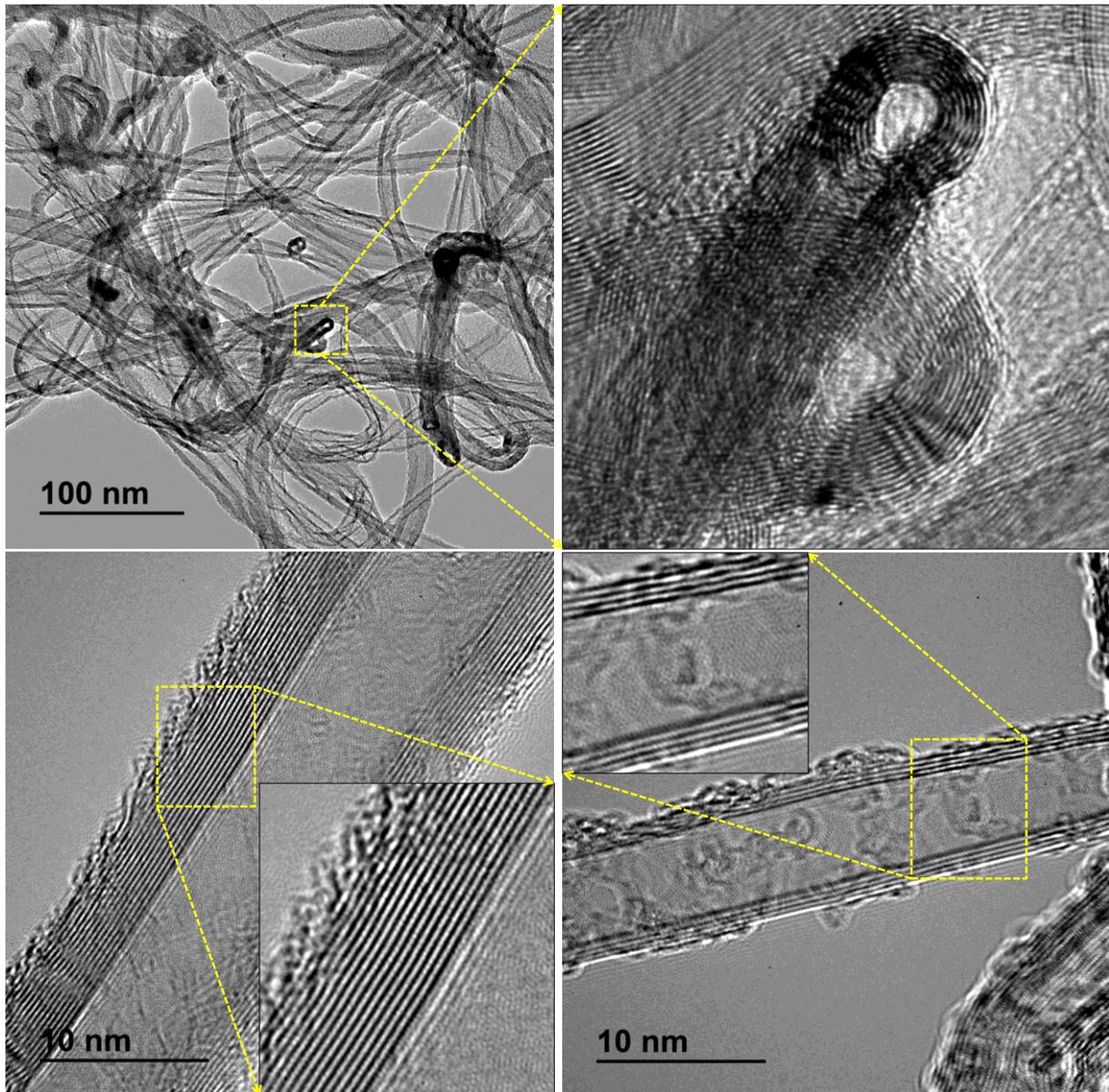


Figure II.13 : Images MET de NTCs synthétisés sur Si par CVD en utilisant le fer comme catalyseur.

II.5 – Electrodes

II.5.1 – Electrodes pointes

Dans la partie qui concerne l'étude de l'interaction du plasma avec la surface, on utilise un fil de platine de diamètre $50 \mu\text{m}$ enrobé par un capillaire en verre. Le but est d'avoir une surface

parfaitement définie, à savoir celle d'un disque. En effet, le fil coulé dans le verre est poli pour obtenir une section connue et mesurable. En utilisant une telle électrode, on évite également l'initiation de la décharge sur les bords où le champ électrique peut être intense.

Le deuxième type d'électrode utilisé est une pointe métallique de platine de diamètre 1 mm qui est polie pour avoir un rayon de courbure d'environ 150 μm .

Les électrodes en platine sont fournies par la société GoodFellow (référence LS383506 et LS363483/1) et ont une pureté de 99 %.

II.5.2 – Electrode plane

L'électrode plane, quant à elle, est toujours reliée à la masse. C'est le matériau qu'on souhaite étudier. Dans cette thèse, trois types d'électrodes ont été étudiés : des matériaux massifs, des matériaux en couches minces sur silicium et des matériaux nano-structurés.

Les matériaux massifs qui ont été étudiés sont l'aluminium (Al), le cuivre (Cu), le fer (Fe) et le silicium (Si). Les matériaux en couches minces sont des couches de 300 nm d'Al, de Cu ou de Fe déposées sur Si ainsi que des multicouches de type Al/Cu/Si, Fe/Cu/Si,..., etc. Les matériaux nano-structurés sont essentiellement des NTCs synthétisés sur Si en utilisant le fer comme catalyseur.

II.6 – Protocole expérimental

L'effet de la pollution du liquide lors de l'étude n'est pas pris en compte. Deux cas sont à préciser :

- i) lors de l'étude de l'interaction de la décharge avec la surface, le nombre maximal de décharges est fixé à 30 avant qu'on change le liquide et les électrodes et qu'une nouvelle série soit réalisée.
- ii) lors du diagnostic du plasma par spectroscopie d'émission optique, le liquide n'est pas changé durant une acquisition. Le plus grand nombre d'acquisitions est atteint avec l'étude d'un événement moyenné 1000 fois. L'étude de la dynamique des bulles est aussi réalisée sur quelques dizaines de décharges avant de changer le liquide.

En ce qui concerne l'étude de la synthèse de nanoparticules, le protocole est le suivant : un échantillon de silicium provenant d'un wafer de Si (100) est nettoyé à l'alcool puis rincé à l'heptane avant d'être immergé dans le liquide.

Après le remplissage de l'enceinte par le liquide, les électrodes sont immergées dans le liquide. La distance entre les électrodes (où la décharge a lieu) et le substrat est relativement

grande – ~3 cm – (fig. II.14) et aucune interaction n’a lieu entre la décharge et le substrat. Son seul rôle se résume à la collection de nanoparticules.

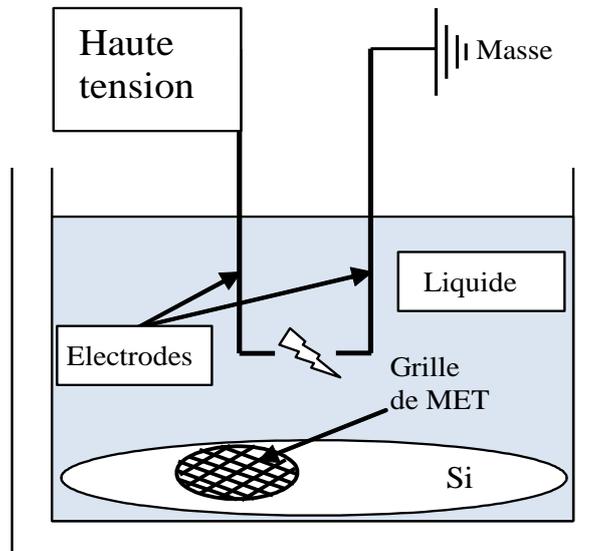


Figure II.14 : Dispositif expérimental pour la synthèse de nanoparticules.

Après le développement d’un certain nombre de décharges, on laisse le liquide s’évaporer naturellement et on récupère le substrat de silicium contenant les nanoparticules synthétisées lors de la décharge et déposées sur la surface. Pour les observations par MET, deux protocoles ont été principalement utilisés : i) les grilles sont directement déposées sur le silicium placé au fond du liquide et sont récupérées et analysées après évaporation du liquide ; ii) les grilles sont frottées légèrement sur la surface du substrat de silicium pour collecter mécaniquement un échantillon de nanoparticules.

En ce qui concerne l’étude des impacts sur la surface, l’échantillon est enlevé du liquide et observé par MEB, au plus tard 24 h après leur synthèse. En revanche, les autres analyses telles que MET, AFM et nano-SIMS sont effectuées après une période pouvant aller d’une semaine à un mois, selon la disponibilité des appareils.

II.7 – Références

[Cec2009] Ceccato P 2009 Thèse “Filamentary plasma discharge inside water : initiation and propagation of a plasma in a dense medium” *LPP-France*.

[Kre2008] Krein A, Udelhoven T, Audinot J -N, Hissler , C. Guignard, Pfister L, Migeon H -N, Hoffmann L 2008 *Water Air Soil Pollut. Focus* **8** 495 – 503

[Kre2007] Krein A, Audinot J -N, Migeon H -N, Hoffmann L 2007 *Environ. Sci. Pollut. Res.* **14** 3 – 4.

[Photron] http://www.photron.com/datasheet/FASTCAM_SA5.pdf

Chapitre III

Etude de la dynamique d'une bulle créée par une décharge électrique dans l'heptane

Chapitre III : Etude de la dynamique d'une bulle créée par une décharge électrique dans l'heptane

Une décharge électrique dans un liquide conduit à la formation d'un microplasma entre les électrodes. La durée de vie et la température du plasma sont de quelques centaines de nanosecondes et de quelques milliers de kelvins, respectivement. L'inhomogénéité du plasma crée une inhomogénéité dans la distribution spatiale de la température et de la pression au niveau du gap.

La haute température conduit à un chauffage local puis à une vaporisation du liquide qui, d'un point de vue thermodynamique, entraîne une variation dynamique de la température et de la pression. La variation dynamique de la pression (et de la température) donne naissance à un mouvement dynamique de la poche de gaz créée dans le volume du liquide.

Les décharges électriques dans les liquides ressemblent aux processus d'explosions sous-marines dont la physique de base a beaucoup été étudiée par Kirkwood et Bethe [Kir1942] et par Cole [Col1965]. L'analyse des explosions sous-marines fait appel aux propriétés des ondes acoustiques et des ondes de choc.

Ce chapitre a pour but d'étudier la dynamique de bulle obtenue lors d'une décharge dans un liquide. A travers cette étude, nous déterminerons quelques propriétés telles que la pression du plasma à $t \sim 0$ et la vitesse de l'interface à $t \sim 0$.

III.1 – Mécanismes de formation d'une bulle

Le plasma est communément considéré comme un gaz ionisé globalement neutre. Par conséquent, on pourrait d'abord supposer qu'un plasma créé dans un liquide n'est pas un état particulier du liquide et que, si l'ordre de changement de phase est respecté, il faut que le système passe par une phase gazeuse avant d'atteindre la phase plasma. Dans le chapitre I, nous avons vu plusieurs théories expliquant le phénomène de claquage dans un liquide. Dans l'eau, pour des temps de montée de la tension appliquée relativement courts (sub-nanoseconde), une transition directe du liquide vers le plasma est observée [Sta2011]. Lorsque le temps de montée devient important (sub-microseconde), une transition de phase liquide-gaz a été observée avant la formation de la phase plasma [Les1994].

Quel que soit le mécanisme de claquage d'un liquide considéré (formation ou non d'une phase gazeuse avant le plasma), la décharge conduit à la formation d'une poche gazeuse. Par

la suite, nous étudierons expérimentalement et théoriquement la formation ainsi que la dynamique d'une bulle de gaz créée après le claquage électrique de l'heptane liquide.

La transition de l'état liquide à l'état gazeux d'un corps pur est le phénomène thermodynamique d'évaporation. Le passage d'un état initial liquide à un état final gazeux peut avoir lieu suivant une infinité de chemins thermodynamiques réversibles, mais comme dans la plupart de problèmes de changement de phase (liquide-gaz), on trouve principalement deux chemins : l'ébullition et la cavitation. Les grandeurs thermodynamiques de ces deux chemins mènent à un état d'équilibre où les deux phases peuvent coexister.

Le phénomène d'ébullition est un processus qui s'établit à pression constante tandis que le phénomène de cavitation s'établit à température constante (fig. III.1).

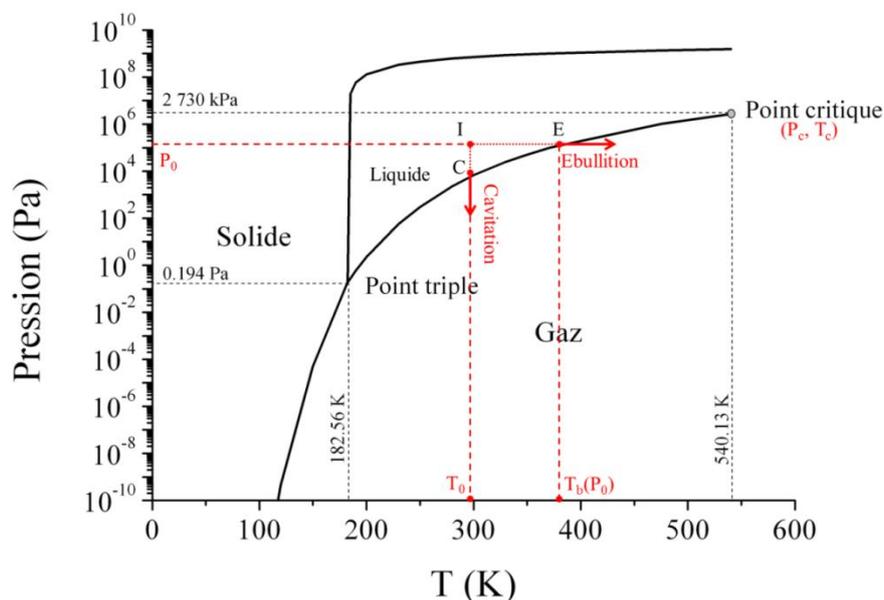


Figure III.1 : Diagramme de phase (P, T) de l'heptane.

L'analyse spectrale de l'intensité lumineuse émise pendant la propagation d'un plasma montre une émission importante du rayonnement qui évolue au cours de la durée du plasma. Donc, le principal mécanisme de formation de bulles est l'évaporation induite par un chauffage par effet Joule. En effet, le claquage d'un milieu liquide est souvent précédé par une phase de préclaquage traduite par une injection de charges, voire par la circulation d'un faible courant électrique dans le gap interélectrodes lorsque qu'il est suffisamment faible. Les charges injectées permettent d'augmenter la température par effet Joule et le rayonnement émis assure l'évaporation du liquide. Cela conduit à former ainsi des micro- voire nano-cavités gazeuses qui vont contribuer par la suite à l'initiation et à la propagation du canal du plasma (streamer). D'autre part, la température du plasma (quelques milliers de Kelvins) est suffisante pour chauffer le liquide et former une bulle de gaz d'une taille initiale comparable à celle du plasma au démarrage.

III.2 – Dynamique d’une bulle dans un liquide : modèle de Rayleigh

La dynamique d’une bulle de gaz dans un liquide a été fortement étudiée depuis les premiers travaux de Lord Rayleigh en 1917 [Ray1917]. Il s’agissait alors de décrire les oscillations de pression subies par une bulle de gaz générée dans un liquide, ce qui a conduit à la proposition du modèle éponyme. Si depuis cette date, le modèle de Rayleigh n’a jamais cessé d’être amélioré, mais c’est surtout pendant la période de la guerre froide que les études sur la dynamique des bulles se sont intensifiées, en raison de la place essentielle qu’a pris la guerre sous-marine durant cette période. En effet, l’explosion d’un missile sous-marin entraîne la vaporisation d’une quantité d’eau importante et la formation d’une gigantesque bulle de vapeur qui implose ensuite à la surface du navire. Le principal objectif de ces études était de remonter à l’évolution de la pression à la surface des matériaux et dans le liquide.

Le diagramme de la figure III.2 présente différents modèles qui ont été développés depuis le modèle de Rayleigh. Nous avons reporté dans ce diagramme les modèles qui ont contribué de façon significative à la compréhension des phénomènes physiques mis en jeu dans la dynamique d’une bulle dans un liquide.

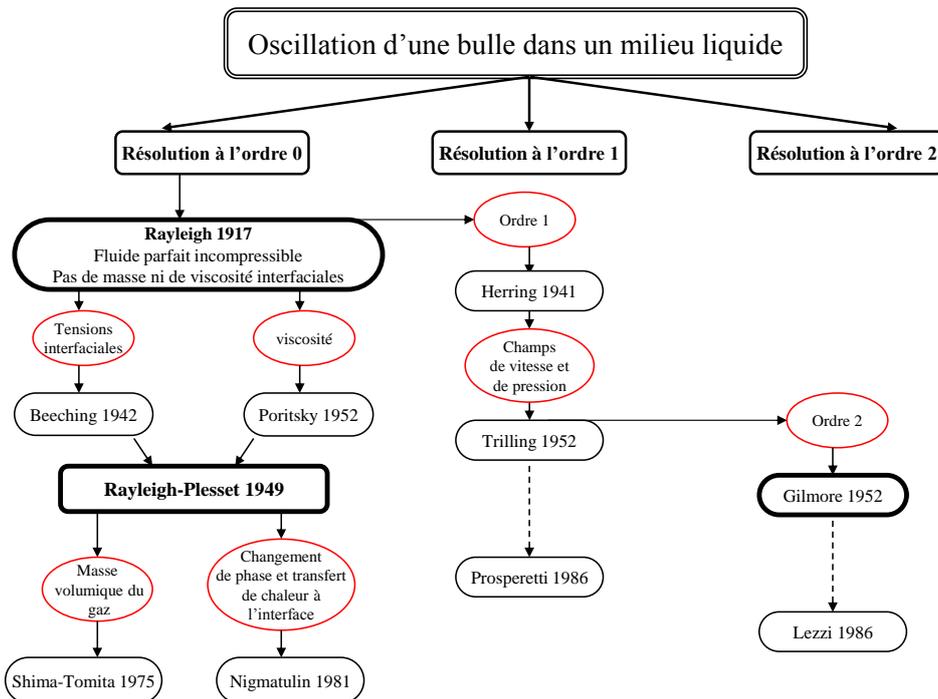


Figure III.2 : Quelques modèles traitant la dynamique d’une bulle dans un liquide.

Le traitement thermodynamique du problème posé est basé sur les propriétés acoustiques du milieu liquide. Les grandeurs physiques telles que la vitesse du son, l’enthalpie, la pression, etc. peuvent être développées en puissance du nombre de Mach M (rapport entre la vitesse de fluide u et la vitesse du son C).

Pour un liquide compressible décrit par une équation d'état du type Tait, Brujan [Bru1999] a établi un développement limité à l'ordre 1 des propriétés thermodynamiques principales du fluide :

$$h = \frac{P - P_0}{\rho_0} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{P - P_0}{\rho_0 C_0^2} + \dots \right) \quad (1)$$

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{\rho_0} \left(1 - \frac{P - P_0}{\rho_0 C_0^2} + \dots \right) \quad (1a)$$

$$C = C_0 \left(1 + \frac{n-1}{2n} \times \frac{P - P_0}{P_0 + B} + \dots \right) \quad (1b)$$

Herring [Her1941] a reformulé le problème en réécrivant les équations au premier ordre en puissance de M . Gilmore [Gil1952] a résolu quant à lui le problème à l'ordre 2.

Dans notre cas, les valeurs intéressantes de la vitesse u sont celles de l'interface gaz-liquide $u(r=R(t))$.

Le modèle de Rayleigh est un modèle analytique qui décrit l'implosion d'une cavité sphérique vide dans un liquide (*i.e.* résolution à l'ordre 0). Bien que ce modèle possède des imperfections, il contient l'essentiel de la dynamique et reste le modèle de référence de tous les autres modèles qui ont été développés par la suite.

III.2.1 – Modèles de Rayleigh et de Rayleigh–Plesset

En géométrie sphérique, l'équation de continuité pour un liquide incompressible impose que la divergence de la vitesse soit nulle, ce qui conduit à la relation suivante :

$$ur^2 - UR^2 = 0 \quad (2)$$

où R représente le rayon de la bulle, U la vitesse du liquide à l'interface ($r=R$) et u la vitesse radiale du liquide à la distance $r > R$ (fig. III.3)

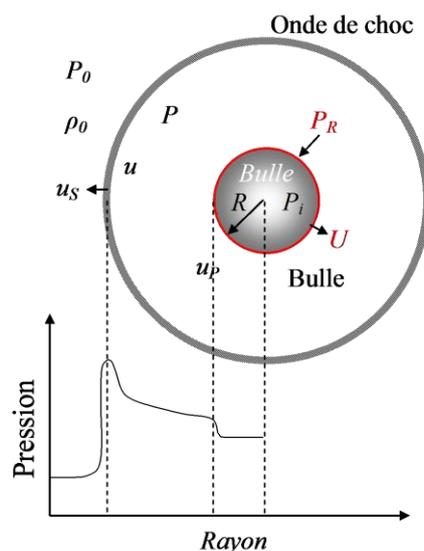


Figure III.3 : Bulle sphérique dans un liquide et leurs grandeurs associées.

L'équation de conservation de la quantité de mouvement radiale s'écrit pour un liquide incompressible :

$$\rho_0(\partial_t u + u\partial_r u) = -\partial_r P \quad (3)$$

En utilisant les deux équations précédentes, et en éliminant u , nous obtenons :

$$\frac{R}{r^2}(2UR\dot{R} + R\dot{U}) - \frac{2}{r^5}R^4U^2 = -\frac{1}{\rho_0}\partial_r P \quad (4)$$

\dot{R} et \dot{U} sont les dérivées premières de R et de U par rapport au temps. Si on considère une bulle vide, la conservation de la masse à travers l'interface impose que $U(R) = \dot{R}$. L'intégration de la relation précédente (éq. 4) entre $r = R$ (pression = P) et $r \rightarrow \infty$ (pression = P_0), nous obtenons :

$$R\ddot{R} + \frac{3}{2}\dot{R}^2 = (P - P_0)/\rho_0 \quad (5)$$

P représente la pression du liquide à l'interface. Or, pour une bulle, la conservation de la quantité de mouvement normale à l'interface impose $P = 0$.

L'équation de mouvement de l'interface s'écrit simplement :

$$R\ddot{R} + \frac{3}{2}\dot{R}^2 = -P_0/\rho_0 \quad (6)$$

Cette équation a été déterminée par Rayleigh (1917) et est connue comme l'équation éponyme. La dynamique correspondante est appelée dynamique de Rayleigh.

D'autres modèles ont été successivement développés afin de tenir compte de la physique présente dans le milieu. Le modèle de Beeching [Bee1942] traite l'effet de la tension de surface du liquide σ , et le modèle de Poritsky [Por1952] traite l'effet de la viscosité du liquide μ . En plus de supposer que la bulle est remplie de gaz, Plesset [Ple1949] a introduit l'effet de la viscosité et de la tension de surface dans son célèbre 'modèle de Rayleigh-Plesset'.

Dans ce cas, l'équation de mouvement de l'interface, dite équation de Rayleigh-Plesset, s'écrit :

$$R\ddot{R} + \frac{3}{2}\dot{R}^2 = \frac{1}{\rho_0}[P_{gaz}(R, t) - 4\mu\frac{\dot{R}}{R} - 2\frac{\sigma}{R} - P_0] \quad (7)$$

$P_{gaz}(R, t)$ représente la pression du gaz à l'intérieur de la bulle. Nous supposons également que le gaz suit une loi d'état en γ , où $\gamma = C_p/C_v$. Nous reviendrons ultérieurement sur cet aspect.

Dans ce modèle, ρ_0 représente la masse volumique du liquide qui reste constante. En d'autres termes, le modèle de Rayleigh-Plesset traite le liquide comme un fluide incompressible.

III.2.2 – Modèle de Gilmore

La propagation d'une onde acoustique joue un rôle important sur la dissipation de l'énergie et donc sur l'évolution des grandeurs physiques (pression, vitesse, etc.) dans le milieu. D'où le besoin d'un autre modèle tenant compte des propriétés thermodynamiques du liquide. Le modèle de Gilmore [Gil1952] considère que le liquide est un fluide compressible et donc une équation de mouvement équivalente à celles des modèles de Rayleigh et de Rayleigh-Plesset a été déterminée.

L'introduction dans le modèle de Gilmore des propriétés thermodynamiques du liquide est faite à travers l'enthalpie H^l et la vitesse du son C dans le liquide. Ces grandeurs sont définies de la façon suivante :

$$H = h - h_0 = \int_{P_0}^P \frac{1 - \alpha_{P,T} T}{\rho_{P,T}} dP \quad (8)$$

$$\frac{1}{C^2} = \left(\frac{dP}{d\rho} \right)_T - \frac{\alpha_{P,T}^2 T}{C_p(P,T)} \quad (9)$$

$\alpha_{P,T}$ est le coefficient d'expansion thermique.

L'équation qui décrit l'évolution du rayon de la bulle en fonction du temps est la suivante :

$$R \ddot{R} \left(1 - \frac{\dot{R}}{C} \right) + \frac{3}{2} \dot{R}^2 \left(1 - \frac{\dot{R}}{3C} \right) = \left(1 + \frac{\dot{R}}{C} \right) H + \left(1 - \frac{\dot{R}}{C} \right) r \frac{\dot{H}}{C} \quad (10)$$

Ou encore :

$$\ddot{R} = \left[-\frac{3}{2} \left(1 - \frac{\dot{R}}{3C} \right) \dot{R}^2 + \left(1 + \frac{\dot{R}}{C} \right) H + \frac{R}{C} \left(1 - \frac{\dot{R}}{C} \right) \frac{dH}{dR} \right] \times \left[R \left(1 - \frac{\dot{R}}{C} \right) \right]^{-1} \quad (11)$$

Dans le cas où le liquide a une viscosité dynamique μ et une tension de surface σ , la pression P à l'interface du côté liquide n'est pas égale à la pression P_i à l'intérieur de la bulle exercée par le gaz mais les deux quantités sont liées par l'expression suivante :

$$P_R = P_i - 2 \frac{\sigma}{R} + 2\mu \left(\frac{\partial u}{\partial r} \right)_{r=R} - \frac{2}{3} \mu (\nabla \cdot \vec{u}) \quad (12)$$

On peut écrire l'équation (12) sous la forme suivante :

$$P_R = P_i - 2 \frac{\sigma}{R} - 4\mu \frac{\dot{R}}{R} - \frac{4\mu}{3C^2} \dot{R} \frac{dH}{dR} \quad (13)$$

¹ H est la différence entre h l'enthalpie du liquide à la pression P et h_0 l'enthalpie du liquide à la pression P_0 .

Le dernier terme du membre à droite est négligeable si la viscosité ou la compressibilité du liquide sont négligeables. L'équation (13) devient alors :

$$P_R = P_i - 2\frac{\sigma}{R} - 4\mu\frac{\dot{R}}{R} \quad (14)$$

Nous retrouvons ici l'équation de Young-Laplace pour la tension de surface.

Le but maintenant est de résoudre les équations de Rayleigh-Plesset et de Gilmore dans le cas d'une bulle dans l'heptane. Pour cela, il est nécessaire de connaître les valeurs des différentes propriétés thermodynamiques et acoustiques du milieu.

III.3 – Données thermodynamiques et acoustiques

III.3.1 – Données thermodynamiques de l'heptane

Les propriétés physiques de la phase liquide dépendent de la pression [Mur1985, Sun1991, Ram2006, Dzi2003]. Souvent, la masse volumique et la pression d'un liquide sont liées par l'équation d'état de Tait. Dans le cas présent, on collecte les différentes valeurs expérimentales disponibles dans la littérature et on les interpole par une équation de Tait non linéaire de la forme suivante [Sun1991] :

$$P - P_0 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^n A_{ij} (\rho - \rho_0)^i T^j \quad (15)$$

$$\rho = \frac{\rho_0}{\left[1 - \left(\sum_{i=0}^n A_i T^i \right) \ln \left(1 + (P - P_0) \sum_{j=0}^n B_j T^j \right) \right]} \quad (16)$$

où A_i ($i=0 \rightarrow n$) et B_j ($j=0 \rightarrow n$) sont des coefficients fournis tableau III.1, n est la limite de i et j pour que l'erreur entre données expérimentales et interpolation, déterminée par la méthode des moindres carrés, soit inférieure à un seuil fixé ici à 0,2 %.

Dans le cas de l'heptane, les mesures de la masse volumique du liquide, de la vitesse du son et de l'enthalpie en fonction de la pression à une température donnée sont donc fournies avec une précision de 0,2 %.

Les données expérimentales pour la masse volumique, la vitesse du son et de l'enthalpie sont disponibles dans la littérature à 298,15 K pour une gamme de pression allant de 1 à 10 000 bar [Ram2006, Sch2008, Sun1991, Mur1985, Kha2001, Mal1991]. Sur la figure III.4 (a), on représente l'évolution de la masse volumique en fonction de la pression déterminée par l'équation de Tait non linéaire (éq. 16). En utilisant cette même équation d'état, nous

représentons également l'évolution de la vitesse du son et de l'enthalpie en fonction de la pression (fig. III.4 b et c).

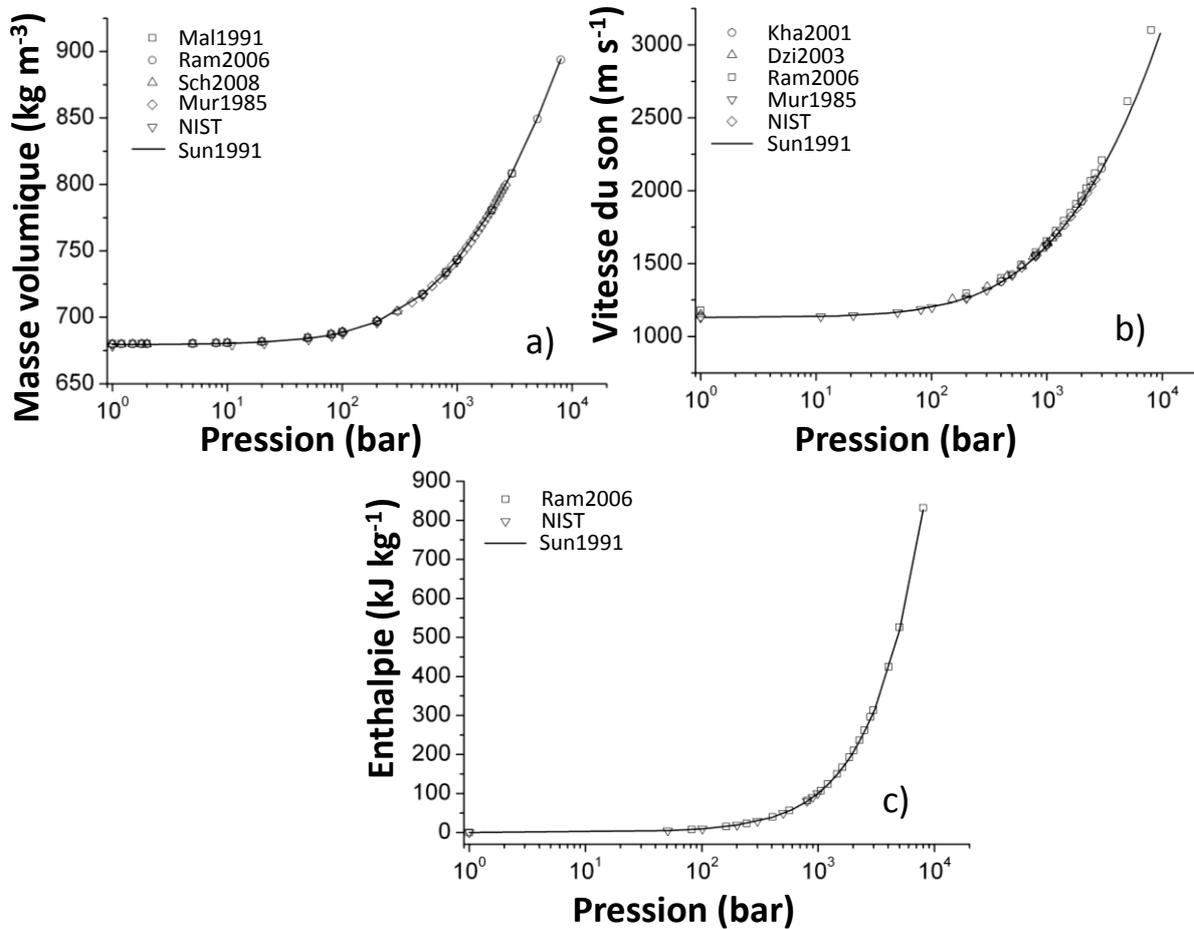


Figure III.4 : Données thermodynamiques de l'heptane en fonction de la pression : a) masse volumique, b) vitesse du son et c) enthalpie.

Les paramètres d'interpolation sont fournis pour chaque grandeur dans le tableau III.1 ci-dessous.

Tableau III.1 : Paramètres d'interpolation de l'enthalpie, de la masse volumique et de la vitesse du son ainsi que leurs expressions numériques associées.

Coefficients de l'équation de Tait pour l'heptane ($\rho_0 = 679 \text{ kg m}^{-3}$)		Fonctions ajustées (données à 298,15 K – pression en bar)	
$A_0 = -9.85 \times 10^{-2}$	$B_0 = 4.18 \times 10^{-3}$	$H [J \text{ kg}^{-1}] = 103.04401 \times (P - P_0)$	$\varepsilon^2 = 0.99996$
$A_1 = 2.13 \times 10^{-3}$	$B_1 = 2.58 \times 10^{-5}$	$\rho [kg \text{ m}^{-3}] = 679.65603 \left(\frac{P + 899.69897}{P_0 + 899.69897} \right)^{\frac{1}{8.37202}}$	$\varepsilon^2 = 0.99994$
$A_2 = -7.83 \times 10^{-6}$	$B_2 = -2.28 \times 10^{-7}$	$C [m \text{ s}^{-1}] = 1132.60499 \left(\frac{P + 532.10684}{P_0 + 532.10684} \right)^{\frac{1}{2.94956}}$	$\varepsilon^2 = 0.99999$
$A_3 = 9.52 \times 10^{-9}$	$B_3 = 8.86 \times 10^{-10}$		

En utilisant les données obtenues par ce biais ainsi que la méthode de résolution numérique de Runge-Kutta d'ordre 4 [Ale2007], nous résolvons les équations de Rayleigh–Plesset et celle de Gilmore. L'aspect essentiel dans la résolution numérique de ces équations est l'utilisation d'un maillage adaptatif pour le paramètre temps, en raison des évolutions énormes de pression au moment où la vitesse de la paroi de la bulle change de signe.

III.3.2 – Données acoustiques : caractéristiques sortantes

Ce point de l'étude consiste à déterminer l'expression du champ de vitesse et de pression à travers le liquide. Nous partons de l'hypothèse de Kirkwood et Bethe qui considère que la quantité massique $y(r, t) = r(h + u^2/2)$ est constante pour tout point se propageant avec une vitesse $(C + u)$ vers l'extérieur du système le long d'une caractéristique sortante : Γ_+ .

L'approximation quasi-acoustique résulte de l'hypothèse que la quantité $z(r, t) = C_0 r^2 u - ry$ est constante le long d'une caractéristique sortante.

Il y a plusieurs méthodes permettant de déterminer le champ de pression et de vitesse à travers un liquide. Certaines méthodes sont du premier ordre, d'autres du second ordre en nombre de Mach (u/C_0) . Le choix d'une méthode est lié à la précision de la résolution du problème. Souvent, les méthodes d'ordre 1 sont utilisées quand la vitesse près de la paroi de la bulle est subsonique. Dans le cas où la vitesse est supersonique, c'est une méthode d'ordre 2 qui est la plus adaptée. Dans notre étude, le mode de propagation peut être soit subsonique, soit supersonique, selon la tension de claquage et la distance interélectrodes. Nous avons donc choisi de résoudre le problème aux ordres 1 et 2 pour obtenir les expressions des champs de vitesse et de pression dans chaque situation et pouvoir ensuite remonter avec la précision nécessaire à la vitesse de la paroi de la bulle.

Un développement assez détaillé de l'établissement de ces équations est disponible dans le rapport de Gilmore [Gil1952].

La dynamique de la pression dans le liquide peut être déterminée en appliquant l'hypothèse de Kirkwood-Bethe [Kir1942]. Si U est la vitesse de l'interface, alors la quantité y définie par :

$$y = \frac{RU^2}{2} + \frac{R(P - P_0)}{\rho_0} \left(1 - \frac{P - P_0}{2\rho_0 C_0^2} \right) \quad (17)$$

se propage avec une vitesse caractéristique $C + u$ où u est la vitesse particulière dans le liquide :

$$u = \frac{y}{C_0 r} + \frac{Ky^2}{C_0^3 r^2} \left(1 - \frac{y}{C_0^2 r} + \frac{K^2 y^4}{2C_0^8 r^4} \right) \quad (18)$$

r est la position dans le liquide et K une constante définie par :

$$K = \frac{C_0^3 R^2 U}{y^2} \left(1 - \frac{U^2}{2C_0^2} \right) - \frac{C_0^2 R}{y} \left(1 - \frac{U}{C_0} \right) \quad (19)$$

La pression est donnée par l'expression suivante :

$$P = P_0 + \rho_0 \left(\frac{y}{r} - \frac{u^2}{2} \right) + \frac{\rho_0}{2C_0^2} \left(\frac{y}{r} - \frac{u^2}{2} \right)^2 \quad (20)$$

Le temps caractéristique de ces quantités peut-être déterminé par :

$$t = t_R + \left(\frac{r - R}{C_0} \right) \left(1 - \frac{UR}{C_0 r} \right) \quad (21)$$

t_R est le moment auquel la caractéristique sortante démarre à la paroi de la bulle, $r = R$. En effet, à chaque instant, la paroi de la bulle se déplace et engendre de nouvelles caractéristiques. L'information va alors se propager dans le liquide et atteindre un point donné qui va connaître des évolutions de pression que l'on peut déduire des caractéristiques successives en disposant pour chaque caractéristique de t .

Le champ de pression est donc déterminé à partir des caractéristiques sortantes, soit u et P pour un réseau de points (r, t_R) , calculés avec la série d'équations précédentes. Pour déterminer la distribution spatiale de la pression dans le liquide à un temps donné, il est nécessaire de récupérer les valeurs de pression associées à chaque caractéristique à l'instant t . On disposera ainsi de l'ensemble des couples (P, r) à l'instant choisi, c'est-à-dire du champ de pression.

III.4 – Dynamique expérimentale d'une bulle créée par décharge dans l'heptane

Suite à un dépôt local d'énergie dans un liquide, une bulle de gaz peut se former dans le liquide. L'énergie déposée est dissipée sous différentes formes :

- tout d'abord, une onde de choc est créée suite à l'ouverture d'un canal de plasma dans le liquide,
- une quantité d'énergie est dissipée pour l'initiation et la propagation du plasma,
- une autre partie de l'énergie est dissipée dans les électrodes métalliques pour créer des impacts marquant le point de départ et le point d'arrivée du canal du plasma,
- le reste de l'énergie est utilisé pour développer une bulle de gaz dans le gap,

Dans les premiers instants de sa formation, la bulle se trouve dans des conditions de haute température et de haute pression. Ces conditions extrêmes sont à l'origine de la dynamique d'expansion-implosion observée.

En utilisant l'imagerie rapide, nous sommes capables de remonter à la dynamique de la bulle en fonction du temps jusqu'à une résolution d'une microseconde.

Figure III.5 ci-dessous, nous présentons une série d'images issues des mesures de vidéo rapide et montrant l'évolution de la bulle en fonction du temps.

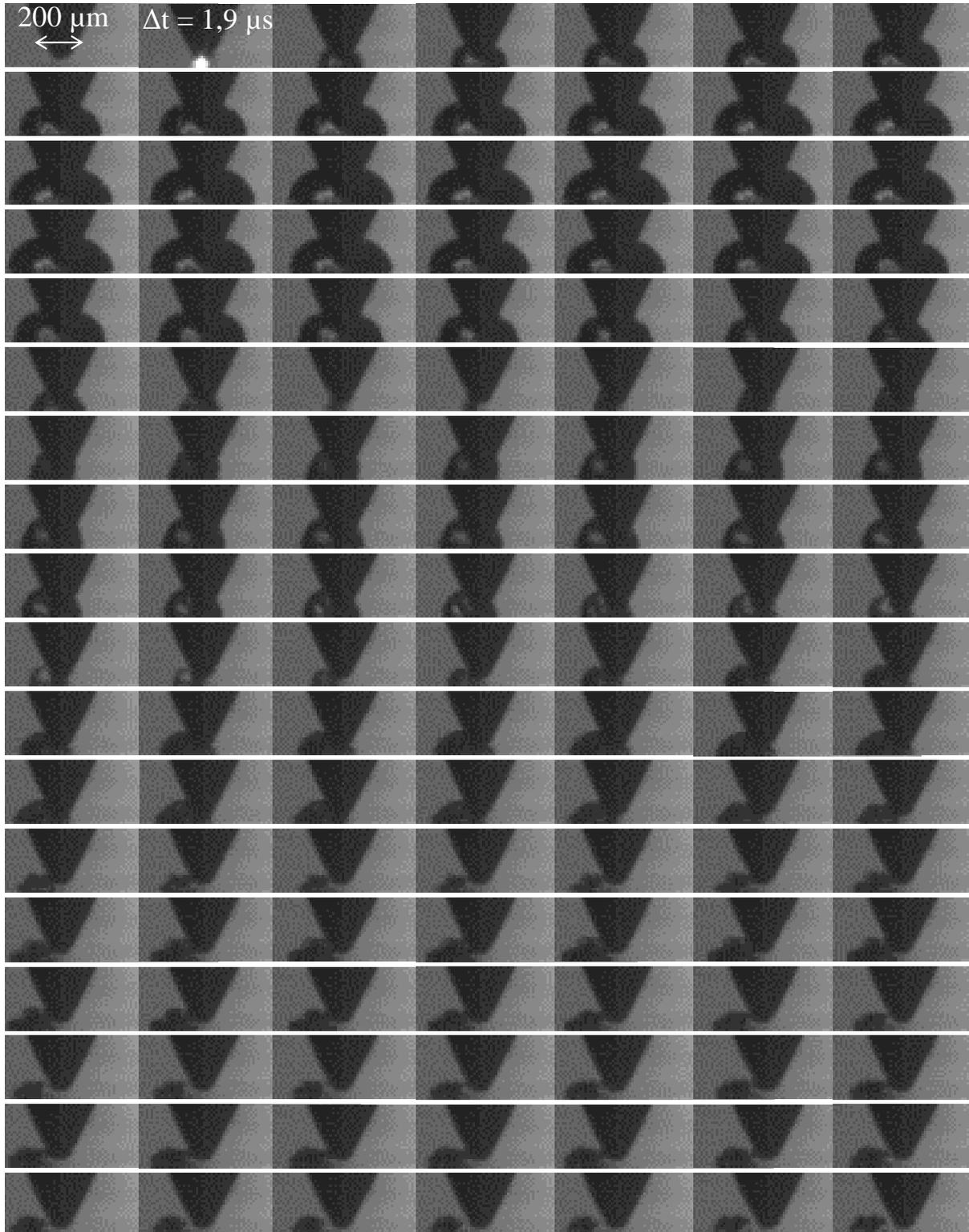


Figure III.5 : Série d'images montrant l'évolution temporelle de la bulle.

La bulle qui se forme juste après le plasma croît jusqu'à atteindre un volume maximal puis, à cause de la pression du liquide environnant, implose pour atteindre un volume minimal. En diminuant son volume, la bulle entraîne une augmentation de pression qui conduit ensuite à une nouvelle expansion jusqu'à ce que la pression du liquide environnant entraîne une nouvelle implosion de la bulle et ainsi de suite. Cette phase d'oscillations périodiques amorties a été observée proprement sur les premières périodes. Dans les quelques périodes suivantes, la paroi de la bulle subit des modifications suite à des instabilités qui adviennent à l'interface gaz-liquide. Après, la bulle se décompose en plusieurs bulles sphériques qui se propagent librement dans le liquide.

La figure III.6 montre schématiquement les processus physiques qui dominent la dynamique de la bulle à chaque intervalle de temps.

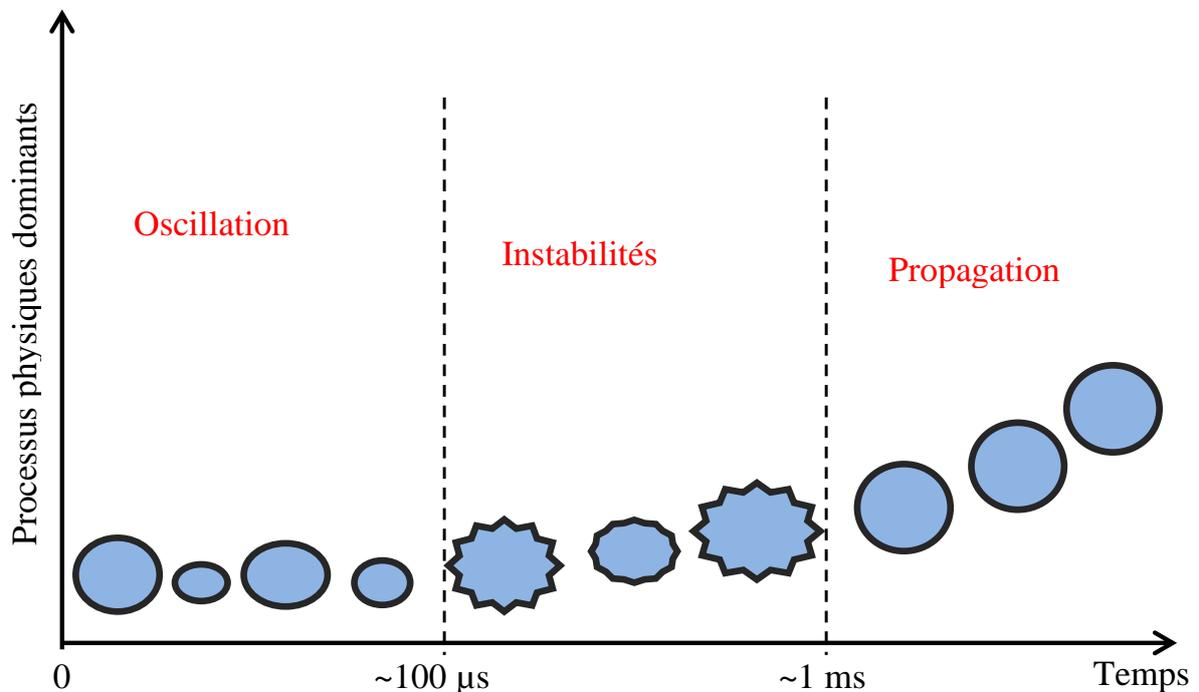


Figure III.6 : Dynamiques observées d'une bulle créée dans l'heptane par une décharge électrique.

III.4.1 – Dynamique d'oscillation

La phase d'oscillation a été étudiée par imagerie rapide. Pour cela, nous utilisons une caméra rapide avec une fréquence d'acquisition maximale d'un million d'images par seconde (chap. II). Un exemple de série d'oscillations du diamètre de la bulle, en fonction du temps et de la charge (et de l'énergie) injectée, est présenté figure III.7.

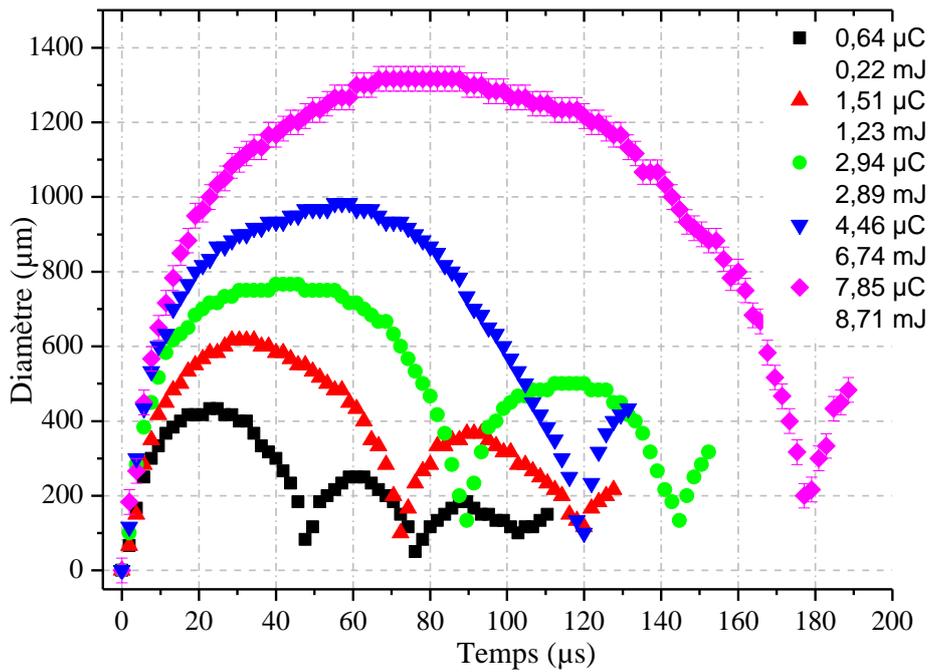


Figure III.7 : Amplitude de l'oscillation d'une bulle en fonction du temps : effet de la charge et de l'énergie injectée.

La figure III.7 montre que l'amplitude et la période d'oscillation dépend de la charge (et de l'énergie) injectée. La taille maximale de la bulle et la période d'une phase expansion-implosion dépendent de la charge (et de l'énergie) injectée.

La polarité de la haute tension appliquée n'a aucun effet remarquable sur l'oscillation de la bulle. Ceci confirme que la dynamique de la bulle est un phénomène qui dépend uniquement de la façon dont l'énergie est dissipée (fig. III.8).

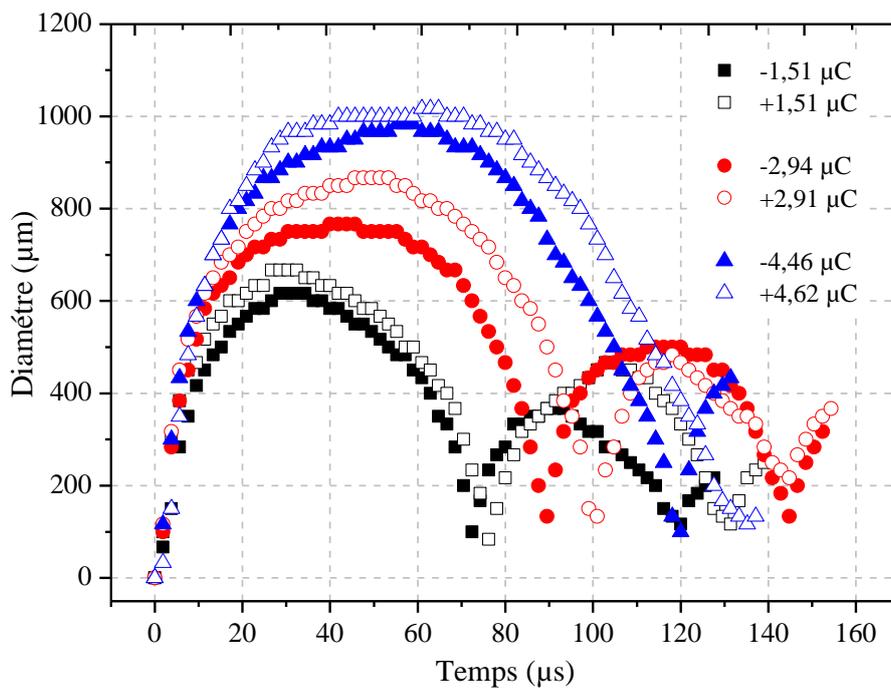


Figure III.8 : Amplitude de l'oscillation en fonction du temps : effet de la polarité.

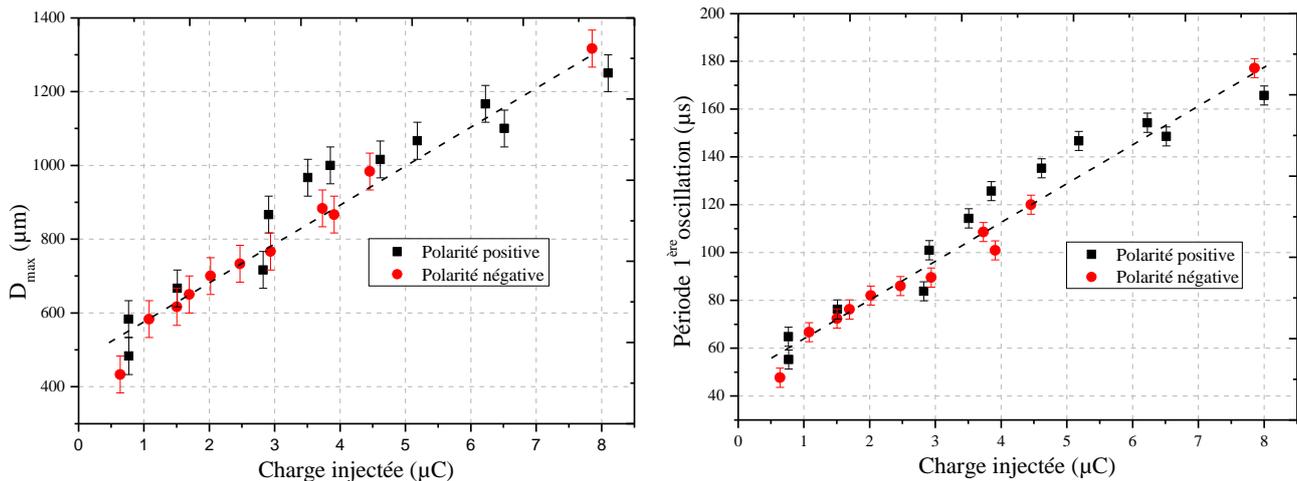


Figure III.9 : Evolution du diamètre maximal de la bulle et de la durée de la première période d'oscillation en fonction de la charge injectée et de la polarité.

L'absence de corrélation entre la polarité et la dynamique de la bulle est clairement visible sur la figure III.9 où nous représentons, en fonction de la quantité de la charge injectée et de la polarité, l'évolution du diamètre maximal atteint par la bulle et le temps caractéristique de la première phase expansion-implosion. Nous remarquons de plus que ces deux grandeurs semblent évoluer linéairement avec la charge injectée.

III.4.2 – Instabilités

A l'interface d'une bulle sphérique dans un liquide, plusieurs types d'instabilités peuvent apparaître. Dès lors qu'une bulle existe, la force d'Archimède s'applique à l'interface gaz-liquide due à la différence de densité entre le gaz et le liquide. Dans notre étude, et dans la littérature [Men1998], la force d'Archimède n'a pas d'effet remarquable pendant la première phase d'expansion. Cette absence est due à la prédominance de la convection forcée produite par le mouvement rapide de la paroi. Lorsque la vitesse de la paroi ralentit, des instabilités peuvent apparaître à l'interface gaz-liquide. Elles sont soit d'origine hydrodynamique soit liées aux flux de matière à l'interface.

► Les instabilités d'origine hydrodynamique peuvent se diviser en plusieurs types :

- les instabilités de type Rayleigh-Taylor (RT) : pendant la phase d'implosion, le fluide le plus dense (liquide) est accéléré vers le fluide le moins dense (bulle de gaz). Dans ce genre d'instabilités, deux cas peuvent être distingués : les instabilités qui se produisent à de grandes longueurs d'ondes et les instabilités de Birkhoff qui se produisent à de faibles longueurs d'ondes.

- les instabilités de Kelvin-Helmholtz (KH) : la présence d'une force de cisaillement à l'interface gaz-liquide peut conduire au développement des instabilités de type KH.

L'intensité de ces instabilités devient importante si une distorsion (créée par l'instabilité RT) apparaît à l'interface.

- Les instabilités liées aux flux de matière à l'interface sont connues comme les instabilités de Landau-Darrieus (LD). Elles apparaissent quand il y a un phénomène de transfert de masse à travers l'interface qui peut contribuer à sa distorsion.

Les instabilités de type LD et KH ont des effets négligeables sur l'interface. Les instabilités de type hydrodynamique (RT et Birkhoff) apparaissent lorsque la bulle est en phase d'implosion [Men1998]. La tension de surface amortit les instabilités à faible longueur d'onde (Birkhoff) et donc les instabilités de type RT dominant et s'intensifient exponentiellement à l'interface [Aro1948, Vok1986, She1988].

III.4.2.1 – Impulsion de Kelvin

Lorsque l'implosion de la bulle se déroule à proximité d'une surface, un autre effet peut être généré, connu comme l'impulsion de Kelvin. L'impulsion de Kelvin génère un jet de liquide qui traverse la bulle de gaz et la sépare en deux.

Généralement, l'impulsion de Kelvin est une conséquence d'un équilibre entre deux forces opposées : la force d'Archimède et la force de Bjerknes (primaire) [Bru2005, Zha2009]. En effet, lorsque la bulle est dans une phase d'implosion, le gaz à l'intérieur de la bulle est comprimé et la pression augmente. Pour que cette dernière diminue, la bulle croît et son volume augmente en poussant le liquide qui l'entoure. Le comportement est analogue à celui d'un oscillateur mécanique où le liquide jouerait le rôle de la masse et la compressibilité du gaz celui du ressort. Ce mouvement oscillatoire contribue au déplacement de la bulle.

La force de Bjerknes est directement liée au gradient de pression suivant la relation $F = -V \cdot \nabla P$. Il apparaît que pour une bulle dans un champ acoustique, cette force est le produit de deux termes oscillants : le volume de la bulle et le gradient de pression. La moyenne sur une période de cette force est en général non nulle et liée au déphasage de ces deux grandeurs. Dans l'approximation linéaire, la force moyenne subie par une bulle est dirigée vers les ventres de pression pour une bulle de taille inférieure au rayon de résonance¹ et vers les nœuds pour une bulle de taille supérieure au rayon de résonance [Hil1998].

Suivant l'intensité de la force dominante, l'impulsion de Kelvin adopte plusieurs formes. Si la force de Bjerknes domine, l'impulsion de Kelvin est perpendiculaire et dirigée vers la surface (fig. III.10 a). Si les forces d'Archimède et de Bjerknes sont comparables, la bulle se sépare en deux et donc l'impulsion de Kelvin est parallèle à la surface (fig. III.10 b). Si la force

¹ Le rayon de résonance est défini comme le rayon d'une bulle dont la fréquence de résonance serait celle de l'excitation acoustique [Hil1998].

d'Archimède domine, l'impulsion de Kelvin est toujours perpendiculaire à la surface mais dirigée cette fois de la surface vers la bulle (fig. III.10 c) [Zha2009].

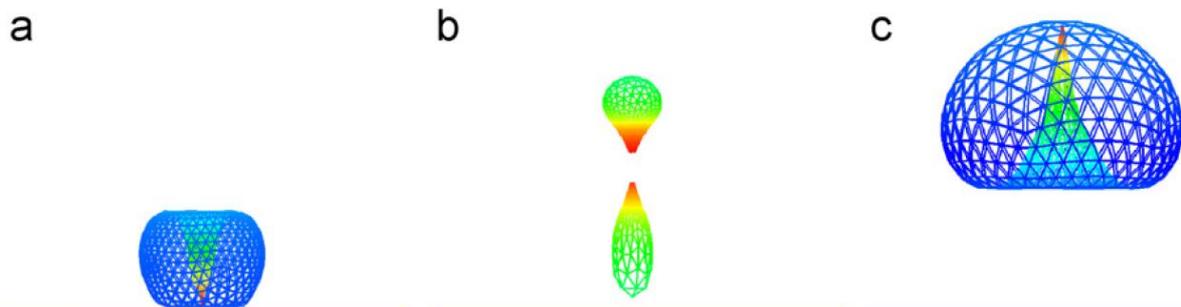


Figure III.10 : Quelques configurations de l'impulsion de Kelvin dans une bulle : a) prévalence de la force de Bjerknes, b) les forces d'Archimède et de Bjerknes sont comparables et c) prévalence de la force d'Archimède [Zha2009].

La dynamique des bulles observées lors du claquage de l'heptane a mis en évidence la présence d'impulsions de Kelvin. En géométrie pointe plan, la bulle s'initie, croît puis implose à sa position initiale, c'est-à-dire centrée dans le gap. Pendant la première phase d'expansion, l'interface liquide-gaz est bien définie. Après environ 20 μs de la croissance, nous identifions un faible soulèvement de la frontière entre la bulle et la surface plane (fig. III.11 a). Ce soulèvement peut être dû à la force d'Archimède qui pousse la bulle verticalement vers le haut. En même temps, le liquide est accéléré par la pesanteur vers le bas en essayant de rentrer sous la bulle (ellipse rouge, fig. III.11 a). En revanche, Pendant les phases d'implosions (et surtout pendant la première d'entre elles), des impulsions de Kelvins apparaissent. A proximité de la surface des deux électrodes (pointe et plan), on peut identifier de jets de liquide qui traverse la bulle en se dirigeant vers le centre de la bulle (fig. III.11 b).

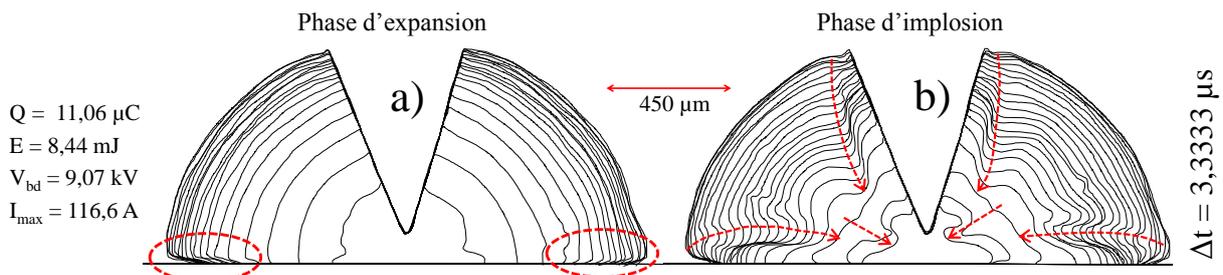


Figure III.11 : Evolution de l'interface gaz-liquide en fonction du temps pendant la première phase d'expansion-implosion.

Cet effet peut être également expliqué par la viscosité des fluides (gaz dans la bulle et/ou liquide). Les fluides interagissent avec la surface des électrodes et, du fait de leurs tensions de surface et leurs viscosités, la paroi de la bulle est freinée lorsqu'elle se rapproche de la surface métallique. Cette force inhomogène sur toute la paroi génère une vitesse différente en chaque point de l'interface. Les vitesses des points proches des surfaces des électrodes ont des valeurs relativement faibles par rapport aux autres points. D'où l'apparition de points singuliers qui

suivent des lignes caractéristiques dans le temps (fig. III.11 b : flèche rouge).

Nous avons vu précédemment que le volume maximal de la bulle (à la fin de la première phase d'expansion) dépend de l'énergie et/ou de la charge injectée. On peut changer ces dernières quantités lorsqu'on varie la résistance de ballast dans le circuit (120 Ω , 350 Ω , 4 k Ω), et par conséquent la taille maximale atteinte par la bulle change aussi. Ceci peut amplifier ou, au contraire, amortir les distorsions tout au long de l'interface. En annexe 1, nous présentons l'évolution de l'interface gaz-liquide en fonction du temps pour différentes valeurs d'énergie injectée.

Ces lignes caractéristiques sont toujours présentes et leur amplitude dépend également de l'énergie injectée, *i.e.* de la taille maximale de la bulle. D'autre part, cet effet de jet de liquide dans la bulle influe peu sur la dynamique oscillatoire de la bulle durant les deux premières phases d'oscillation.

Pendant les phases d'oscillations suivantes, l'interface subit des instabilités et des impulsions de fortes intensités. Expérimentalement, nous avons observé que la bulle se sépare en plusieurs bulles secondaires suite aux jets de liquide normaux à l'interface et dirigés vers la surface de l'électrode plane (fig. III.12).

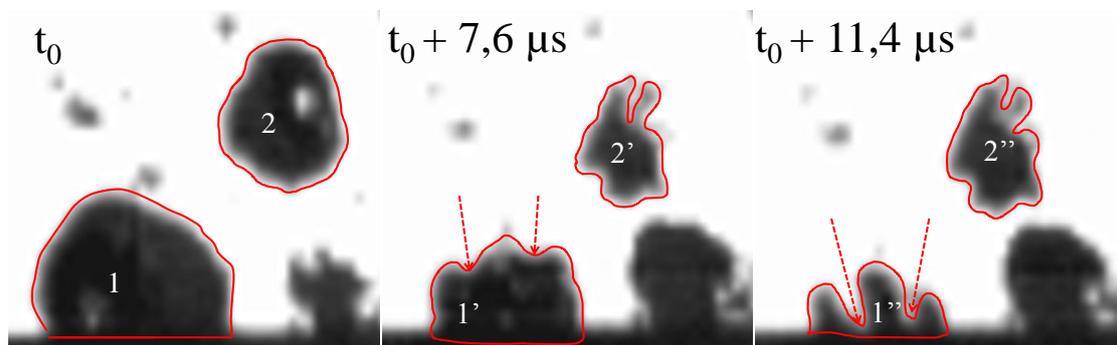


Figure III.12 : Impulsions de kelvin sur une bulle qui implose sur la surface.

III.4.2.2 – Effet de l'onde acoustique

Des jets de liquide ont été aussi observés dans le cas où la bulle se trouve sur le trajet d'une onde de la pression. En effet, le dispositif expérimental nous permet de créer deux impulsions haute tension (et donc deux claquages dans le liquide) séparées par un délai temporel contrôlé et reproductible. Ce délai a été choisi de façon à ce que la bulle formée par la première décharge soit stable, *i.e.* que la bulle soit sphérique avec un diamètre bien défini et qu'elle ne soit pas le siège d'instabilité. Cette bulle va servir de sonde et on étudiera sa réponse pour déterminer quelques propriétés liées à la seconde décharge.

L'apparition de la deuxième décharge crée une seconde bulle et des ondes acoustiques qui se propagent dans le liquide et viennent traverser la 'bulle test' présente sur leur trajet. Suivant

l'intensité de l'onde acoustique, un jet de liquide peut apparaître dans la bulle (fig. III.13).

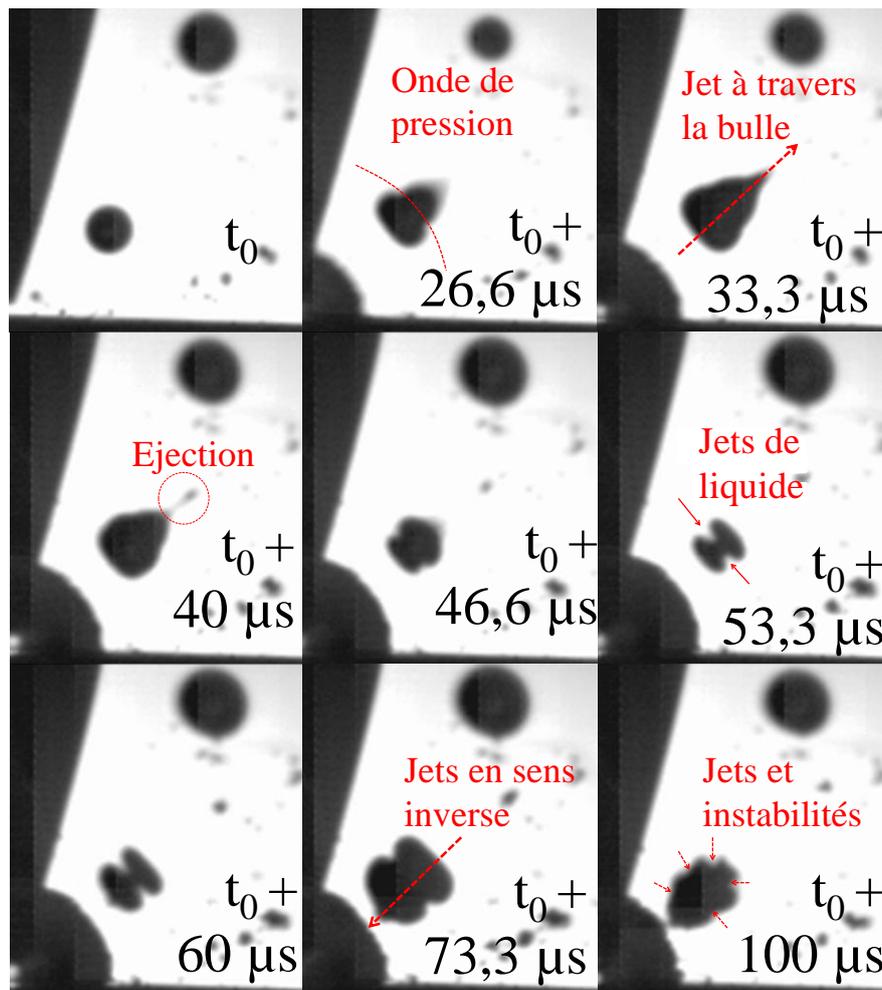


Figure III.13 : Influence d'une onde acoustique générée par une décharge sur une bulle voisine.

Pour l'instant, la modélisation de ces phénomènes n'a pas encore été abordée. L'étude des instabilités subies par des bulles tests dans le champ de pression créé par une décharge révèle toutefois une grande variété de phénomènes dont l'étude dépasse le cadre actuel de cette thèse.

III.5 – Modélisation

III.5.1 – Préparation de l'échantillon

Bien que les différents modèles de dynamique de bulle discutés précédemment supposent une parfaite sphéricité de la bulle, nous avons choisi de modéliser la dynamique observée expérimentalement sur des bulles hémisphériques et parfois légèrement distordues. Les modèles de Rayleigh-Plesset et de Gilmore ont été utilisés dans un premier temps. Le modèle de Gilmore est plus riche thermodynamiquement et présentera une meilleure capacité que celui de Rayleigh-Plesset à reproduire les oscillations observées expérimentalement.

Tout d'abord, on commence par construire une 'fonction de transfert' entre les quantités mesurées et les quantités calculées pour prendre en compte, en géométrie pointe-plan, le fait que la bulle n'est pas sphérique durant les premières périodes des étapes d'expansion-implosion.

Nous avons donc superposé l'image de la pointe avec chaque image de la bulle. On calcule ensuite la surface occupée par la bulle sur l'image (fig. III.14). Pour chaque valeur de surface calculée, on déduit un 'diamètre équivalent' correspondant au diamètre d'une bulle sphérique de même volume. Enfin, on compare ce diamètre avec la valeur prédite par les différents modèles.

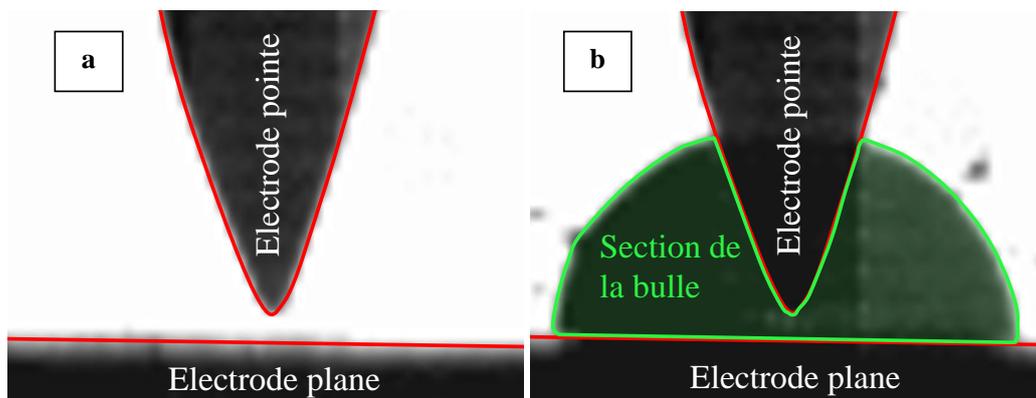


Figure III.14 : Electrodes pointe-plan (a) sans bulle et (b) avec bulle.

III.5.2 – Modéliser la bulle plasma

Les valeurs de la pression et de la vitesse de l'interface pendant les tous premiers instants sont des paramètres importants et la mesure de ces valeurs à $t = 0$ est limitée du point de vue technologique compte tenu des échelles de temps qui nous intéressent ici (typiquement quelques nanosecondes). Les principaux paramètres du modèle sont donc la pression $P(t=0)$ et la vitesse d'interface $U(t=0)$. L'estimation de la pression apporte des informations sur le caractère corrélé ou non du plasma. La vitesse de l'interface (par rapport à la vitesse du son dans le liquide) apporte des informations sur le mode de propagation (subsonique ou supersonique).

Tableau III.2 : Paramètres choisis constants dans les simulations.

<i>Paramètres</i>
$\sigma = 0,019816 \text{ N m}^{-1}$ (d'après [NIST])
$\mu = 0,0003805 \text{ Pa s}$ (d'après [NIST])
$P_0 = 101325 \text{ Pa}$
$\gamma = 5/3$
$T = 298,15 \text{ K}$

Le tableau III.2 contient les paramètres qui sont choisis constants pendant la simulation. Les principaux paramètres variables du modèle sont donc : le rayon initial de la bulle $R(t=0)$, le rayon à l'équilibre R_0 et la vitesse d'interface $U(t=0)$. La pression initiale $P(t=0)$ est alors déduite du calcul.

La figure III.15 compare l'évolution expérimentale du rayon de la bulle en fonction du temps et l'évolution prédite par les modèles de Gilmore et de Rayleigh-Plesset.

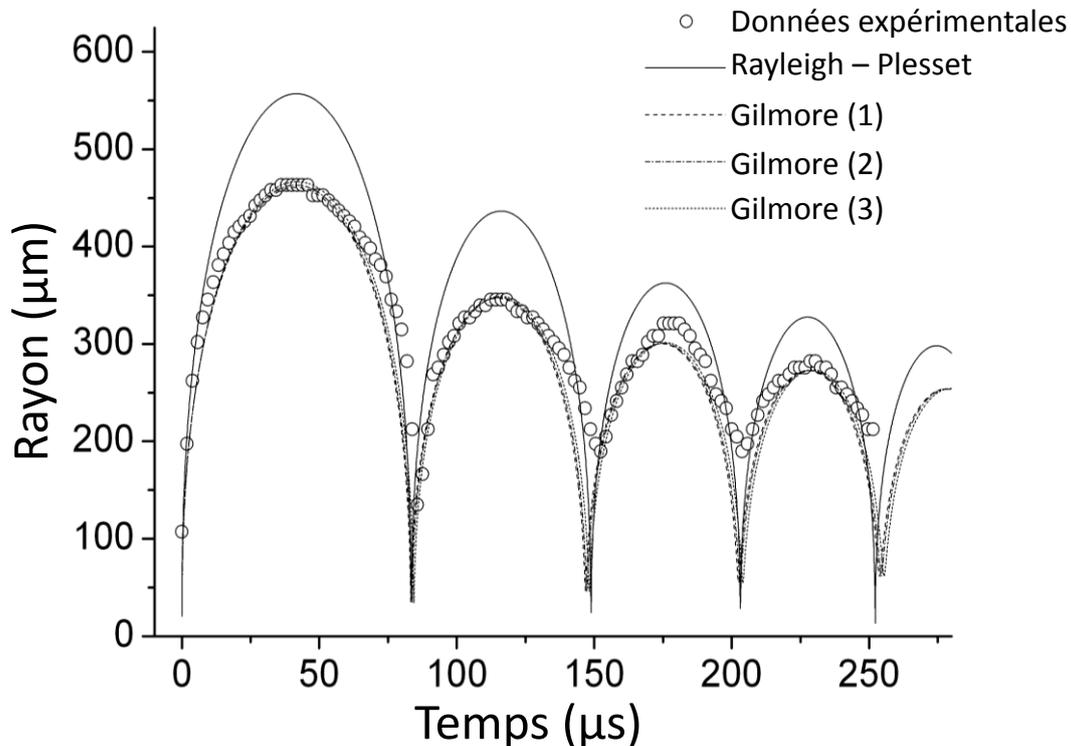


Figure III.15 : Rayon de la bulle en fonction du temps : données expérimentales (cercles) et simulées correspondant aux modèles de Rayleigh-Plesset et de Gilmore. Pour le modèle de Gilmore, trois jeux de paramètres donnant des résultats quasi-identiques ($R(t=0)$, R_0 , $U(t=0)$) sont utilisés – voir tab. III.3.

Les amplitudes de rayon de bulle prédites par le modèle de Rayleigh-Plesset sont surestimées. Dans le cas du modèle de Gilmore, qui tient compte de la dépendance entre masse volumique et pression dans le liquide (fluide compressible), l'évolution temporelle du rayon de la bulle est quasi-identique à celle de la bulle réelle, et ce pour 3 jeux de paramètres différents.

Tableau III.3 : Paramètres de modélisation et les valeurs de la pression estimées.

Gilmore (1)	Gilmore (2)	Gilmore (3)	Rayleigh-Plesset
$R(t=0) = 22 \mu\text{m}$	$R(t=0) = 33 \mu\text{m}$	$R(t=0) = 50 \mu\text{m}$	$R(t=0) = 20 \mu\text{m}$
$R_0 = 137 \mu\text{m}$	$R_0 = 137 \mu\text{m}$	$R_0 = 137 \mu\text{m}$	$R_0 = 60 \mu\text{m}$
$U(t=0) = 1100 \text{ m s}^{-1}$	$U(t=0) = 500 \text{ m s}^{-1}$	$U(t=0) = 250 \text{ m s}^{-1}$	$U(t=0) = 1500 \text{ m s}^{-1}$
Résultat de la pression à t=0 (en Pa)			
$P(t=0) = 8.84 \times 10^8$	$P(t=0) = 1.16 \times 10^8$	$P(t=0) = 1.53 \times 10^7$	$P(t=0) = 2.28 \times 10^7$

Comme nous l'avons mentionné auparavant, l'information principale déduite du modèle est la pression aux premiers instants $P(t = 0)$. Pour déterminer cette pression, nous avons essayé de changer les valeurs des paramètres initiaux et notamment le mode de propagation sub- ou supersonique de façon à étudier leurs influences sur la qualité de la simulation. Il s'avère que nous avons réussi à trouver trois jeux de données initiales (tab. III.3) qui permettent de trouver exactement les mêmes évolutions temporelles de la bulle. Tout se passe comme s'il était possible de compenser l'effet de la vitesse initiale de la bulle par exemple par un rayon et une pression différents. Le modèle de Gilmore présente cette faiblesse qu'il dispose de plusieurs paramètres d'entrée dont les variations relatives peuvent se compenser pour conduire à un même comportement de long terme. Nous reviendrons sur ce point au chapitre VII. Des résultats issus des modèles, on peut déduire l'évolution temporelle de la vitesse de la bulle (figure III.16). Il est donc impossible avec les modèles développés de prédire la pression initiale régnant dans la bulle.

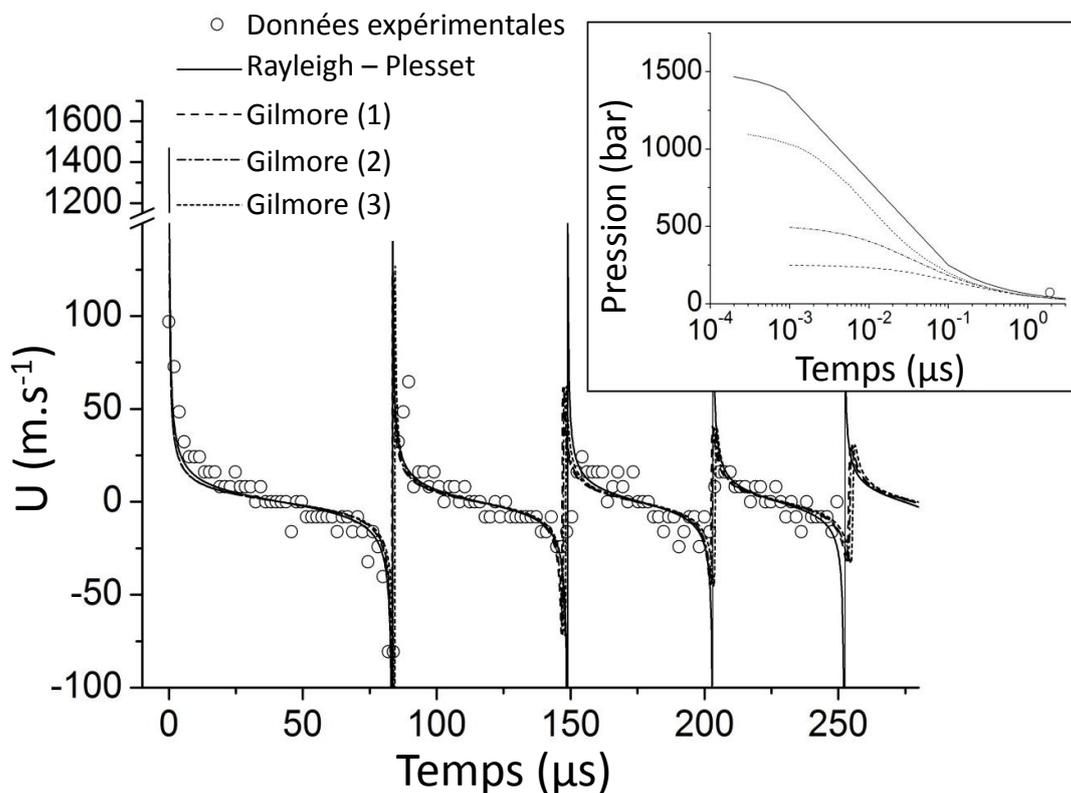


Figure III.16 : Vitesse de l'interface gaz-liquide en fonction du temps : données expérimentales (cercles) et simulées correspondant aux modèles de Rayleigh-Plesset et de Gilmore. Dans le dernier cas, trois jeux différents de paramètres ($R(t=0)$, R_0 , $U(t=0)$) donnant des résultats quasi-identiques sont utilisés – voir tab. III.3.

Cela se vérifie aisément en regardant les valeurs de pression prédites à $t \sim 0$ (tab. III.3). Sur la figure III.17, nous avons représenté l'évolution de la pression prédite par le modèle de Gilmore pour les trois jeux de paramètres. Pour $t > 1\mu s$, il est presque impossible de

différencier les valeurs prédites par le modèle pour chacune des conditions. En revanche, pour $t < 100 \text{ ns}$, les trois courbes sont bien distinctes et on s'aperçoit que les valeurs de pression varient sur deux ordres de grandeurs (de 10^7 à 10^9 Pa). La prédiction de la valeur de la pression initiale n'est pas donc fiable et il nous faut des conditions supplémentaires pour discriminer entre elles, les différentes solutions obtenues.

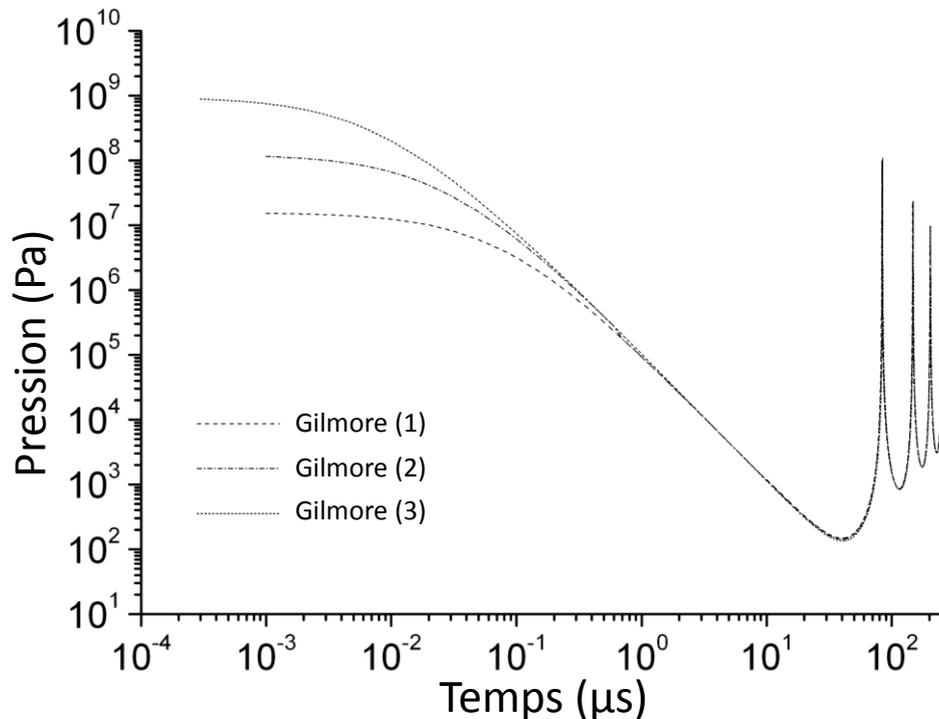


Figure III.17 : Evolution de la pression dans la bulle en fonction du temps pour les trois jeux de paramètres testés lors de la résolution du modèle de Gilmore.

III.5.3 – Modéliser la bulle test

Pour résoudre le problème lié à la détermination de la valeur de la pression à $t=0$, on procède de la façon suivante :

- 1 – dans un premier temps, on calcule les caractéristiques sortantes (éq. (17) → éq. (21)) et surtout l'évolution de la pression en fonction du temps résolue spatialement.
- 2 – pour un point d'espace donné, on localise une bulle dite « **bulle test** » créée grâce à une décharge précédente. Une fois l'interface de la bulle test stabilisée, *i.e.* parfaitement sphérique, on génère une nouvelle décharge créant une nouvelle bulle dite « **bulle plasma** » pour étudier le comportement de la bulle test. Puis on calcule la distribution de pression induite par la bulle plasma à la position de la bulle test.
- 3 – la bulle test, initialement au repos, est perturbée par les ondes acoustiques de pression créées par la bulle plasma et une oscillation non régulière de la bulle test est observée.

4 – la nature de l'oscillation (amplitude et fréquence) de la bulle test apporte des éléments supplémentaires permettant de trouver les bonnes valeurs de la pression et de la vitesse de l'interface.

Le principe du calcul est le suivant : en partant des valeurs initiales $\{P_0, U, R\}$ on commence par calculer $y = f(R, U, P_0)$ puis $K = f(R, U, y)$ à un temps t_R donné. Ensuite, à une position r dans le liquide, on calcule $u = f(y, r, K)$ puis $P = f(y, r, u)$. On recommence ainsi pour toutes les valeurs de t_R choisies. Dans un dernier temps, on reconstruit à partir des tables $P = f(y, r, u)$, l'ensemble des pressions calculées à différents r pour un même temps t défini au moyen de l'équation (21). Ceci permet d'accéder à l'évolution de la pression dans le liquide au cours du temps.

La figure III.18 montre l'évolution de la pression créée par la bulle plasma dans le liquide à différents temps. Les temps choisis correspondent aux valeurs du rayon de la bulle présentées en insert de la figure III-18.

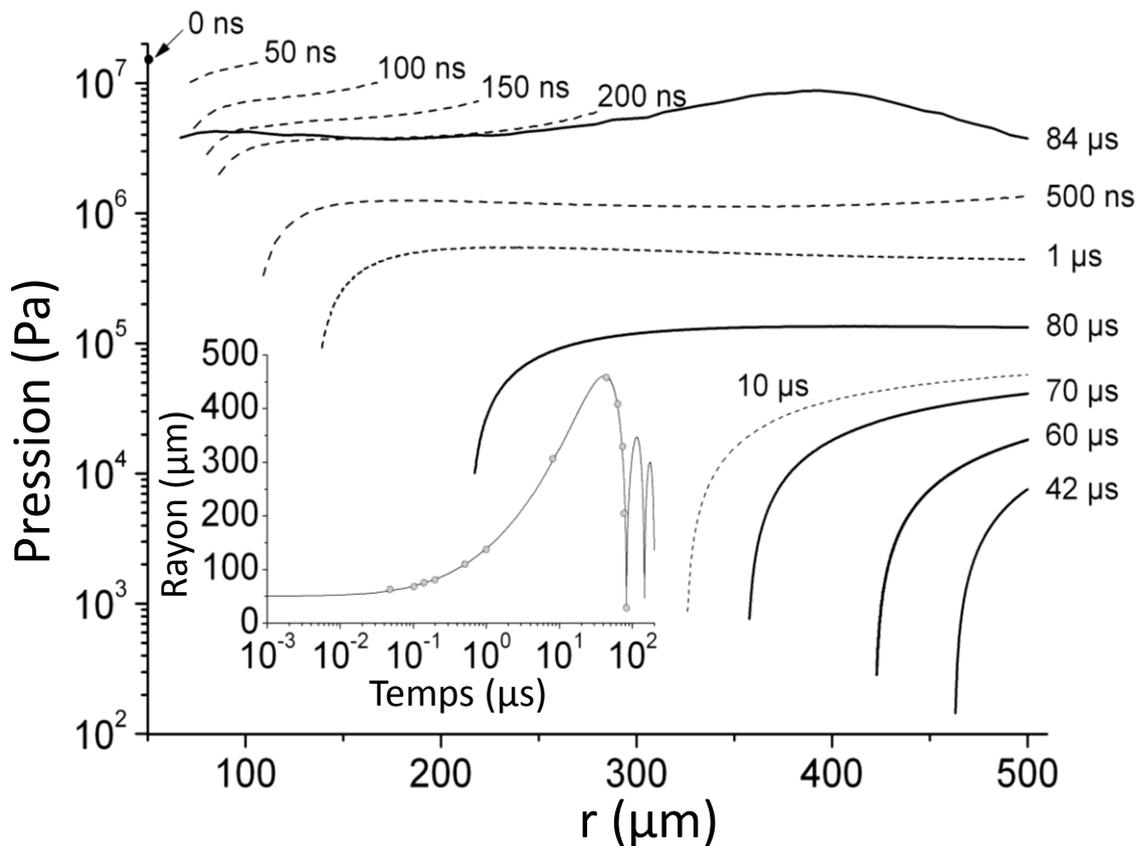


Figure III.18 : Champ de pression à différents temps calculé à partir des caractéristiques sortantes (Gilmore 3 – tab. III.3). Les temps choisis correspondent à des rayons de bulle présentés dans l'insert.

Les fronts d'ondes de pression se propagent à travers le liquide et interagissent avec la bulle test. La réponse de la bulle test se traduit par une oscillation, une implosion au début puis une série d'expansion-implosion. L'évolution de la surface de la section et du diamètre en

fonction du temps est représentée figure III.19. Ces courbes sont issues du traitement des données de la situation représentée figure III.20.

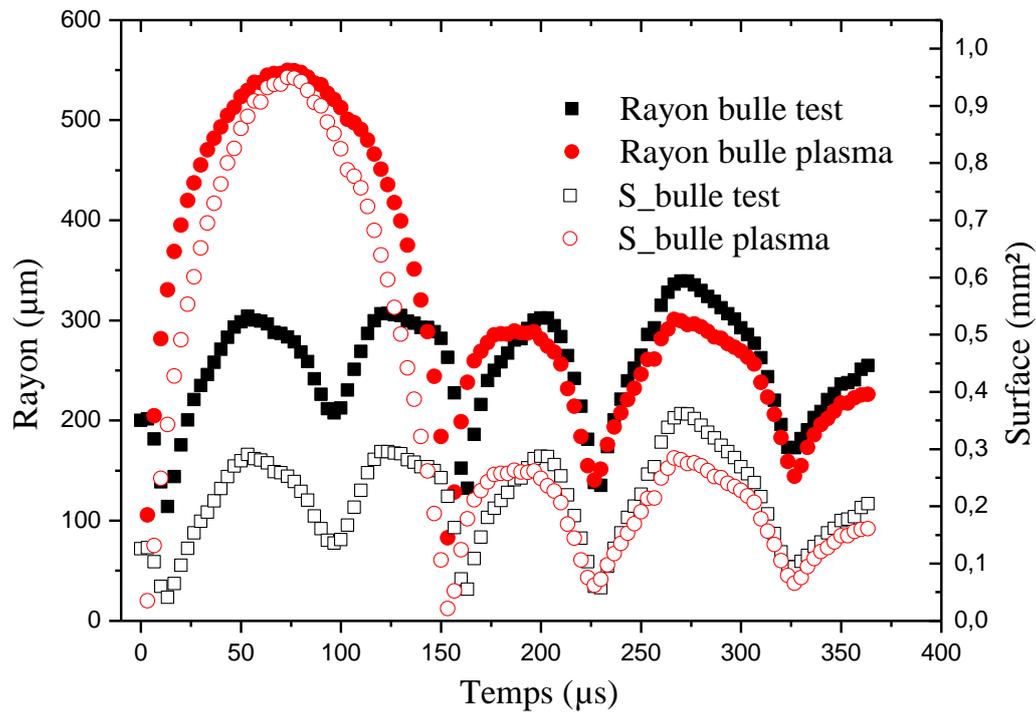


Figure III.19 : Evolution de la surface de la section de la bulle plasma et de la bulle test en fonction du temps ainsi que les rayons équivalents calculés.

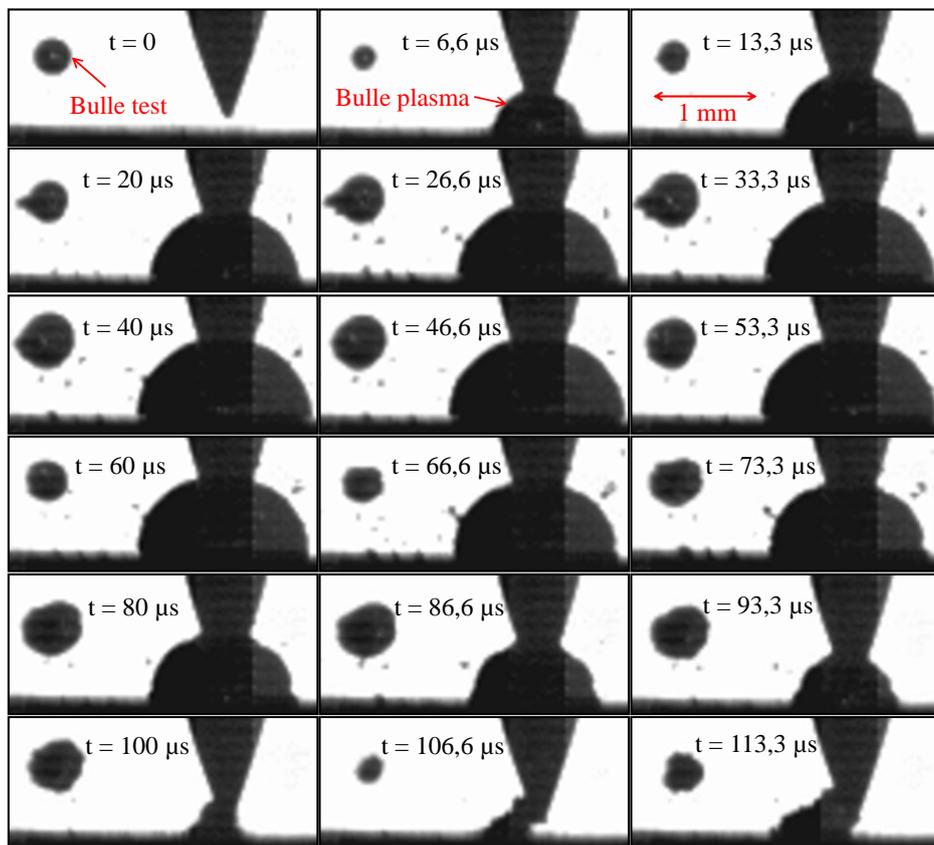


Figure III.20 : Une série d'images montrant l'évolution de la bulle plasma et de la bulle test en fonction du temps.

Comme précédemment, on peut modéliser l'oscillation de la bulle plasma avec plusieurs jeux de paramètres qui sont présentés dans le tableau III.4. Le résultat du fit est représenté figure III.21.

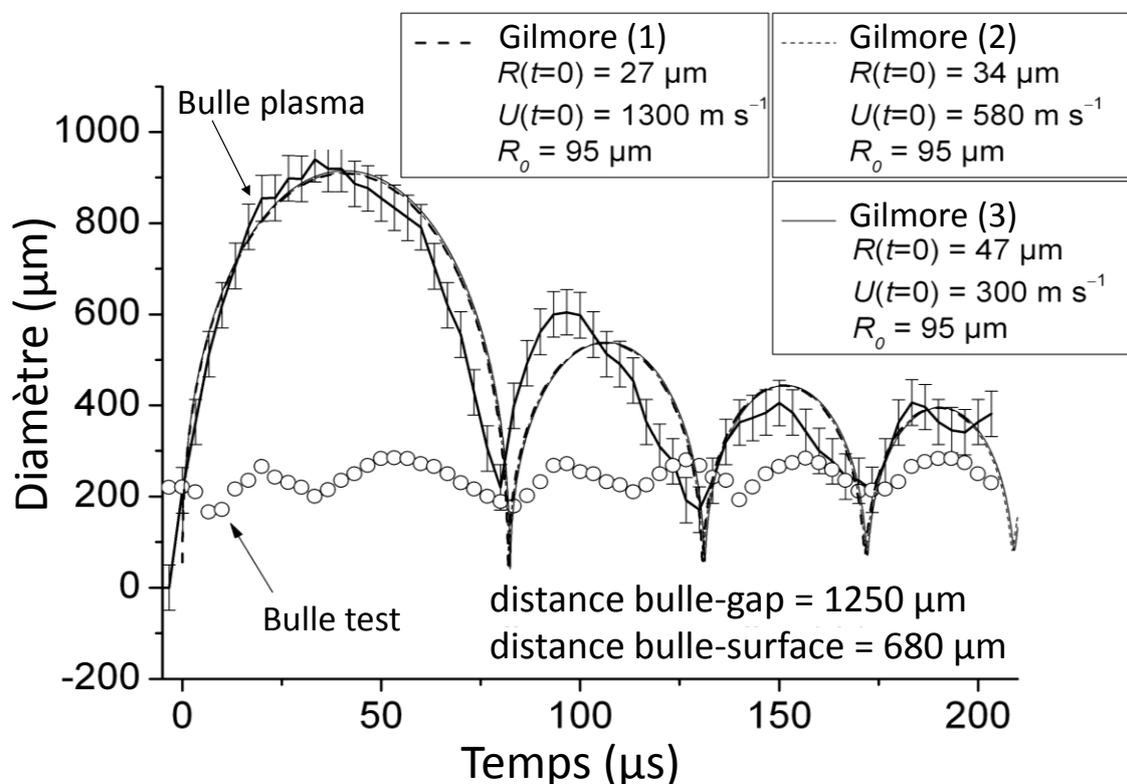


Figure III.21 : Evolution expérimentale du diamètre de la bulle plasma et de la bulle test en fonction du temps. Evolution théorique du diamètre de la bulle plasma pour 3 jeux de paramètres (tab. III.4)

Tableau III.4 : Paramètres de modélisation de la bulle plasma et valeurs de la pression estimées.

Gilmore (1)	Gilmore (2)	Gilmore (3)
$R(t=0) = 27 \mu\text{m}$	$R(t=0) = 34 \mu\text{m}$	$R(t=0) = 47 \mu\text{m}$
$R_0 = 95 \mu\text{m}$	$R_0 = 95 \mu\text{m}$	$R_0 = 95 \mu\text{m}$
$U(t=0) = 1300 \text{ m s}^{-1}$	$U(t=0) = 580 \text{ m s}^{-1}$	$U(t=0) = 300 \text{ m s}^{-1}$
Résultat de la pression à $t=0$ (Pa)		
$P(t=0) = 5.00 \times 10^7$	$P(t=0) = 1.59 \times 10^7$	$P(t=0) = 3.32 \times 10^6$

En utilisant la distribution de pression obtenue avec la modélisation de la bulle plasma, on peut ensuite modéliser la réponse d'une bulle test qui se trouve à une distance de 1250 μm de la bulle plasma et de 680 μm de la paroi. Pour cela, on utilise un second modèle qui tient compte de la présence de la paroi. Ce modèle a été développé par Shima *et al.* [Shi1975]. Dans ce modèle, on utilise une équation de mouvement équivalente à celle du modèle de Rayleigh-Plesset.

$$R\ddot{R}\left(1+\frac{R}{2L}-\frac{2\dot{R}}{c_0}\right)+\frac{3}{2}\dot{R}^2\left(1+\frac{2R}{3L}-\frac{4\dot{R}}{3c_0}\right)=\frac{P_i}{\rho_0} \quad (22)$$

$$P_i(t)=P_{gas}(R,t)+\frac{R\dot{P}_{gas}(R,t)}{c_0}-P_0 \quad (23)$$

$$P_{gas}(R,t)=P_0\left(\frac{R_0}{R}\right)^{3\gamma}-\frac{2\sigma}{R} \quad (24)$$

$$\dot{P}_{gas}(R,t)=-3\gamma P_0\frac{\dot{R}}{R}\left(\frac{R_0}{R}\right)^{3\gamma}+\frac{2\sigma}{R^2}\dot{R} \quad (25)$$

L est la distance entre la bulle test et la surface de l'électrode plane.

Pour appliquer cette méthode, il faut tout d'abord estimer la variation de L en fonction du temps, c'est-à-dire calculer la vitesse de la bulle dans le liquide. Dans ce but, nous avons réalisé des acquisitions stéréoscopiques de vidéo rapide à l'aide de deux caméras rapides synchronisées, centrées sur le gap inter-électrodes et placées perpendiculairement l'une à l'autre. Après le traitement des images issues des deux caméras, on peut déterminer les coordonnées de la bulle dans l'espace (x, y, z) à chaque instant, puis en déduire sa trajectoire dans le temps et sa vitesse de propagation (fig. III.22).

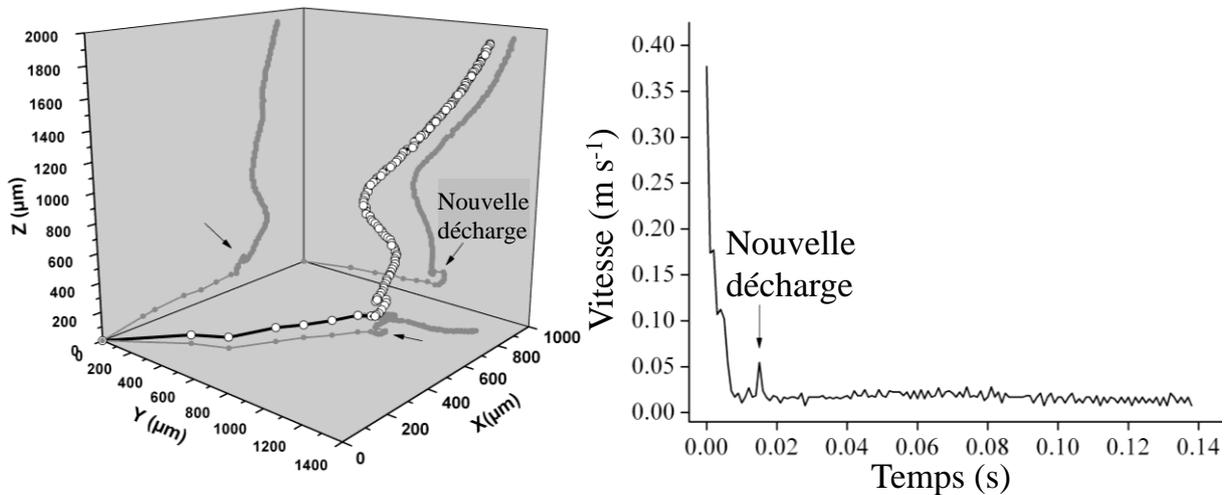


Figure III.22 : Trajectoire 3D d'une bulle après une décharge et sa vitesse de propagation.

On voit que la vitesse moyenne de la bulle dans le liquide est de l'ordre de $\sim 0,02 \text{ m s}^{-1}$ et peut atteindre $\sim 0,05 \text{ m s}^{-1}$ lors de l'apparition d'une nouvelle décharge. L'oscillation de la bulle test est importante pour un temps inférieur à $200 \mu\text{s}$ et donc pendant cette oscillation la bulle test ne peut se déplacer que d'une distance maximale de l'ordre de $\sim 10 \mu\text{m}$. On peut donc estimer que la distance bulle paroi (L) est une constante dans l'équation (éq. 22).

La figure suivante (fig. III.23 a, b et c) représente le résultat d'ajustement des données expérimentales des oscillations de la bulle test en utilisant comme paramètres d'entrée les

distributions de pression prédites par le modèle de Gilmore pour les trois jeux de paramètres utilisés pour modéliser l'oscillation de la bulle plasma (tab. III.4).

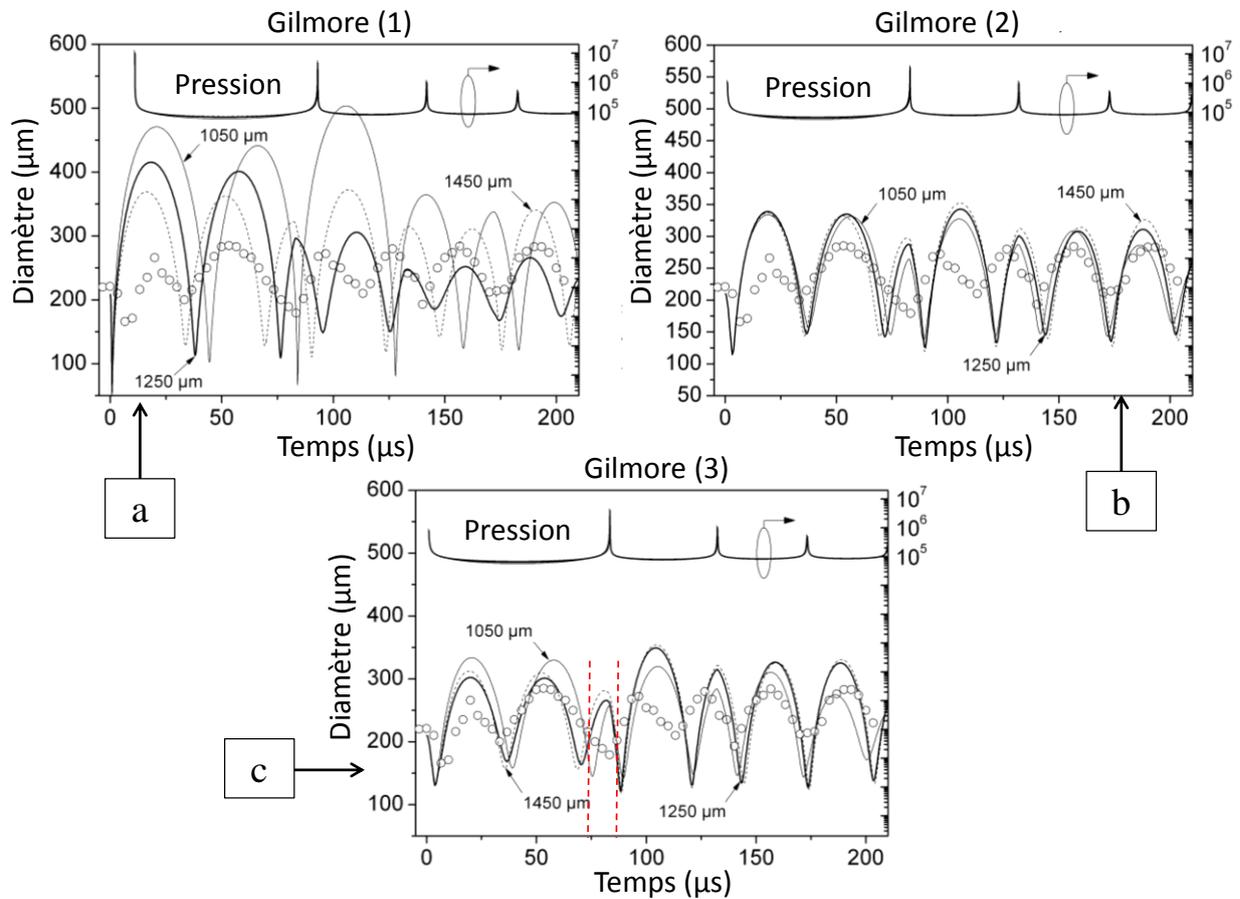


Figure III.23 : Evolution expérimentale et théorique du diamètre de la bulle test en fonction du temps (pour trois valeurs de la distance bulle-surface) et pour trois jeux de paramètres (tab. III.4).

Il est clair que dans le cas ‘Gilmore 3’, l’oscillation expérimentale est mieux reproduite que dans les autres cas. Le nombre d’oscillations est dans ce cas parfaitement prédit par le modèle sauf pour l’oscillation entre 70 et 80 μs qui n’est pas observée expérimentalement. Toutefois, on peut remarquer une contribution dans la phase d’implosion de la bulle à ces temps, marquée par une inflexion assez nette qui pourrait traduire un effet d’amortissement du comportement prédit (fig. III.23 c). Lorsque l’on calcule l’évolution de la pression sur la paroi de la bulle test (fig. III.24), on remarque que le gradient de pression est faible à cet instant, ce qui laisse supposer que cette oscillation est en effet amortie par un effet inertiel.

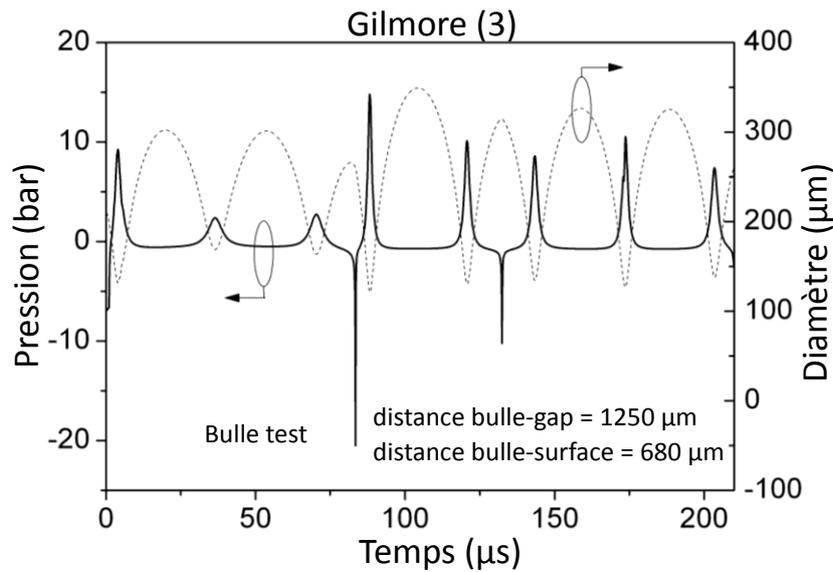


Figure III.24 : Evolutions temporelles du diamètre de la bulle et de la pression à l'interface de la bulle.

Les résultats expérimentaux et théoriques montrent que la bulle test subit toujours une phase d'implosion au début de son oscillation. Ce résultat peut être expliqué par le fait que l'impulsion initiale de pression est suffisamment importante pour créer ce phénomène. Cette implosion est utilisée par la suite pour déterminer la valeur de la pression à $t \sim 0$ (fig. III.25).

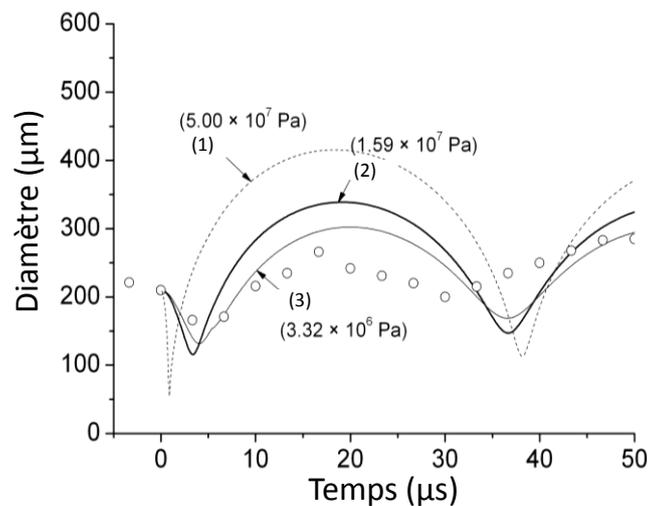


Figure III.25 : Effet de la pression sur la première phase d'implosion de la bulle test.

Grâce à cette approche, il est possible de prédire la pression initiale dans la bulle avec une précision de l'ordre d'un facteur 2–3.

III.6 – Validité du modèle

A l'aide d'une sonde de pression dont le temps de réponse est de l'ordre de 30 ns, des mesures de pression synchronisées avec le claquage dans le liquide ont été réalisées pour tester la validité du modèle. Les mesures ont été réalisées en plaçant la sonde de pression à une

distance de 5 mm de la décharge pour éviter le développement d'un arc entre la pointe et la sonde. Pour différentes conditions de claquage, l'évolution de la pression mesurée par la sonde lors de la première phase d'implosion de la bulle test a été mesurée en fonction du temps (fig. III.26).

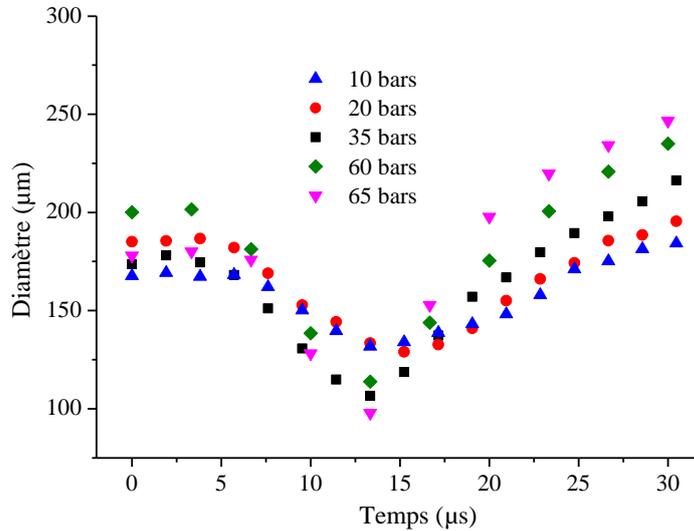


Figure III.26 : Première phase d'implosion expérimentale de la bulle test en fonction de la pression mesurée à de 5 mm de la décharge.

En modélisant les phases d'implosions observées expérimentalement, on peut définir la plage de validité de ce modèle. La figure III.27 représente les valeurs de la pression à $t \sim 0$ prédites par le modèle et les valeurs de pression mesurées dans le liquide à 5 mm de la décharge. Un bon accord entre ces deux valeurs de pression peut être mis en évidence : elles dépendent linéairement l'une de l'autre avec un facteur $\sim 4/3$ qui inclut l'effet d'éloignement de la sonde.

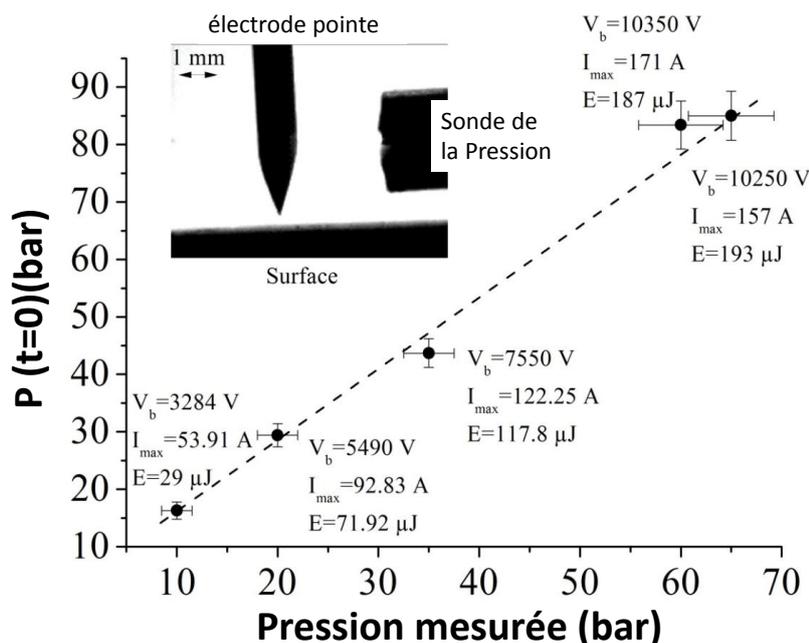


Figure III.27 : Validité du modèle : pression calculée en fonction de la pression mesurée.

III.7 – Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la dynamique d'une bulle créée lors d'une décharge électrique entre une électrode pointe et une électrode plan. Bien que la bulle ne soit pas sphérique, nous avons pu démontrer que les modèles décrivant la dynamique d'une bulle sphérique (modèles de Rayleigh-Plesset et de Gilmore) pouvaient être utilisés.

Nous avons utilisé cette approche de modélisation pour remonter à quelques propriétés de la décharge aux premiers instants, lesquels ne sont pas accessibles expérimentalement avec les moyens dont nous disposons. Ainsi, la vitesse d'ouverture du canal et la pression du canal à $t \sim 0$ ont-elles pu être estimées avec précision.

Dans une seconde partie, nous avons utilisé la possibilité de créer deux décharges successives. La première décharge crée une bulle dite 'bulle test' et la deuxième crée une nouvelle bulle dite 'bulle plasma' qui interagit acoustiquement avec la bulle test. La modélisation de cette dernière, en tenant compte de la présence de la paroi, nous a permis de mieux discriminer entre elles les différentes valeurs de la pression initiale qui conduisent à des solutions identiques au-delà d'une microseconde.

Nous déduisons alors que, dans nos conditions de claquage, la pression initiale est de l'ordre de quelques dizaines voire quelques centaines de bar uniquement. Ceci situe clairement les plasmas en micro-gaps dans le cadre des plasmas non-corrélés.

III.7 – Références

- [Ale2007] Alehossein H and Qin Z 2007 Numerical analysis of Rayleigh–Plesset equation for cavitating water jets *Int. J. Numer. Meth. Eng.* **72** 780–807.
- [Aro1948] Arons A and Yennie D 1948 Energy partition in underwater explosion phenomena *Rev. Mod. Phys.* **20** 519 – 536
- [Bee1942] Beeching R 1942 Resistance to cavitation erosion *Trans. Instr. Engrs. Shipb. Scot.* **85** 210 – 276.
- [Bru2005] Brujan E, Pearson A and J Blake 2005 Pulsating, buoyant bubbles close to a rigid boundary and near the null final Kelvin impulse state *International Journal of Multiphase Flow* **31** 302–317
- [Bru2009a] Bruggeman P and Leys C 2009 Non-thermal plasmas in and in contact with liquids 2009 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 053001
- [Bru2009b] Bruggeman P *et al.* 2009 Characterization of a direct dc-excited discharge in water by optical emission spectroscopy *Plasma Sources Sci. Technol.* **18** 025017 (13pp)
- [Col1965] Cole R 1965 Underwater Explosions *Dover Publ., New York.*
- [Cou1976] Courant R and Friedrichs K O 1976 Supersonic Flow and Shock Waves *Edition Springer.*
- [Dzi2003] Dzida M and Ernst S 2003 Speed of sound in propan-1-ol + heptane mixtures under elevated pressures *J. Chem. Eng. Data* **48**, 1453–1457
- [Gil1952] Gilmore F R 1952 The growth or collapse of a spherical bubble in a viscous compressible liquid *ONR Report 26-4*
- [Her1941] Herring C 1941 Theory of the pulsations of the gas bubble produced by an underwater explosion *OSRD Report 236.*
- [Hil1998] Hilgenfeldt S, Brenner M, Grossman S and Lohse D 1998 Analysis of rayleigh-plesset dynamics for sonoluminescing bubbles *J. Fluid Mech.* **365** 204.
- [Kha2001] Khasanshin T and Shchemelev A 2001 Sound Velocity in Liquid n-Alkanes *High Temp.* **39** 60 – 67
- [Kir1942] Kirkwood J and Bethe H 1942 The pressure wave produced by an underwater explosion *OSRD Rep.* N°588
- [Lan1989] Landau L and Lifchitz E 1989 Mécanique des fluids. Physique théorique **Tome 6 éd. Librairie du globe, édition Mir.**

- [Les1994] Lesaint O and Gournay P 1994 On the gaseous nature of positive filamentary streamers in hydrocarbon liquids. I: influence of the hydrostatic pressure on the propagation *J. Phys. D: Appl. Phys.* **27** 2111 – 2116
- [Lez1987] Lezzi A, Prosperetti A 1987 Bubble dynamics in a compressible liquid. Part 2. Second order theory *J. Fluid Mech.* **185** 289 – 321
- [Mal1991] Malhotra R and Woolf L 1991 Volume ratios $\{V(p)/V(0.1 \text{ MPa})\}$ for n-heptane at temperatures from 278 K to 338 K for pressures up to 400 MPa *J. Chem. Thermodyn.* **23** 49– 57
- [Men1998] Menon S and Lal M 1998 On the dynamics and instability of bubbles formed during underwater explosions *Experimental Thermal and Fluid Science* **16** 305 – 321
- [Mur1985] Muringer M, Trappeniers N and Biswas S 1985 The Effect of Pressure on the Sound Velocity and Density of Toluene and n-heptane up to 2600 bar *Phys. Chem. Liq.* **14** 273 – 296
- [Nig1981] Nigmatulin R, Khabeev N, Nagiev F 1981 Dynamics, heat and mass transfer of vapour-gas bubbles in a liquid *Int. J. Heat Mass Transfer* **24** 1033 – 1044
- [NIST] Thermophysical Properties of Fluid Systems, Chemistry webbook, number 69, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, *National Institute of Standards and Technology*, Gaithersburg MD, 20899. Available on line at: <http://webbook.nist.gov/chemistry/> (data retrieved on January 2012).
- [Ple1949] Plesset M 1949 The dynamics of cavitation bubble *J. Appl. Mech.* **16**, 277–282
- [Por1952] Poritsky H 1952 The collapse or growth of a spherical bubble or cavity in a viscous fluid *Proc. First U.S. National Congress of Applied Mechanics* 813 – 821
- [Pro1986] Prosperetti A, Lezzi A 1986 Bubble dynamics in a compressible liquid. Part1. First-order theory *J. Fluid Mech.* **168** 457 – 478
- [Qot2005] Qotba R 2005 Thèse « Etude expérimentale des phénomènes induits dans un liquide par une injection fortement localisée d'énergie » *LEMD-France*.
- [Ray2006] Ramos-Estrada M, Iglesias-Silva G and Hall K 2006 Experimental measurements and prediction of liquid densities for n-alkane mixtures *J. Chem. Thermodyn.* **38** 337 – 347
- [Ray1917] Rayleigh L 1917 On the pressure developed in a Liquid during the Collapse of a Spherical Cavity *Phil. Mag.* **34** 94 – 98
- [Sch2008] Schilling G, Kleinrahm R and Wagner W 2008 Measurement and correlation of the (p, ρ , T) relation of liquid n-heptane, n-nonane, 2,4-dichlorotoluene, and bromobenzene in

the temperature range from (233.15 to 473.15) K at pressures up to 30 MPa for use as density reference liquids *J. Chem. Thermodyn.* **40** 1095 – 1105

[She1988] Sherpherd J 1988 Interface effects in under water explosions *ONR Workshop Report 43* – 83

[Shi1975] Shima A and Tomita Y 1975 On the Impulse Pressure Accompanying Spherical Bubble Collapse in Liquids *Rep. Inst. Speed Mech.* **31** 97 – 135

[Star2011] Starikovskiy A, Yang Y, Cho Y I and Fridman A 2011 Non-equilibrium plasma in liquid water : dynamics of generation and quenching *Plasma Sources Sci. Technol.* **20** 024003 (7pp)

[Sun1991] Sun T, Bominaar S, Seldam C and Biswas S 1991 Evaluation of the Thermophysical Properties of Toluene and n-Heptane from 180 to 320 K and up to 260 MPa from Speed-of-Sound Data Ber. Bunsenges. *Phys. Chem.* **95** 696 – 704

[Tri1952] Trilling L 1952 The collapse and rebound of a gas bubble *J. Appl. Phys.* **23** 14

[Vok1986] Vokrka K 1986 A method for evaluating experimental data in bubble dynamics studies *Czech J. Phys. B* **36** 600 – 615

[Zha2009] Zhang A, Yao X and Feng L 2009 The dynamic behavior of a gas bubble near a wall *Ocean Engineering* **36** 295 – 305

Chapitre IV
Etude des impacts
obtenus à la surface d'un
matériau massif, en
couche mince ou nano-
structurée

Chapitre IV : Etude des impacts obtenus à la surface d'un matériau massif, en couche mince ou nano-structurée

L'interaction d'une décharge avec la surface des électrodes est un mécanisme fondamental à étudier. Dans cette partie, nous allons nous concentrer sur l'étude de l'interaction entre un plasma généré lors d'une décharge électrique dans l'heptane liquide et la surface d'un matériau constituant les électrodes. Dans la littérature scientifique, ce genre d'interaction renvoie à différents procédés d'usinages par décharge électrique¹.

IV.1 – Généralités

A la fin de XVIII^{ème} siècle, le physicien britannique Priestley découvrait l'effet érosif des décharges électriques. En effectuant un travail de recherche sur ce phénomène, les époux Lazarenko, deux chercheurs soviétiques, proposaient d'exploiter l'érosion observée des surfaces afin de développer un procédé contrôlé d'usinage des métaux. En 1943 [Laz1943], ils réussissaient à mettre au point la technique d'usinage par électro-érosion, appelée ainsi en raison du fait qu'une succession d'étincelles s'établissent entre deux électrodes métalliques immergées dans un liquide diélectrique. Le principe du générateur de décharges, appelé circuit Lazarenko, a longtemps été utilisé dans le développement de générateurs pour des dispositifs d'électro-érosion, et reste encore très utilisé industriellement.

Au début, les usinages par étincelles et par arcs étaient considérés comme équivalents et étaient censés recouvrir des phénoménologies identiques. Avec le développement de ces procédés, des différences sont apparues, l'usinage par étincelles étant plutôt dédié à la fabrication d'objets nécessitant des côtes précises, pouvant aujourd'hui atteindre le micromètre alors que l'usinage par arcs est considéré comme un procédé plus grossier permettant des usinages sub-millimétriques [Sch2004].

Pour simplifier, on unifiera par la suite les différentes appellations de l'usinage par décharges électriques en utilisant la notation anglaise Electrical Discharge Machining et son sigle « EDM ».

¹ Il existe différentes terminologies de procédés d'usinage par décharges électriques tels que l'usinage par électro-érosion, l'usinage par étincelles ou encore l'usinage par arcs électriques. La différence est souvent liée aux caractéristiques électriques (tension, courant et durée de pulse) du procédé. Cet aspect ne sera pas abordé dans ce chapitre.

A partir de 1960, lorsque la technologie des semi-conducteurs a été développée, il a été possible de construire des générateurs pulsés permettant de créer une décharge unique et d'étudier spécifiquement ses caractéristiques. En réalité, ces avancées ont permis d'élargir les sujets de recherche dans le domaine de l'EDM et d'aborder les processus physiques complexes qui interviennent lors de la formation d'une décharge. Ces phénomènes ont des constantes de temps caractéristiques très différentes allant de la nanoseconde (voire quelques centaines de picosecondes) jusqu'à la seconde.

Grâce aux techniques de micro-fabrication, il est possible maintenant de réaliser des électrodes ayant une section sub-micrométrique, permettant de créer des trous micrométriques. On parle alors de micro-EDM [Ho2003, Ega2010]. Plus récemment, de nouvelles technologies, basées sur l'utilisation d'un microscope à force atomique, ont permis de proposer des procédés de nano-EDM, avec une résolution de quelques nanomètres seulement [Muh2012].

Aujourd'hui, l'EDM est utilisé dans divers secteurs industriels, pour usiner des matériaux conducteurs ou semi-conducteurs [Ho2003, Mar1989, Pet1988]. Le plus gros utilisateur est le secteur de l'outillage. Le procédé est aussi utilisé en aéronautique, pour des perçages ou des usinages sur des aubes ou des disques de turbine. Les autres secteurs d'utilisation sont le nucléaire, le médical, la mécanique générale et l'automobile.

L'EDM est incontournable pour réaliser des formes complexes dans des matériaux à hautes caractéristiques mécaniques. Ses concurrents potentiels sont l'usinage à grande vitesse et le prototypage rapide qui sont plus flexibles mais moins précis que l'EDM.

Récemment, l'idée d'utiliser l'érosion des matériaux induite par des décharges en phase liquide a été reprise dans le domaine de l'exploitation des gaz de schiste. Le principe consiste à générer une décharge dans un liquide (le plus souvent de l'eau) entre deux électrodes proches de la surface que l'on souhaite éroder.

Même si les applications du procédé EDM sont fortement développées, l'interaction de la décharge avec la surface des matériaux demeure un domaine à explorer pour quantifier les principaux phénomènes physiques mis en jeu et optimiser les modifications subies par les matériaux.

IV.2 – Principe physique de l'EDM

En général, le fonctionnement d'une machine EDM consiste à utiliser un outil et une pièce. L'outil est l'électrode pointe sur laquelle la tension et/ou le courant sont appliqués. La pièce

c'est le matériau à usiner, c'est la contre-électrode qui sera liée à la masse du système. La distance interélectrodes dans une machine à EDM est souvent sub-millimétrique.

Beaucoup d'études expérimentales et théoriques ont été effectuées pour mieux comprendre les mécanismes gouvernant un processus EDM.

Nous représentons figure IV.1 la géométrie classique d'une machine EDM pour l'usinage des pièces et la géométrie retenue pour éroder la roche lors de l'exploitation des gaz de schiste.

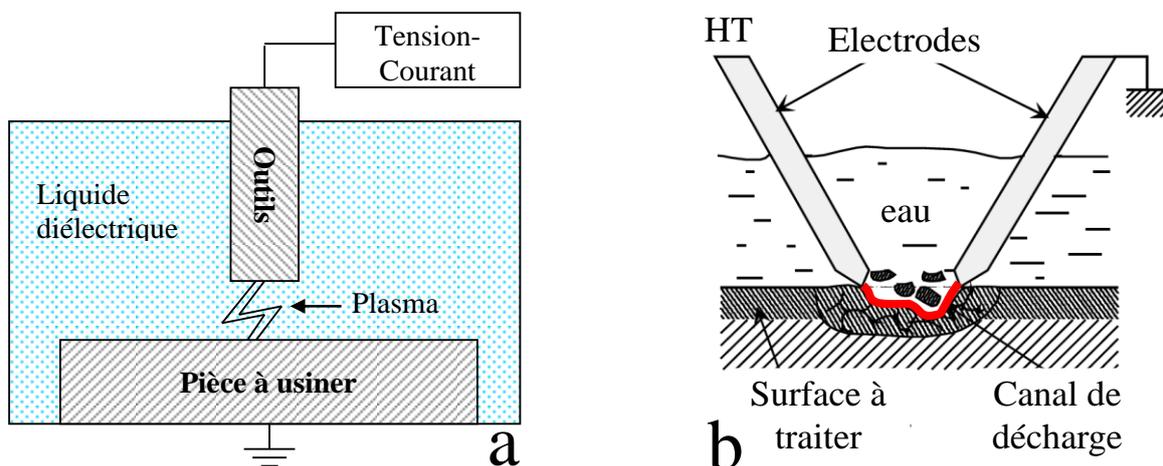


Figure IV.1 : Géométries d'une machine EDM classique a) pour usiner des pièces et b) pour éroder des roches [Tou2005].

L'usinage par EDM s'opère dans un milieu diélectrique liquide (EDM humide) ou gazeux (EDM sec). L'application de la tension et/ou du courant sur l'électrode pointe (l'outil) conduit au claquage du liquide et à la formation d'une étincelle qui va éroder les électrodes. En fait, la situation est beaucoup plus complexe, parce que beaucoup de phénomènes physiques ont lieu simultanément dans l'espace inter-électrodes et leur diagnostic n'est pas toujours facile à mettre en œuvre, ni même technologiquement possible [Yeo2007, Das2003, Hei1976].

Généralement, les processus physiques accompagnant la formation d'une décharge dans un liquide sont classés en fonction du temps de la manière suivante (fig. IV.2) :

1 – Le pré-claquage. Cette phase, correspondant à l'apparition d'une perturbation (de quelques μm de diamètre), est caractérisée par un indice de réfraction différent de celui du liquide environnant, au voisinage de l'électrode de faible rayon de courbure. Ceci est souvent décrit comme étant dû au passage d'un courant de faible intensité dans le milieu sans que ce dernier claque. Suivant la nature du liquide (polaire ou non-polaire) et les caractéristiques électriques appliquées, le courant de pré-claquage peut chauffer localement le milieu en formant une microcavité gazeuse où la décharge s'initiera.

2 – La deuxième phase est la phase d'initiation de la décharge, appelée aussi phase d'ionisation. Sous l'effet de la haute tension appliquée entre les électrodes, le plasma s'initie

au niveau de l'électrode de faible rayon de courbure où l'intensité du champ est maximale, et se développe progressivement en un canal de plasma. Cette phase ne dure qu'un temps très bref (10 à 100 ns) créant une onde de choc. Cette dernière se propage d'une manière isotrope dans le milieu, mais la présence de la pièce (électrode plane) absorbe et reflète cette onde dont l'un des premiers effets est de nettoyer la surface de l'électrode plane.

3 – Pendant la troisième phase, le plasma atteint la contre-électrode. Les flux de particules positives et négatives se dirigent respectivement vers la cathode et vers l'anode. La décharge est fortement concentrée dans un canal de petite section, et il en résulte des densités de courant très élevées et des radiations très intenses. Celles-ci entraînent des effets physico-chimiques et thermiques importants : chauffage local des électrodes, fusion et évaporation des matériaux, dégradation du liquide diélectrique, etc.

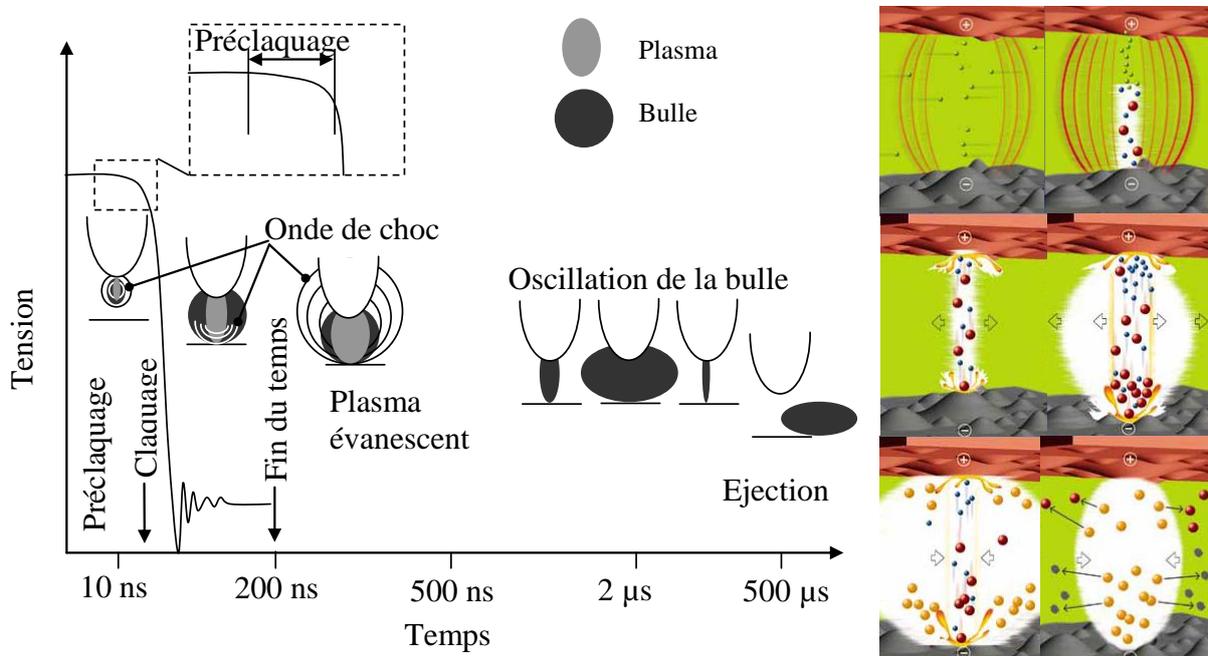


Figure IV.2 : A gauche : description des processus physiques principaux lors d'une décharge électrique dans un liquide diélectrique. A droite : représentation illustrée d'après [OEL].

4 – La quatrième phase est liée à la coupure du plasma. La relaxation du milieu conduit à une trempe des gouttelettes de métal fondu émise par le puits liquide. Simultanément, la température globale diminue et le milieu devient optiquement mince.

5 – La dernière phase se traduit par la formation d'une bulle de gaz dans l'espace inter-électrodes. Cette bulle se trouve entourée par le liquide et les électrodes elles-mêmes. Suite à la différence de température entre le liquide, les électrodes et la bulle, des phénomènes violents ont lieu. La décharge se termine par un effet hydrodynamique : la bulle croît jusqu'à ce que sa pression interne soit minimale puis, sous l'effet de la pression hydrostatique du

liquide, son volume diminue. Plusieurs phases d'oscillations successives, d'expansion-implosion, peuvent être observées avant que la bulle soit évacuée de l'espace interélectrodes. Dans la communauté des utilisateurs d'EDM, beaucoup de travaux abordent le problème de la dissipation de l'énergie à la surface des électrodes [Izq2009, Sin1999, Pat1989, Erd1983, Ika1995, Mar2006]. Par conséquent, les données relatives à ce sujet sont nombreuses et montrent une divergence de résultats remarquable. Pour l'instant, le paramètre le plus étudié est la proportion d'énergie transmise du plasma vers les électrodes. La valeur de ce facteur est très mal connue et varie de quelques pourcents jusqu'à ~ 50 % [Yeo2001, Das2003]. La méconnaissance de cette grandeur conduit à des bilans d'énergie entre les différents mécanismes impliqués très approximatifs.

Dans ce chapitre, nous allons tâcher de corréler l'énergie délivrée par le générateur avec les caractéristiques des impacts obtenus. Nous travaillerons toujours en fixant une distance inter-électrodes micrométrique afin d'éviter tout effet de filamentation. Nous allons notamment observer que l'énergie délivrée par le générateur ne peut pas être corrélée facilement avec l'énergie nécessaire à la création d'un impact. A travers ce chapitre, nous démontrerons notamment que la quantité de charges déposées est le paramètre le plus pertinent pour caractériser l'impact formé. Nous verrons enfin que les propriétés physico-chimiques de la surface influencent la morphologie de l'impact.

IV.3 – Protocole d'étude

Pour réaliser cette étude, nous utilisons le dispositif expérimental présenté au chapitre II. La haute tension est appliquée entre une électrode pointe et une contre-électrode plane.

Nous rappelons que les deux électrodes sont immergées dans l'heptane (volume de 10 cm³) à pression atmosphérique et température ambiante. La haute tension alimente la pointe à travers une résistance de ballast pour contrôler le courant maximal. La distance inter-électrodes est ajustable manuellement et est typiquement fixée entre 10 et 100 µm à l'aide d'une vis micrométrique disposant d'un pas de déplacement de 10 µm. L'électrode plane est liée à la masse du système au moyen d'une résistance de faible valeur : 12 Ω. L'électrode pointe est un fil de platine de diamètre 50 µm. Nous notons que l'effet de la pollution du liquide causée par les débris métalliques et le carbone synthétisé n'est pas pris en compte dans cette étude en raison du faible nombre de décharges réalisées. En effet, des séries de ~30 impacts (donc ~30 décharges) sont effectuées avant de procéder à un changement du liquide et effectuer une nouvelle série de mesures.

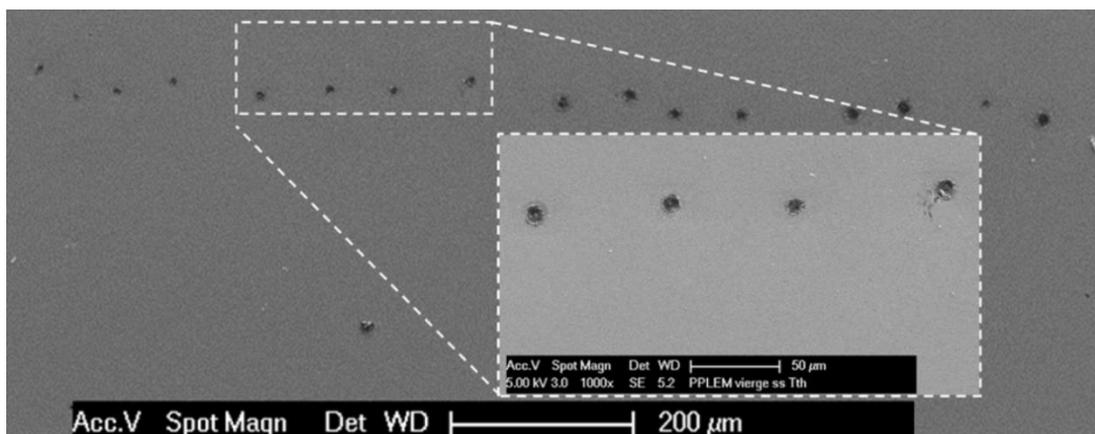


Figure IV.3 : Ligne d'impacts obtenue sur une couche de Fe (300 nm) déposée sur silicium en déplaçant simplement l'échantillon entre deux impacts successifs.

Figure IV.3, nous observons une série d'impacts créés sur une couche mince de fer (épaisseur 300 nm) déposée sur silicium. Cette série a été obtenue simplement en déplaçant le substrat sous l'électrode pointe.

Chaque impact créé a été analysé et corrélé aux signaux électriques qui lui correspondent : courant de la décharge i et tension de claquage u enregistrés lors de chaque événement (fig. IV.4).

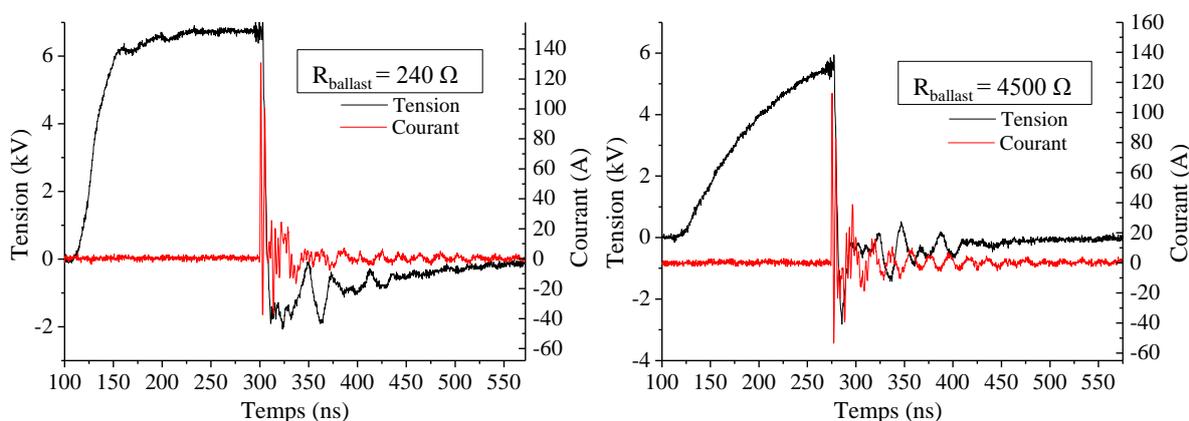


Figure IV.4 : Caractéristiques électriques d'une décharge pour deux valeurs différentes de la résistance de ballast.

Ensuite, la quantité de charge injectée est obtenue en intégrant le courant en fonction du temps : $q = \int i \cdot dt$ et la quantité d'énergie dissipée est évaluée en calculant $E = \int u \cdot i \cdot dt$.

La quantité de charge injectée est contrôlée en variant la valeur de la résistance de ballast (de quelques dizaines d'ohms à quelques kilo-ohms) et en jouant sur la distance interélectrodes. Cette valeur peut changer au fil du temps, l'application répétée de hautes tensions pouvant induire une perte des propriétés de la résistance de ballast. Pour cette raison, une vérification périodique est nécessaire. Les résistances utilisées sont les suivantes : 200 Ω, 240 Ω, 480 Ω, 1 kΩ, 4,35 kΩ et 4,5 kΩ. L'objectif est, d'une part, d'accumuler un grand nombre de données

pour vérifier la reproductibilité des impacts et, d'autre part, de disposer d'une large gamme de charges délivrées.

IV.4 – Dépôt d'énergie

L'énergie déposée par le générateur dépend de la résistance de ballast et de la distance inter-électrode. Cette dépendance a été étudiée pour différents matériaux d'électrodes et est représentée figure IV.5 (a). Nous observons que si la valeur de la résistance change de 0,24 à 4,35 k Ω (soit un facteur proche de 20), la distance inter-électrodes n'est réduite dans le même temps que d'un facteur 2 pour parvenir à claquer le liquide à une tension fixée.

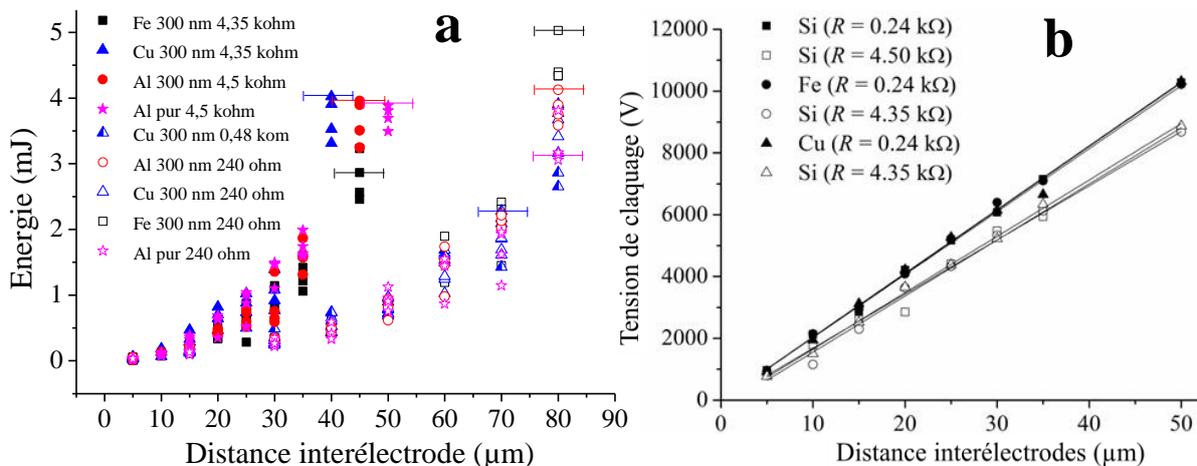


Figure IV.5 : Evolution de a) l'énergie injectée et b) de la tension de claquage en fonction de la distance inter-électrodes pour différents matériaux et différentes résistances de ballast.

L'évolution de la tension du claquage en fonction de la distance interélectrodes est représentée figure IV.5 (b). Nous trouvons une évolution linéaire qui dépend de la résistance de ballast dans le circuit et nous constatons que l'intensité du champ de claquage est de l'ordre de $2 \times 10^8 \text{ V m}^{-1}$. Virwani *et al.* [Vir2007] ont utilisé un modèle basé sur la théorie de l'avalanche électronique (modèle de Townsend) pour prédire la tension de claquage dans un nano-gap, sans pouvoir toutefois y parvenir. En utilisant ce modèle, nous arrivons à une conclusion identique à la leur, à savoir que la théorie de Townsend ne s'applique pas non plus dans nos conditions de claquage.

Ensuite, nous avons étudié l'évolution du diamètre de l'impact créé par la décharge en fonction de l'énergie injectée. Cette étude a été faite pour tous les matériaux cités dans ce chapitre (*i.e.* aluminium, cuivre, fer, silicium). La figure IV.6 montre les résultats obtenus pour l'aluminium massif et pour une couche mince de 300 nm d'aluminium déposée sur silicium. On remarque qu'en changeant la résistance de ballast, l'énergie injectée ne change pas. En revanche, on peut obtenir des impacts de diamètres différents pour une même énergie

injectée (fig. IV.7). Autrement dit, un impact de diamètre donné peut être obtenu avec deux énergies différentes.

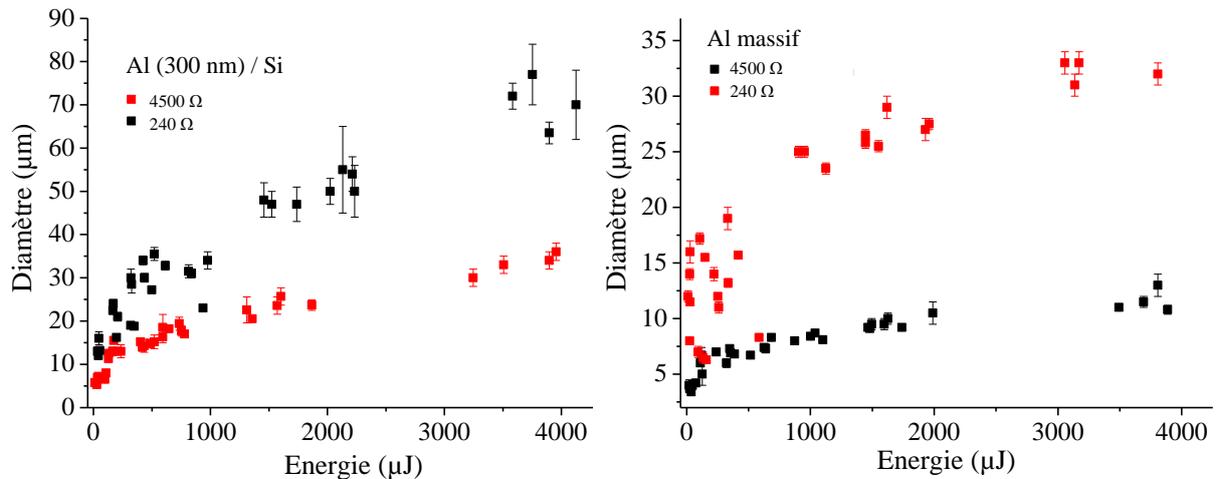


Figure IV.6 : Evolution du diamètre d'impact en fonction de l'énergie injectée sur l'aluminium (massif et en couche mince) pour des résistances de ballast différentes.

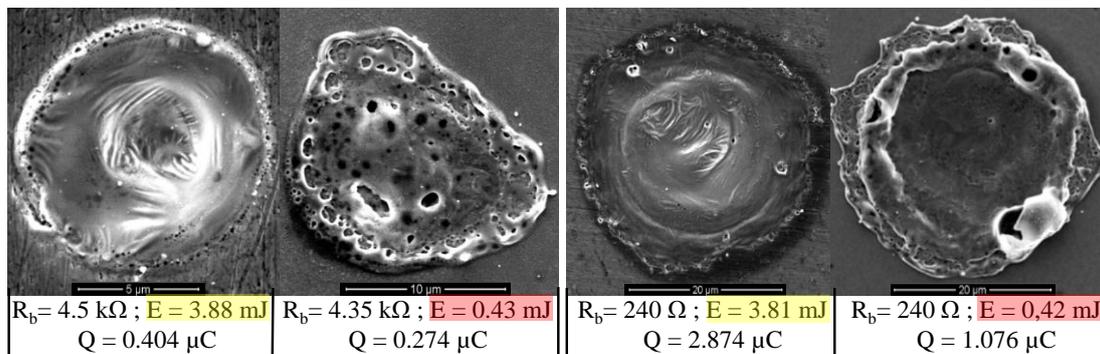


Figure IV.7 : différents diamètres et formes d'impacts pour des énergies pratiquement égales.

Le changement de la distance inter-électrodes signifie que l'énergie nécessaire à créer la colonne de plasma varie. Le diamètre évolue d'une façon monotone en fonction de l'énergie, c'est-à-dire que la variation de la distance interélectrodes affecte la colonne du plasma d'une façon telle que la relation entre ces deux paramètres est univoque. Cependant, le diamètre de l'impact est limité par la quantité de charges qui dépend de la résistance de ballast présente dans le circuit. C'est probablement pour cette raison que les résultats de la littérature relatifs à la dépendance des impacts avec la quantité d'énergie déposée donnent des dispersions fortes [Jut2001, Yeo2001, Das2003, Zha2013]. Par conséquent, nous étudierons par la suite la dépendance du diamètre de l'impact uniquement en fonction de la quantité de charges déposées, exprimée en Coulomb.

IV.5 – Dépôt de charge

Dans cette partie, nous étudierons l'évolution du diamètre des impacts en fonction de la quantité de charges injectées lors d'une décharge. Cette étude sera conduite avec des

matériaux massifs et des couches minces déposées sur silicium. Nous démontrons ainsi que c'est la densité de charges qui influence principalement la taille de l'impact formé [Ham2013a]. L'énergie injectée reste un paramètre influant sur le diamètre d'impact mais dans des conditions bien précises de distance interélectrodes et de résistance de ballast.

IV.5.1 – Matériaux massifs

Comme nous l'avons déjà mentionné, la charge déposée est calculée en intégrant le courant de la décharge en fonction du temps. Nous avons étudié l'évolution du diamètre des impacts en fonction de la charge injectée pour différents matériaux. La figure IV.8 montre l'évolution du diamètre des impacts obtenus sur silicium, cuivre, fer et aluminium.

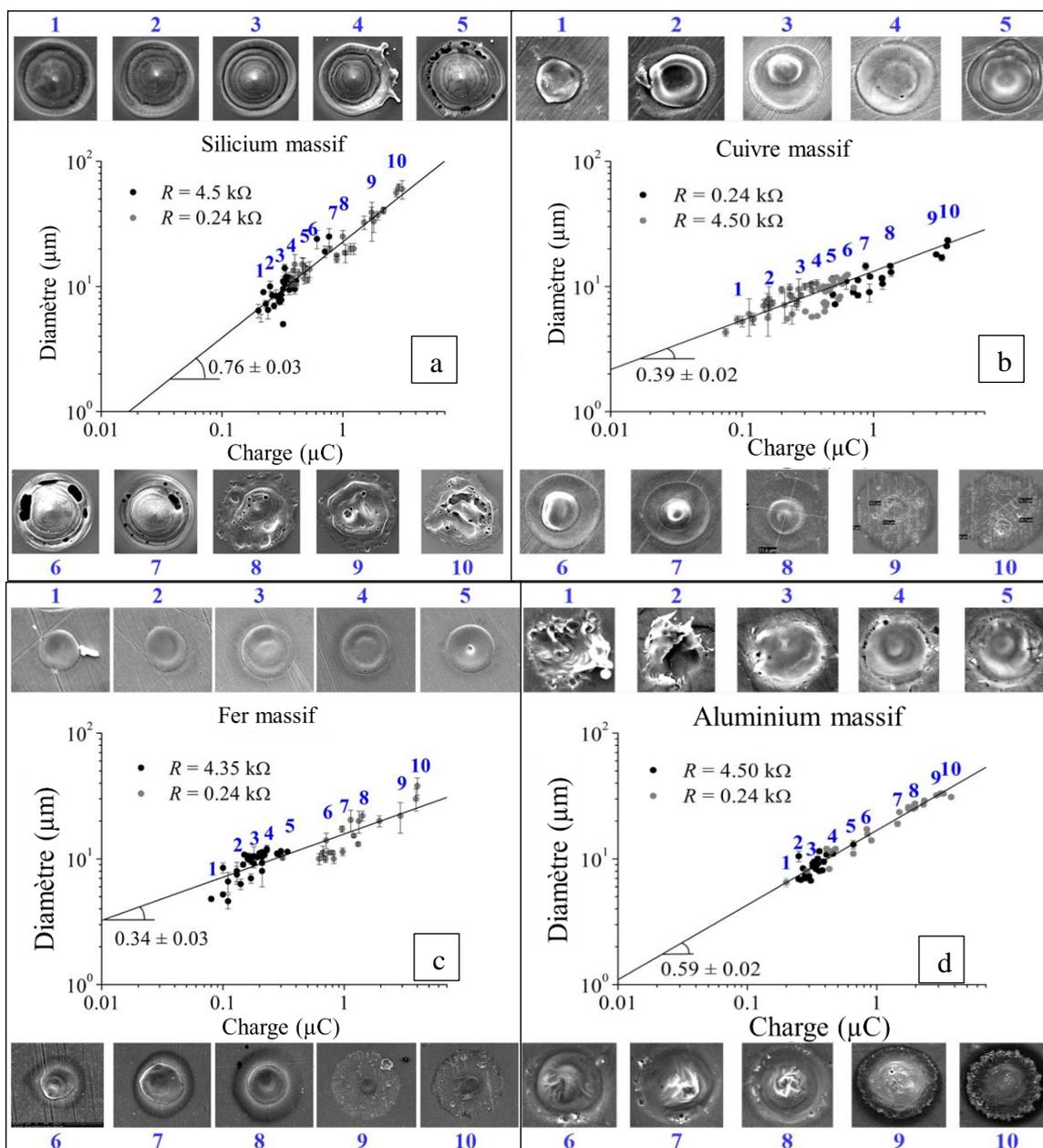


Figure IV.8 : Evolution du diamètre d'impact en fonction de la charge injectée pour a) Si, b) Cu, c) Fe et d) Al.

D'une façon générale, on remarque que le diamètre de l'impact d évolue en fonction de la charge Q suivant une loi de puissance :

$$d = C \times Q^n, \quad (1)$$

C et n sont des constantes déterminées par interpolation des points expérimentaux au moyen de cette loi.

Sur chaque graphique présenté figure IV.8, nous avons sélectionné une micrographie d'un impact représentatif de l'ensemble des impacts observés sur toute la gamme de quantité de charges étudiée.

Dans le cas du silicium (fig. IV.8 a), l'évolution de la forme de l'impact est claire. Chaque impact contient un nombre variable de cercles concentriques avec une pointe au centre. Le nombre de cercles augmente avec la quantité de charges injectées et à partir d'une certaine valeur, des trous commencent à apparaître dans l'impact (fig. IV.9). Si la quantité de charge augmente encore, nous voyons une région fondue et rugueuse autour de l'impact.

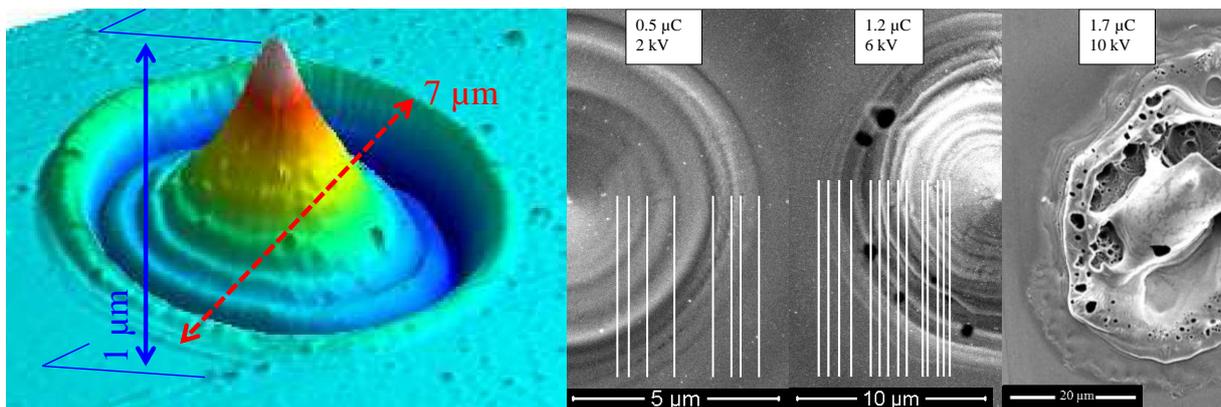


Figure IV.9: Le nombre de cercles concentriques, caractérisant l'impact sur Si, augmente en fonction de la charge jusqu'à ce qu'une zone fondue apparaisse pour une forte charge.

Le cuivre et le fer ont un comportement similaire (fig. IV.8 b et c), l'évolution de la forme de l'impact est compréhensible jusqu'à $1 \mu\text{C}$. Un impact ondulé croît simplement en diamètre. Il s'avère que les ondulations sont plus serrées au centre de l'impact. Une déplétion peut aussi être observée.

Quand la quantité de charge augmente ($> 1 \mu\text{C}$), un second phénomène a lieu correspondant à une deuxième décharge qui peut apparaître 200 ns après la fin de la première décharge. Cette seconde décharge se forme donc dans la bulle gazeuse créée par la première décharge. Les mesures électriques montrent facilement cet effet en visualisant un pulse de courant positif d'une durée d'environ 100 ns. Dans les cas du cuivre et du fer, les rayures de polissage sur la surface sont décorées par de petits impacts conduisant à des structures organisées en parallèle autour de l'impact (fig. IV.10). L'observation de signaux électriques similaires dans le cas de décharges sur des substrats d'aluminium ou de silicium ne donne cependant pas lieu à une

structuration de surface comparable à celle observée avec les deux autres éléments métalliques.

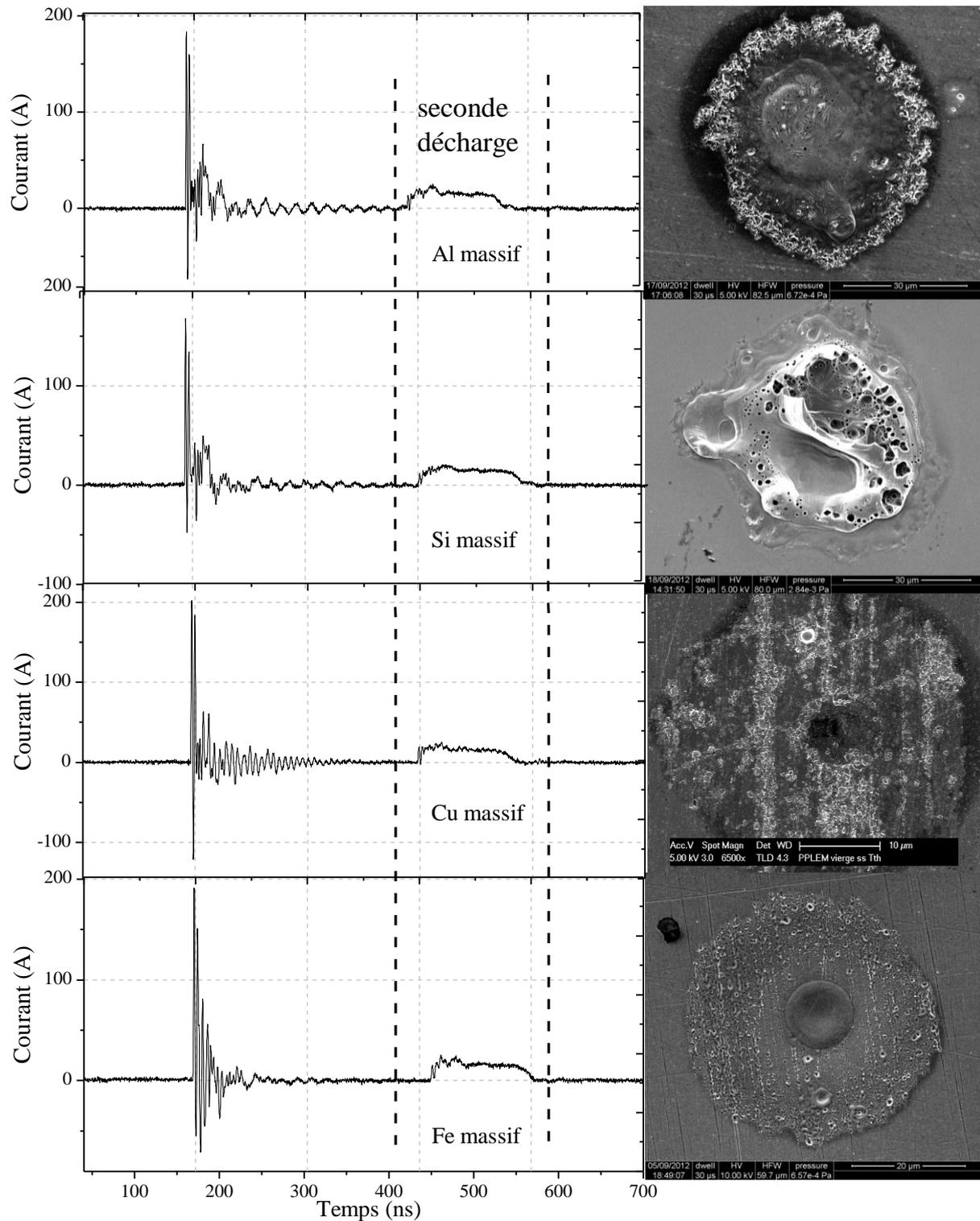


Figure IV.10 : Décharges principales et secondaires et impacts correspondant sur différents matériaux.

En considérant une évolution du diamètre de l'impact selon une loi de puissance (éq. 1), on peut déterminer les constantes caractéristiques de la loi de comportement. Les constantes ont été déduites et sont fournies dans le tableau IV.1.

Matériau massif	Aluminium	Cuivre	Fer	Silicium	moyenne
<i>C</i>	1,22	1,12	1,20	1,36	1,25 ± 0,15
<i>n</i>	0,59	0,39	0,34	0,76	0,52 ± 0,17

Tableau IV.1 : Constantes *C* et *n* du fit pour chaque type de matériau.

IV.5.2 – Matériaux en couches minces

Dans cette partie, nous étudions le comportement des impacts en fonction de la charge sur des matériaux en couches minces déposées sur silicium.

Dans un premier temps, nous avons abordé le cas de couches minces d'épaisseur égale à 1 μm . Il s'avère que les résultats sont parfaitement superposables à ceux obtenus avec des matériaux massifs. Le cas du cuivre, par exemple, est représenté figure IV.11.

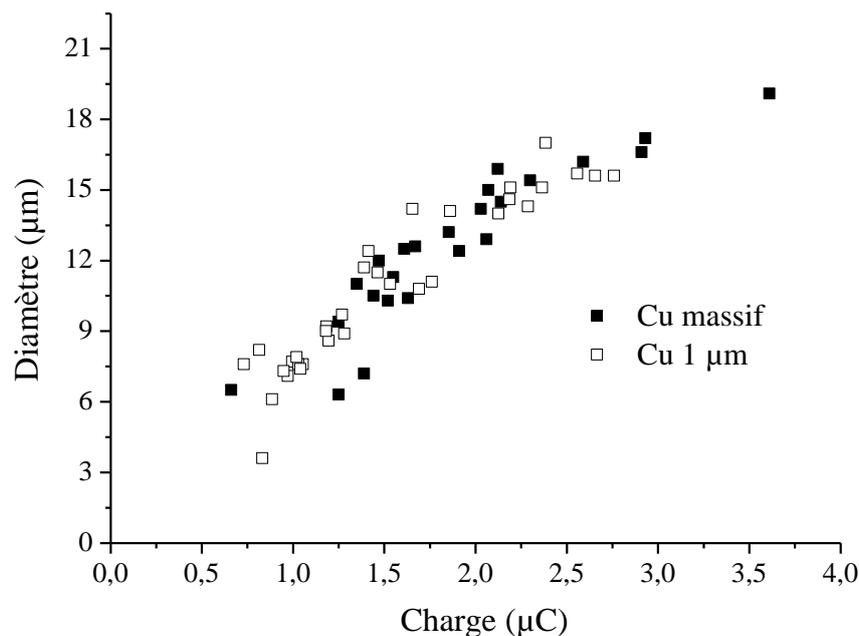
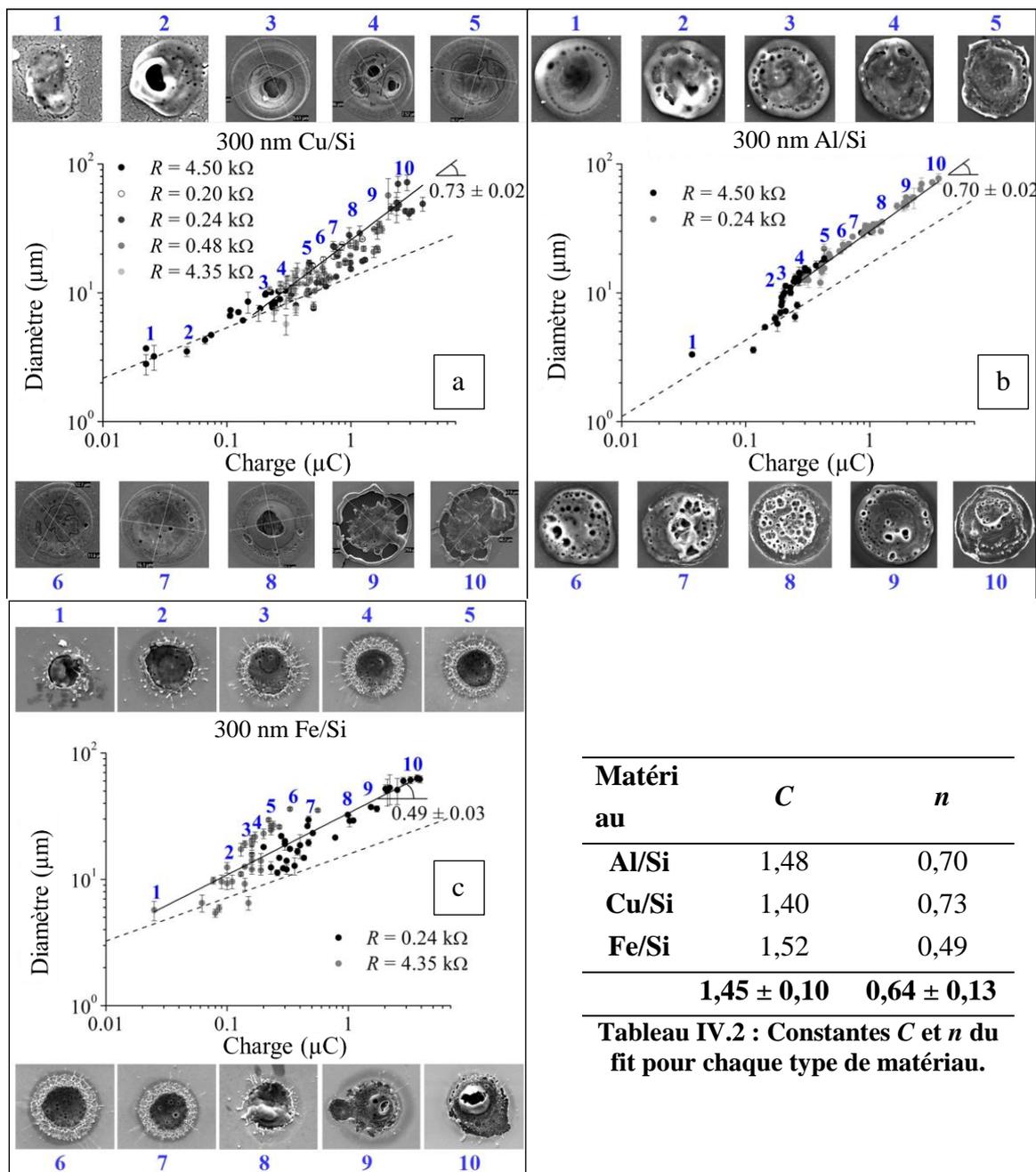


Figure IV.11 : Diamètre d'impact en fonction de la charge injectée pour le cuivre massif et une couche mince de cuivre d'un micromètre déposée sur silicium.

Pour observer des différences de comportement, nous avons dû travailler avec des couches minces d'épaisseur égale à 300 nm, ce qui est de l'ordre de grandeur de la profondeur des impacts réalisés sur matériaux massifs.

Figure IV.12, l'évolution du diamètre de l'impact est représentée en fonction de la charge injectée dans les 3 cas suivants : Cu/Si ; Al/Si et Fe/Si.



Matériau	C	n
Al/Si	1,48	0,70
Cu/Si	1,40	0,73
Fe/Si	1,52	0,49
	$1,45 \pm 0,10$	$0,64 \pm 0,13$

Tableau IV.2 : Constantes C et n du fit pour chaque type de matériau.

Figure IV.12 : Evolution du diamètre des impacts obtenus sur couche mince (300 nm) en fonction de la charge injectée pour a) Cu/Si, b) Al/Cu et c) Fe/Si. Les traits pleins correspondent à l'ajustement des données obtenues sur couche mince et les traits pointillés correspondent à l'ajustement des données obtenues sur matériau massif.

Comme dans le cas de matériaux massifs, nous remarquons encore une dépendance linéaire entre le diamètre de l'impact et celui de la charge injectée. Les impacts sur la couche de cuivre (fig. IV.12 a) peuvent avoir un ou plusieurs trous et sont en général recouverts d'une croûte qui s'élève au-dessus du silicium. A des charges élevées, le cuivre est fondu et éjecté vers l'extérieur, ce qui crée un bourrelet en laissant un creux au centre.

Les impacts sur couche d'aluminium (fig. IV.12 b) sont caractérisés par des trous nanométriques qui pourraient être expliqués par l'émission des gaz dissous dans l'aluminium fondu. C'est un peu comme si l'on voyait l'aluminium rentrer en fusion.

D'autre part, les impacts sur une couche de fer (fig. IV.12 c) peuvent être décrits par l'émission vers l'extérieur de gouttelettes de liquide provenant d'un puits central qui forme un creux.

Les constantes caractéristiques de la loi de comportement du système couche/silicium sont fournies pour des charges supérieures à 0,2 μC dans le tableau IV.2.

IV.5.3 – Comparaison : matériaux massifs - matériaux en couches minces

Les comportements linéaires observés pour chaque type de couches minces s'écartent de ceux des matériaux massifs à partir d'une charge seuil qui augmente en passant du fer à l'aluminium puis au cuivre (figure IV.12). Nous avons extrapolé les données mesurées pour les matériaux massifs aux plages de faibles charges (inférieures à 0,2 μC) afin de mettre en évidence que les évolutions observées selon les matériaux choisis se rejoignent lorsque l'on est en massif ou en couche mince. Logiquement, à une énergie suffisamment faible, les couches de 300 nm d'épaisseur se comportent bien comme des massifs. Au-dessus de la valeur seuil de 0,2 μC , l'influence du substrat de silicium commence à être sensible. Dans le cas de l'aluminium (fig. IV.12 b), la transition entre couche mince et massif est très abrupte. Toutefois, en raison de l'incertitude des données, nous ne pouvons pas dire si ce comportement abrupte est spécifique ou non à l'aluminium.

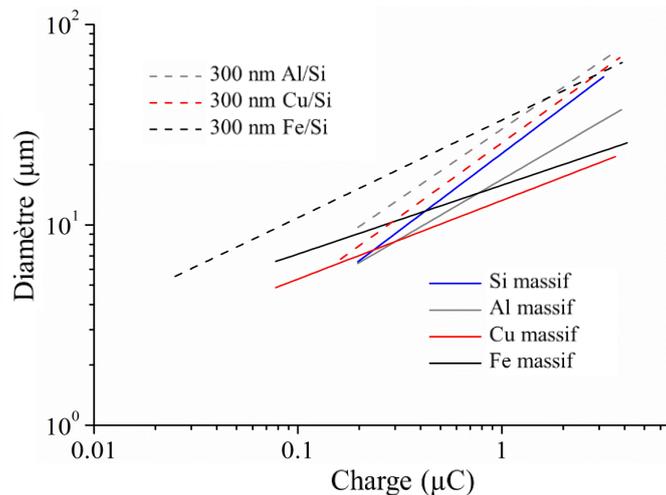


Figure IV.13 : Evolution du diamètre de l'impact en fonction de la charge pour tous les matériaux.

Figure IV.13, nous avons superposé tous les résultats de lois de comportement issues des résultats expérimentaux. Les valeurs caractéristiques de C et n de l'équation ($d = C \times Q^n$) sont

fournies dans les tableaux IV.1 et IV.2. Nous constatons que C est à peu près constante: pour les matériaux massifs $C \sim 1,25 \pm 0,15$ et pour les couches minces $C \sim 1,45 \pm 0,10$. Quant à la puissance n , elle dépend du matériau et du fait qu'il soit en couche mince ou massif.

Plusieurs conclusions principales peuvent être tirées:

- pratiquement, le plus petit impact obtenu a un diamètre $\sim 5 \mu\text{m}$,
- dans le cas de couches minces, le diamètre des gros impacts (forte charge) tend vers le diamètre des impacts obtenus sur silicium,
- pour des charges intermédiaires, les impacts obtenus sur couches minces ne sont pas (seulement) gouvernés par le silicium,
- il existe une similitude de comportement entre les impacts obtenus sur fer et ceux obtenus sur cuivre massif,
- à fortes charges, les diamètres d'impacts sur les matériaux massifs ne sont pas égaux, mais respectent l'ordre suivant : $d_{Si} > d_{Al} > d_{Fe} > d_{Cu}$.

IV.6 – Discussion

Les discussions sur les impacts sont généralement focalisées sur la compréhension des phénomènes fondamentaux liés à leur formation. Le paramètre clé le plus étudié est le diamètre de l'impact que l'on essaie souvent de relier au diamètre du canal de plasma.

Nous allons supposer dans un premier temps que le diamètre du canal est proportionnel au diamètre de l'impact sur les électrodes, afin de comparer nos données aux informations disponibles sur les évolutions temporelles des diamètres de plasmas. Cette hypothèse n'implique donc pas une relation entre le temps nécessaire pour étendre le plasma radialement et le temps nécessaire pour créer l'impact. L'approche la plus simple consiste à décrire l'évolution temporelle du canal de décharge au moyen de l'équation suivante [Pat1989] :

$$d_{plasma} \approx t^n \quad (2)$$

où n est une valeur empirique. Revaz *et al.* [Rev2005] choisissent $n=0,2$. Evans *et al.* [Eva2008] montrent que l'évolution de la taille du plasma en fonction du temps est plus complexe mais peut être décrite par une loi puissance.

Erden [Erd1983] a déduit d'expériences que le canal du plasma est influencé par la nature du liquide diélectrique et du matériau de l'électrode. Il suggère que le diamètre du plasma dépend à la fois du temps et de la puissance absorbée par le plasma W :

$$d_{plasma} \approx W^m t^n, \quad (3)$$

Ikai et Hashiguchi [Ika1995] ont montré que le rayon du plasma est lié à l'intensité du courant et à la durée du pulse selon l'équation :

$$d_{plasma} \approx I^{0,43} t^{0,44}, \quad (4)$$

Dans cette équation, on remarque une dépendance directe du diamètre du plasma en fonction du courant et du temps, *i.e.* de la charge déposée.

Yeo *et al.* [Yeo2007] ont étudié spécifiquement l'effet de l'énergie déposée pour des distances inter-électrodes micrométriques. Dans leurs travaux, ils ont obtenu des impacts de taille $\sim 15 \mu\text{m}$ pour une énergie de $50 \mu\text{J}$ et une distance inter-électrodes de $\sim 3 \mu\text{m}$. L'énergie déposée est modifiée en changeant la distance inter-électrodes de $2,5$ à $4,5 \mu\text{m}$ tout en gardant la tension appliquée constante. Les auteurs ont trouvé que le diamètre moyen d'impact d augmente en fonction de l'énergie selon l'équation suivante :

$$d_{impact} \approx E^{0,41}, \quad (5)$$

Yeo *et al.* ont conclu que le volume du cratère dépend linéairement de l'énergie. Cette conclusion est basée sur l'hypothèse que le matériau est totalement ablaté de la zone surchauffée (centre de l'impact).

Cette hypothèse n'est pas toujours vérifiée dans notre cas. En effet, au lieu d'être enlevée, la partie centrale est parfois seulement rehaussée par rapport à la surface initiale.

En utilisant une électrode du même genre que celle employée par Yeo *et al.* (AISI 316 L à la place d'un AISI 4140), nous avons obtenu fréquemment des impacts du type de celui représenté figure IV.14.

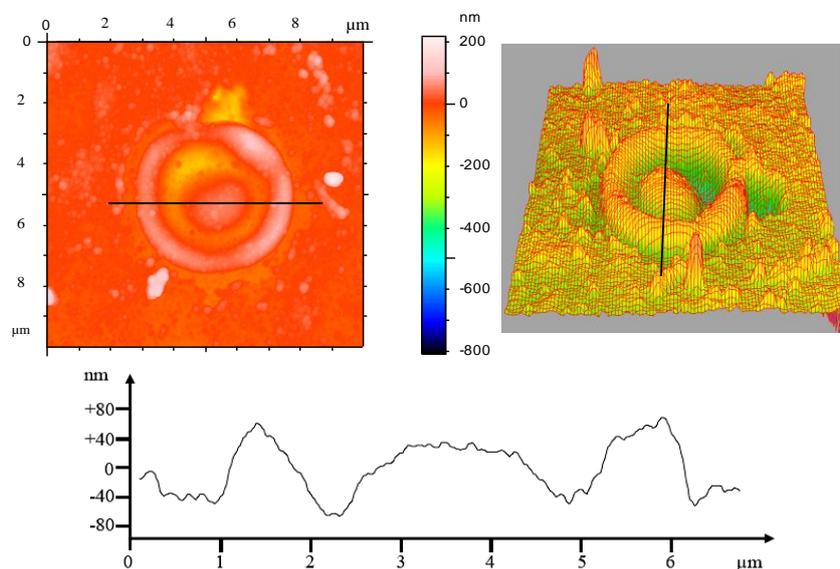


Figure IV.14 : Morphologie d'un impact créé par une décharge électrique sur inox 316 L et profil de hauteur correspondant à la ligne noire.

Sur cet impact, le taux de matière enlevée est négligeable ($< 5 \%$), et donc la matière est simplement déplacée pendant le cycle chauffage-refroidissement.

La relation linéaire entre le carré du diamètre de l'impact et la charge injectée implique simplement que l'effet sur la profondeur de l'impact est négligeable par rapport à l'effet sur son diamètre.

Pour un impact donné, le volume hémisphérique d'un cratère est donné par [Yeo2007] :

$$V_{impact} = \frac{\pi d^2 h}{8} + \frac{\pi h^3}{6} \quad (6)$$

Si on suppose que h , la profondeur du cratère, est négligeable devant le diamètre d , on voit directement que le volume de l'impact est proportionnel à d^2 . Ainsi, la relation linéaire entre d et Q^n que nous avons établie avec $n \sim 0,5$ n'est pas surprenante. Cela signifie que la densité de courant au pied de l'arc est indépendante de la charge (ou de l'énergie) dissipée dans la décharge. L'écart à $n = 0,5$ pourrait alors être dû aux variations de conductivités thermiques parallèlement et perpendiculairement aux films minces, c'est-à-dire à la microstructure de la couche déposée et plus spécifiquement au caractère plus ou moins colonnaire qu'elle présente (voir figure II.10). En effet, il n'y a pas de lien direct avec la conductivité thermique des matériaux, qui décroît dans le sens Cu/Al/Si/Fe en phase solide (fig. IV 15).

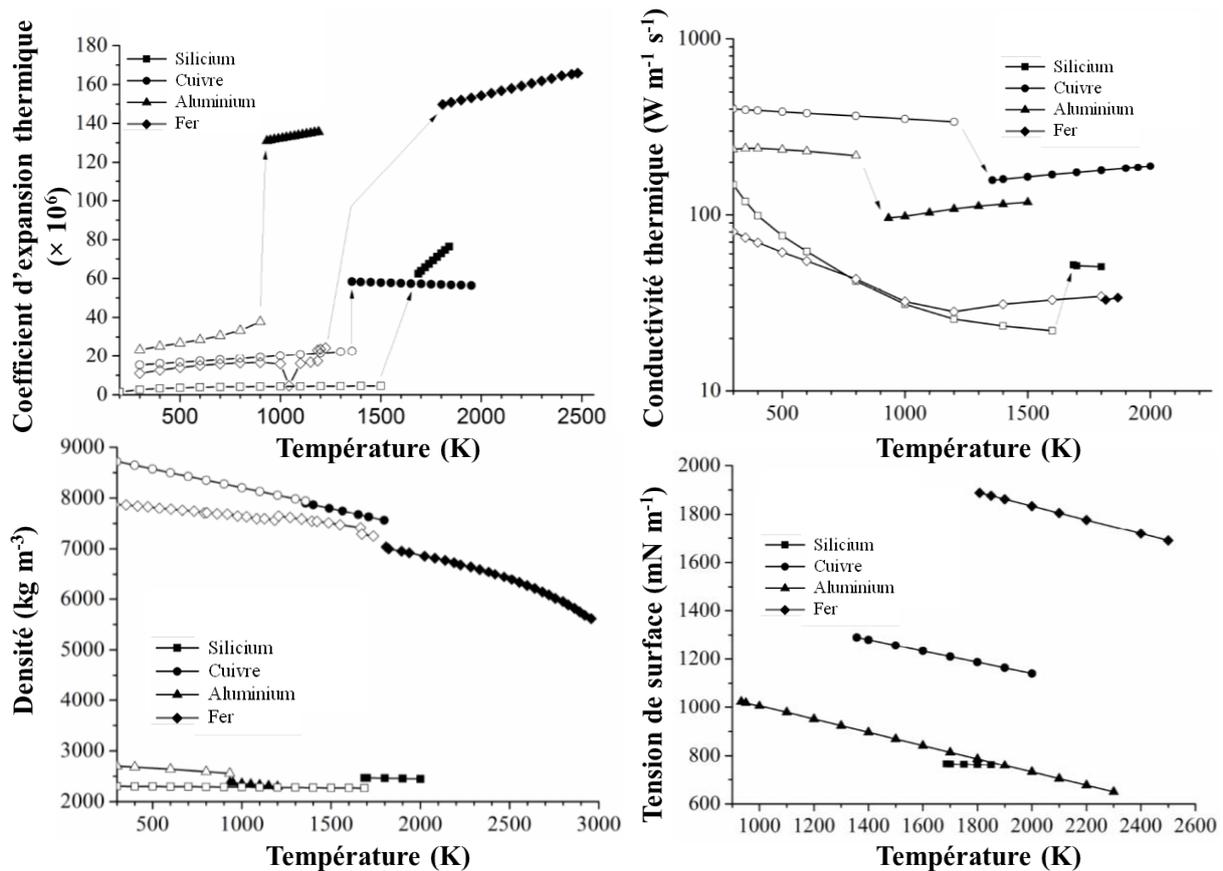


Figure IV.15 : Evolution de quelques propriétés physiques des matériaux étudiés en fonction de la température (motif creux = phase solide ; motif plein = phase liquide).

IV.7 – Impact sur une structure multicouches

Dans cette partie, on étudie le comportement des impacts sur une structure bicouches. Pour faciliter le raisonnement, nous avons conservé le même type de matériaux que ceux utilisés en couche simple, c'est-à-dire Al, Cu et Fe. Les structures étudiées sont les suivantes : Cu/ Al/ Si, Al/ Cu/ Si, Fe/ Al/ Si, Al/ Fe/ Si, Fe/ Cu/ Si et Cu/ Fe/ Si (voir chapitre II pour plus d'informations sur la méthode de dépôt).

Tout d'abord, on présente figure IV.15 quelques propriétés thermo-physiques correspondant aux matériaux étudiés. On note que Al, Cu, Si et Fe ont des températures de fusion de 933, 1357, 1685 et 1809 K respectivement. Ils ont des conductivités thermiques λ différentes qui diminuent dans l'ordre suivant : $\lambda_{Cu} > \lambda_{Al} > \lambda_{Si} \sim \lambda_{Fe}$.

Les impacts dans cette partie sont étudiés de façon qualitative en fonction de l'énergie E .¹ Trois intervalles sont choisis pour l'énergie : faible ($E < 0,5$ mJ), intermédiaire ($0,5 \text{ mJ} < E < 1,5$ mJ) et forte ($E > 1,5$ mJ).

Les impacts obtenus sont classés par exemples types suivant les matériaux et l'énergie mis en jeu (fig. IV.16).

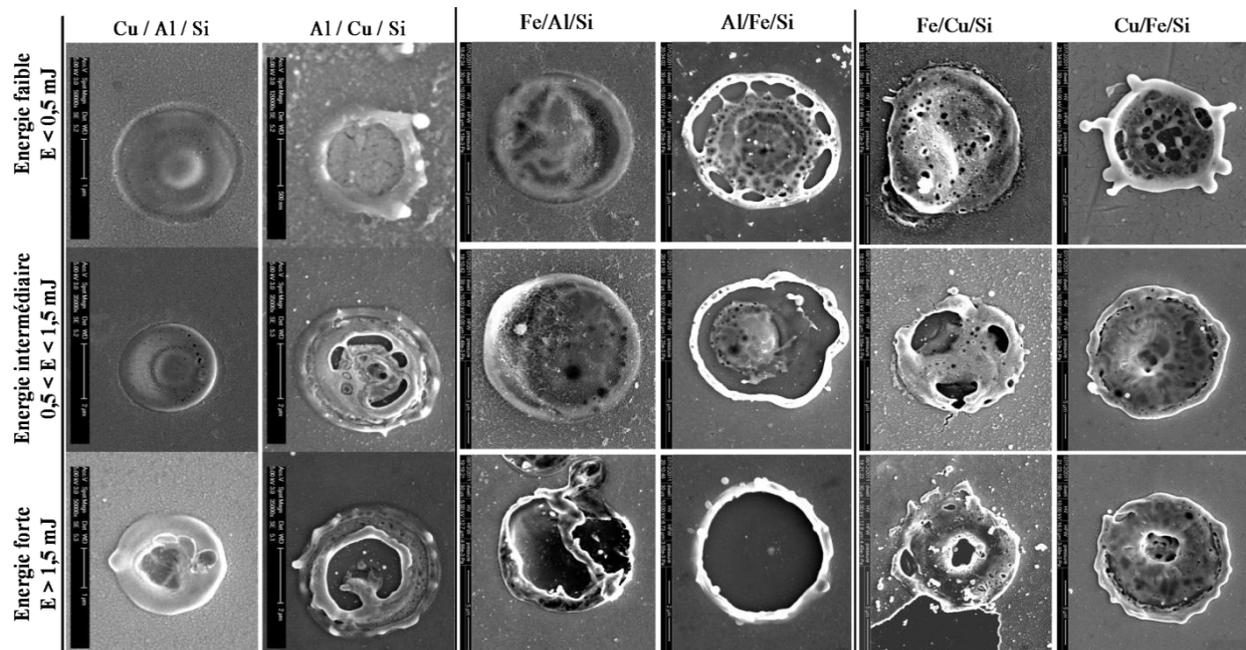


Figure IV.16 : Impacts obtenus sur différentes structures multi-couches sur Si : effet de l'énergie et de l'interface.

¹ Ce choix résulte de ce que les séries d'expériences présentées ici ont été réalisées sans le switch nanoseconde, avec le seul générateur haute tension. Dans ce cas, plusieurs impacts sont créés à la fois et leur diamètre a alors été utilisé comme mesure de la charge ou de l'énergie pour une distance interélectrodes fixe, en vertu de l'équivalence entre ces grandeurs telle que nous l'avons établie.

Les structures Al/ Cu/ Si et Cu/ Al/ Si, en raison de la différence de conductivités thermiques entre Al et Cu ($\lambda_{Cu} > \lambda_{Al}$), se comportent de façon différente. En effet, si le cuivre est présent sur la surface, on observe un impact qui ressemble beaucoup à l'impact obtenu sur Cu/ Si et ceci pour toute valeur de l'énergie appliquée. En revanche, si l'aluminium est en surface, la géométrie de l'impact obtenu dépend de l'énergie : pour une faible énergie, la couche d'aluminium est affectée mais pas le cuivre en dessous. Pour des énergies intermédiaires ou fortes, on observe deux impacts concentriques avec un trou dans la couche d'aluminium plus grand que celui créé dans la couche de cuivre.

Il est intéressant d'obtenir également la composition chimique de l'extrême surface. Figure IV.17, une cartographie de la surface autour des impacts obtenus sur une structure Cu/Al/Si est présentée. Les éléments analysés sont Al, Cu, Si, C et O. Le carbone est une signature de la décomposition du liquide diélectrique (heptane) et donc de la synthèse de nanomatériaux. Cet élément est surtout distribué sur la surface autour des gros impacts. L'aluminium est détecté au centre des gros impacts ainsi que l'oxygène. Ce dernier est présent simultanément avec l'aluminium pour former l'oxyde natif du métal lequel a été formé dans l'air. Le silicium, suivant la taille de l'impact, est aussi détecté au centre.

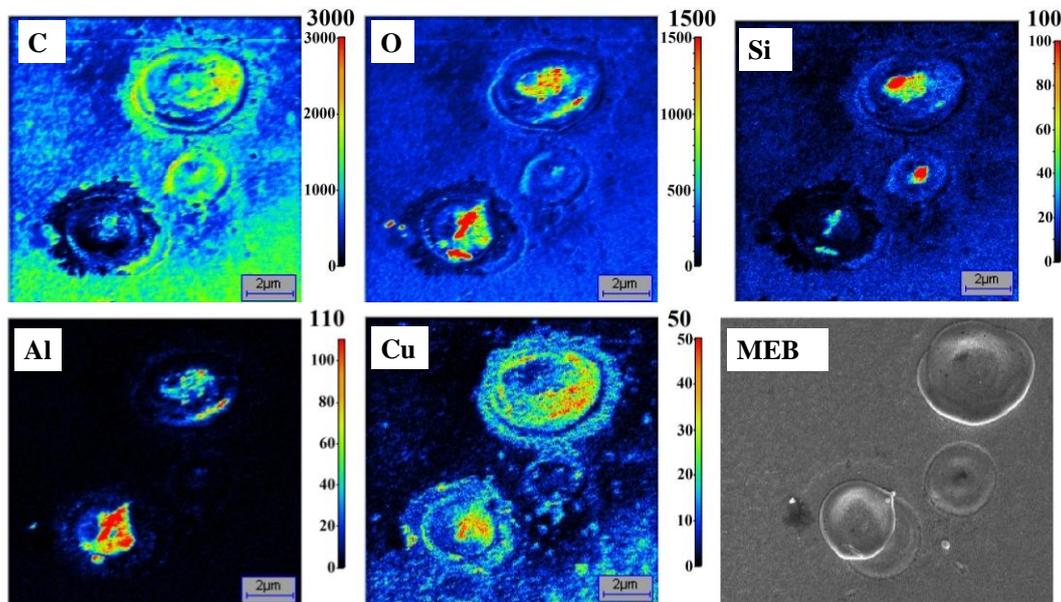


Figure IV.17 : Composition chimique de l'extrême surface obtenue par nano-SIMS pour une structure Cu/ Al/ Si.

Dans la structure Al/ Cu/ Si (fig. IV.18), l'analyse en composition chimique de la surface a été réalisée pour un impact créé avec une énergie intermédiaire. Conformément à ce qui a été démontré, l'analyse chimique montre aussi que le mixage chimique au niveau de l'impact est supérieur pour la couche d'aluminium par rapport à la couche de cuivre. Ce dernier conduit en effet la chaleur beaucoup mieux que l'aluminium et permet donc d'abaisser la température

locale pour un flux donné. Le signal du Si provenant du substrat montre également qu'à cette énergie, le cuivre peut être éjecté dans le liquide.

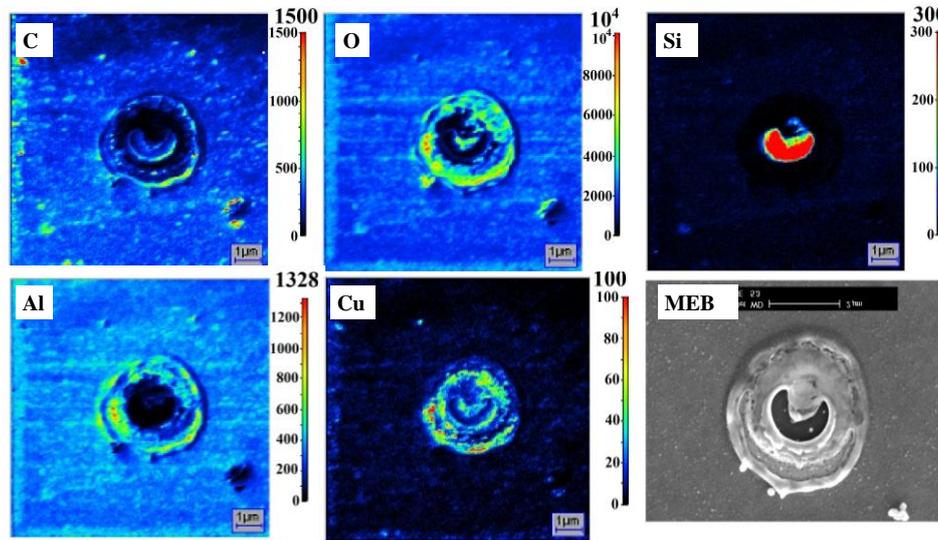


Figure IV.18 : Composition chimique de l'extrême surface obtenue par nano-SIMS pour une structure Al/ Cu/ Si.

De manière générale, on notera qu'il est impossible de former des alliages. Les éléments sont présents à des positions différentes sur la surface. La durée du plasma est beaucoup trop courte pour que des réactions chimiques se produisent. On rencontre donc davantage un mixage chimique qui permet d'obtenir des distributions d'éléments différentes après impact. Pour alléger cette partie, les résultats des analyses chimiques réalisées pour les autres structures sont regroupés en annexe 2. On note que le fer a un comportement spécifique. En effet, grâce à sa température de fusion relativement élevée, sa présence en surface (structure Fe/ Al/ Si et Fe/ Cu/ Si) conduit à un comportement similaire à celui d'une structure où le Cu est en surface. L'excellente conduction de chaleur pour le cuivre est en partie compensée par une température de fusion plus élevée pour le fer. Dans le cas inverse, c'est-à-dire lorsque le fer est à l'interface avec le silicium, un phénomène de démouillage de la surface semble dominer. Cette propriété est aussi bien sollicitée lors des processus d'interaction surface-laser femto-seconde [Kim2007] que pour créer des nanoparticules catalytiques en vue de la production de nanotubes [Dev2008].

Le comportement de l'impact sur une structure multicouche mince d'éléments métalliques sur silicium nous a permis de franchir une étape supplémentaire dans la compréhension de la nature de l'interaction d'un streamer avec la surface. Le mode de conduction et de dissipation de la chaleur (déposée par le plasma) influe sur la forme et la taille de l'impact via les propriétés physicochimiques et thermiques (température de fusion et conductivité) des matériaux [Ham2013b].

IV.8 – Impact sur une surface nano-structurée

Nous avons vu que la taille d'impact est définie par la densité de charges déposées dans le pied d'arc sur la surface et que la taille minimale accessible est de $\sim 5 \mu\text{m}$. Cette taille est définie par le diamètre minimal du canal de plasma dans le liquide. Le but de cette partie est de créer des impacts sub-micrométriques en utilisant une surface couverte par un tapis de nanotubes de carbone (NTCs). En effet, le diamètre des NTCs synthétisés variant entre 10 et 50 nm (voir chapitre II), on peut espérer que le courant sera transmis plus efficacement par les nanotubes jusqu'à la surface pour créer un impact de plus petite dimension.

La figure IV.19 représente l'évolution du courant électrique sur un substrat de silicium et sur un substrat de silicium couvert par des NTCs dans des conditions de distance interélectrodes et de tension identiques.

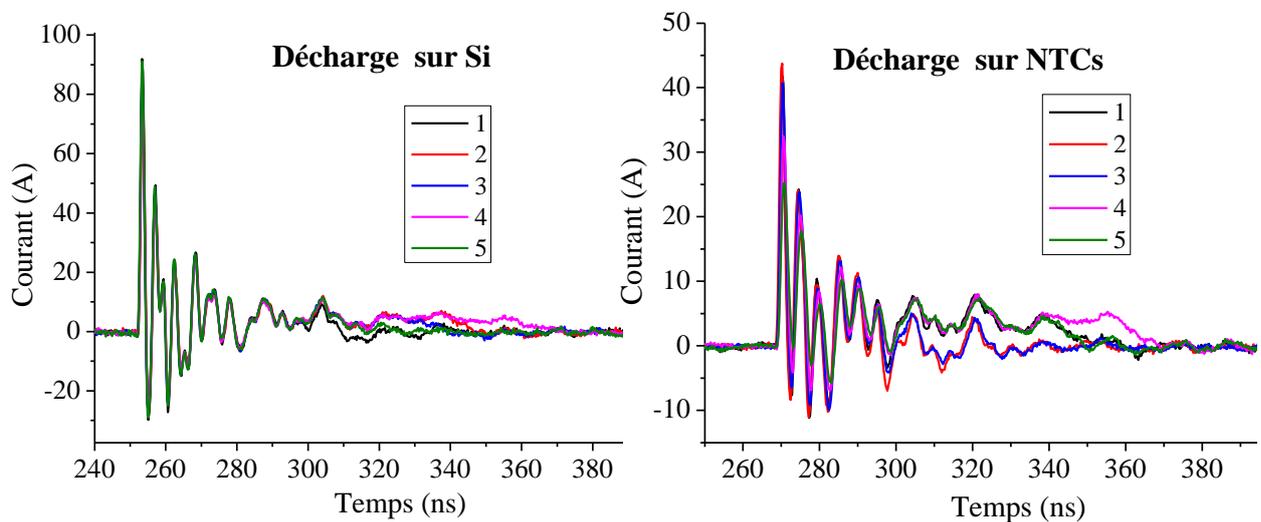


Figure IV.19 : Courants électriques caractéristiques de 5 essais successifs lors de décharges sur silicium et sur NTCs déposés sur silicium pour des conditions de distance interélectrodes et de tension identiques. On notera que la reproductibilité des signaux est très satisfaisante.

Figures IV.20 a et b, nous présentons l'état de la surface après plusieurs décharges successives. Celle-ci est couverte d'impacts qui ont une distribution de tailles centrée autour de $1 \mu\text{m}$.

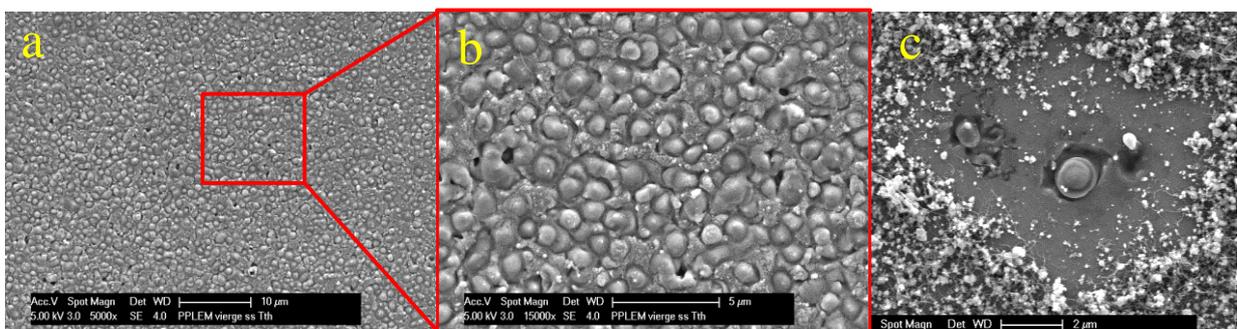


Figure IV.20 : Impacts caractéristiques obtenus sur la surface de silicium après plusieurs décharges successives sur les NTCs déposés sur silicium.

Figure IV.20 c, l'effet d'une décharge unique est illustré. En effet, la couche de NTCs est arrachée de la surface (diamètre $\sim 5 \mu\text{m}$) laissant en dessous des impacts caractéristiques de diamètres environ $1 \mu\text{m}$. Par la suite, nous discuterons des processus physiques conduisant à la formation d'un impact ainsi que du devenir des NTCs arrachés de la surface.

Les impacts obtenus sur silicium couvert par des NTCs ont une taille 5 fois plus petite que ceux obtenus sur un substrat de Si (voir fig. IV.8 a) dans les mêmes conditions de claquage. D'autre part, le courant qui passe lors d'une décharge sur NTCs est 2 fois plus petit sur silicium ($\text{Si} \rightarrow \sim 90 \text{ A}$ et $\text{NTCs} \rightarrow \sim 45 \text{ A}$). Ceci conduit à une densité de courant 12,5 fois plus grande dans le cas des NTCs ($\text{Si} \rightarrow \sim 3,6 \times 10^{12} \text{ A m}^{-2}$ et $\text{NTCs} \rightarrow \sim 4,5 \times 10^{13} \text{ A m}^{-2}$). D'après le théorème d'Ampère, cela signifie simplement que le champ magnétique induit par le courant à travers le substrat augmente dans la même proportion. Il est connu que le silicium liquide peut être agité magnétiquement. Par conséquent, la zone du substrat fondue par le canal de décharge tourne sous l'effet du champ magnétique dans le sens antihoraire. Les impacts présentés figure IV.21 confirment ce mouvement de rotation.

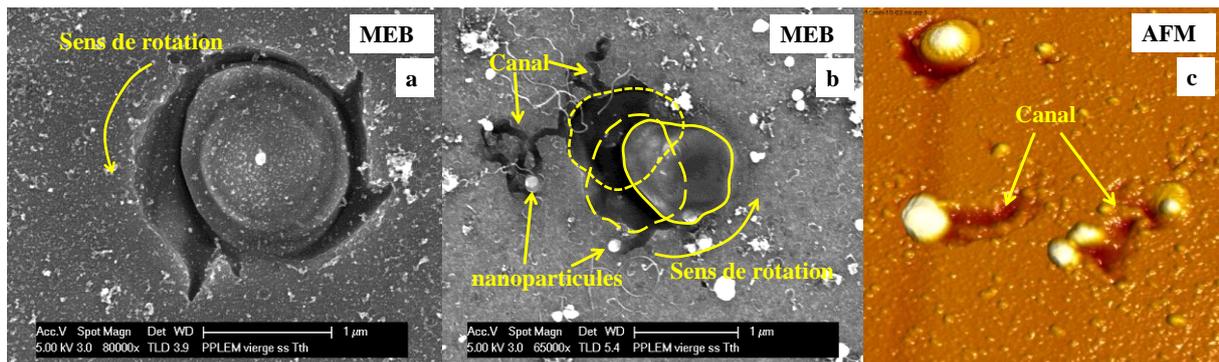


Figure IV.21 : Caractéristiques d'un impact obtenu sur NTCs déposés sur Si : rotation du motif dans le sens antihoraire et apparition de canaux terminés par une nanoparticule.

Un deuxième phénomène spécifique qui est observé lors d'une décharge sur des NTCs, est l'apparition de canaux autour et partant de l'impact et orientés vers l'extérieur selon une trajectoire aléatoire. Ces canaux sont souvent terminés par une nanoparticule (fig. IV.21 b).

Un scénario possible relatif à la formation des canaux autour de l'impact est le suivant. Une nanoparticule synthétisée dans le plasma tombe à haute température sur la surface du silicium. L'énergie cinétique permet à la particule de décrire un mouvement aléatoire sur la surface qu'elle fond lors de ce transport de sorte qu'elle adopte une structure cœur (carbone ou platine) – coquille (silicium). Après refroidissement on retrouve le canal (correspondant au chemin parcouru) et la particule à la fin du canal. Ce scénario est en partie justifié par une analyse en composition chimique de l'extrême surface par Nano-SIMS (fig. IV.22).

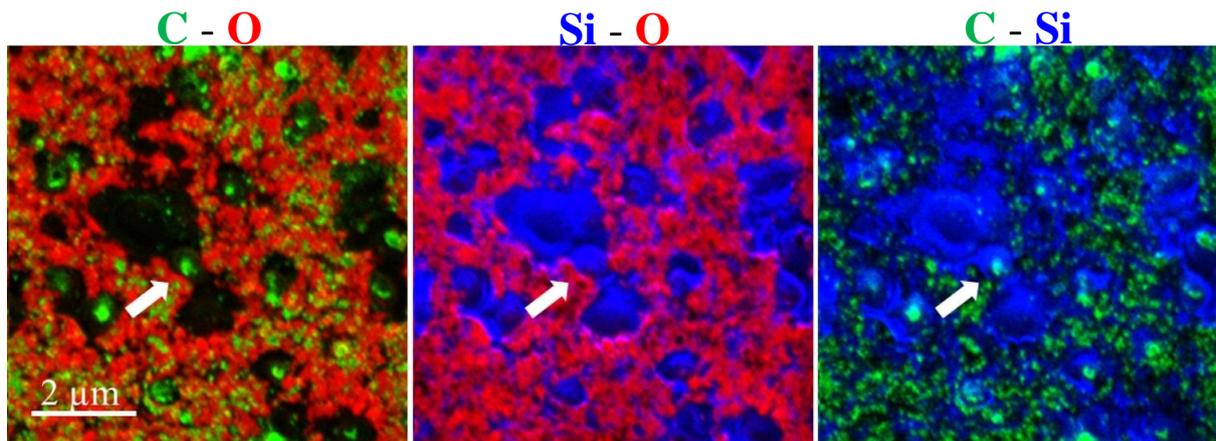


Figure IV.22 : Composition chimique de l'extrême surface obtenue par nano-SIMS montrant que la nanoparticule à la fin du canal est carbonée.

En effet, on observe que la particule à la fin du canal contient essentiellement du silicium et du carbone. Le carbone peut avoir deux origines différentes : il est issu soit i) de la synthèse de nanoparticules lors de la dégradation de l'heptane soit ii) des NTCs eux-mêmes, qui viendraient à être transformés par le plasma en nanoparticules.

Intéressons-nous maintenant au devenir des NTCs après la décharge. En évaporant l'heptane, on peut recueillir sur une grille de MET disposée sur le silicium, les NTCs pour analyse.

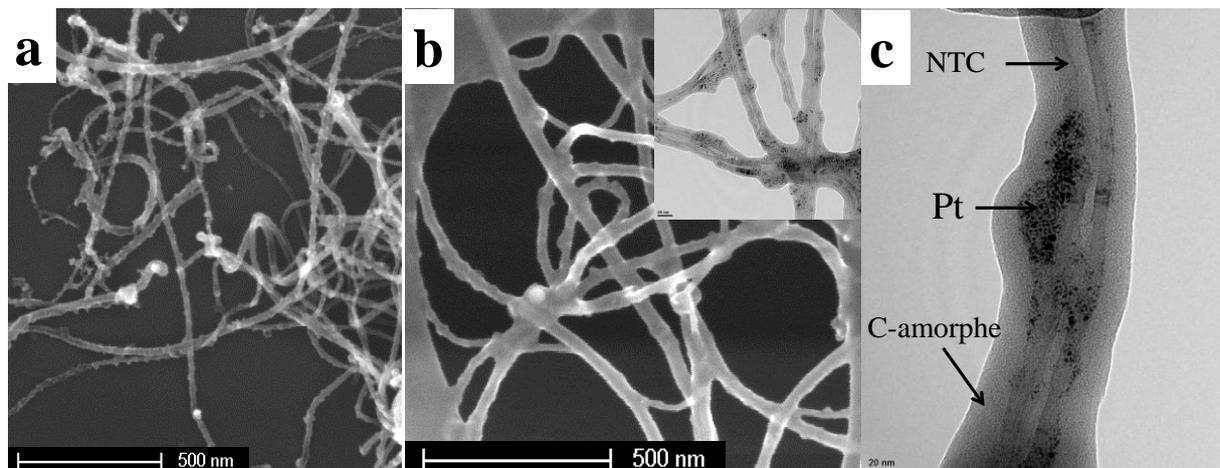


Figure IV.23 : Etat des NTCs après décharge : les NTCs sont enrobés par une couche de carbone amorphe dans laquelle des nanoparticules de Pt sont détectées.

Figure IV.23, nous présentons des images MEB des NTCs collectés après décharge sur un substrat de silicium (fig. IV.23 a), sur une grille de MET (fig. IV.23 b) et une image MET d'un nanotube unique (fig. IV.23 c). Les analyses par MET montrent qu'après décharge, une couche de carbone amorphe est présente autour des nanotubes. Des nanoparticules de platine, provenant de l'anode, sont aussi visibles, incorporées dans la couche de carbone amorphe.

La présence de NTCs, qui agissent comme de simples conducteurs de courant, modifie fortement l'allure des impacts, et tout se passe comme si les NTCs focalisaient le courant sur une plus petite surface. Cela nous a permis de montrer, une fois encore, que la charge

électrique joue un rôle essentiel sur la taille et la morphologie des impacts. Nous avons vu également que si la taille des impacts devient sub-micrométrique, l'effet magnétique (dû au courant de décharge) commence à jouer un rôle sur la morphologie des impacts.

IV.9 – Impacts sur l'anode et sur la cathode

Nous n'allons considérer dans ce qui suit que des électrodes de même nature et de surface suffisamment grande pour que les décharges soient assimilables à des décharges plan-plan. Dans la littérature, il a été observé que le diamètre de l'impact dépend de la polarité et qu'il diffère donc entre anode et cathode. Yeo *et al.* [Yeo2007] ont observé que les impacts obtenus sur l'anode (fil de tungstène) ont un diamètre plus grand que ceux obtenus sur la cathode (AISI 4140). Ces mesures sont donc effectuées sur des électrodes de matériaux différents. Le rapport des diamètres des impacts obtenus sur l'anode et sur la cathode varie de 1,4 à 1,7. Les points expérimentaux obtenus par Yeo *et al.* sont représentés figure IV.24.

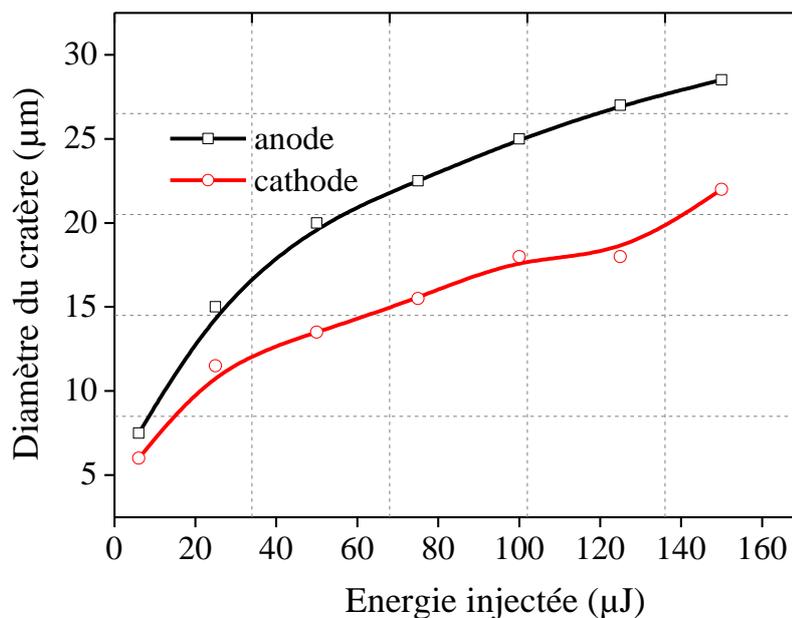


Figure IV.24 : Evolution du diamètre de l'impact, sur l'anode et sur la cathode, en fonction de l'énergie. D'après [Yeo2007].

Dans notre cas, et pour estimer la quantité d'énergie dissipée à l'anode et à la cathode, nous avons étudié des impacts obtenus simultanément sur une anode et une cathode - en cuivre - (*i.e.* électrode pointe cylindrique polie et électrode plane de silicium recouverte d'un film mince de 1 µm de cuivre). En balayant les gammes d'énergies et/ou de charges étudiées dans cette thèse, nous avons trouvé que les impacts obtenus sur les deux électrodes ont des tailles identiques. Nous avons donc supposé que, dans notre dispositif expérimental et dans nos conditions d'études, les quantités de charges qui se dissipent dans l'anode et dans la cathode sont égales.

Figure IV.25, nous présentons un impact typique obtenu sur l'électrode pointe (fig. IV.25 a) et son impact jumeau obtenu sur l'électrode plane (fig. IV.25 b). Les deux impacts ont un diamètre égal et une morphologie comparable.

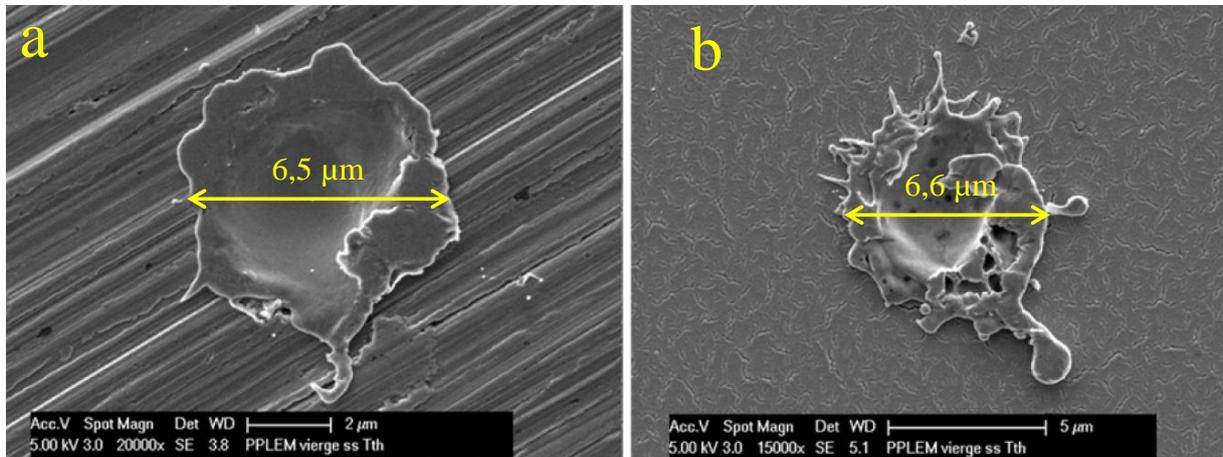


Figure IV.25 : Impacts obtenus sur des électrodes en cuivre : a) électrode pointe (anode) et b) électrode plane (cathode).

IV.11 – Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu que le plasma crée un impact sur la surface des électrodes (anode et cathode). L'évolution du diamètre de l'impact a été étudiée en fonction de l'énergie injectée et en fonction de la charge injectée pour des matériaux massifs et pour des couches minces déposées sur silicium. Nous avons pu en déduire que la charge est le paramètre le plus adapté pour caractériser la taille des impacts, l'énergie ne pouvant être considérée que pour une distance interélectrodes et une résistance de ballast fixées.

Nous avons étudié le comportement des impacts sur des structures multicouches déposées sur silicium. Nous avons pu démontrer que les propriétés physico-chimiques des matériaux et leurs propriétés thermiques, principalement la température de fusion et la conductivité thermique, jouent un rôle essentiel sur la taille et la forme de l'impact. La nature de l'interface entre les matériaux joue aussi un rôle non négligeable.

Nous avons vu également qu'une décharge créée sur une surface couverte par des nanotubes de carbone conduit à la formation d'impacts de tailles sub-micrométriques. Nous avons pu démontrer aussi qu'à cette dimension l'effet magnétique, grâce à une densité de courant élevée, affecte la forme générale de l'impact.

Enfin, nous avons étudié les impacts formés simultanément sur l'anode et sur la cathode en utilisant le même genre de matériau (cuivre). Dans les conditions expérimentales présentes (gap, liquide et caractéristiques électriques), l'anode et la cathode se comportent d'une façon

similaire vis-à-vis de la décharge. Ainsi, la fraction d'énergie dissipée à l'anode est semblablement égale à celle dissipée à la cathode.

IV.12 – Références

- [Bab2009] Babaeva N and Kushner M 2009 Structure of positive streamers inside gaseous bubbles immersed in liquids *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 132003
- [Das2003] Das S, Klotz M, and Klocke F 2003 EDM simulation: finite element-based calculation of deformation, microstructure and residual stress *Journal of Materials Processing Technology* **142** 434 – 451
- [Dev2008] Devaux X and Vergnat M 2008 On the low-temperature synthesis of SWCNTs by thermal CVD *Physica E* **40** 2268–2271
- [Dre2004] Drezet J-M, Pellerin S, Bezençon C and Mokadem S 2004 Modelling the Marangoni convection in laser heat treatment *J. Phys. IV. France* **120** 299–306
- [Ega2010] Egashira K, Morita Y and Hattori Y 2010 Electrical discharge machining of submicron holes using ultrasmall-diameter electrodes *Precision Engineering* **34** 139 – 144
- [Erd1983] Erden A 1983 *J. Eng. Mater. Technol.* **108** 247
- [Eva2008] Evans R, Camacho-Lopez S, Perez F and Aguilar G 2008 *Opt. Express* **16** 7481
- [Ham2011] Hamdan A, Noel C, Henrion G and Belmonte T 2011 *Adv. Mater. Res.* **324** 89
- [Ham2013a] Hamdan A, Noel C, Kosior F, Henrion G and Belmonte T 2013 Impacts created on various materials by micro-discharges in heptane: Influence of the dissipated charge *J. Appl. Phys.* **113** 043301
- [Ham2013b] Hamdan A, Audinot J-N, Noel C, Kosiora F, Henrion G, Belmonte T 2013 Interaction of micro-discharges in heptane with metallic multi-layers *Applied Surface Science* **274** 378– 391
- [Hei1976] Heiman F, Sibillot P and Coelho R 1976 New observations of pre-breakdown events in n-hexane in a point-plane configuration *J. Phys. D: Appl. Phys.* **9** 95 – 106
- [Ho2003] Ho K H and Newman S T 2003 State of the art electrical discharge machining (EDM) *Int. J. Mach. Tools Manuf.* **43** 1287 – 1300
- [Ika1995] Ikai T and Hashigushi K 1995 Heat input for crater formation in EDM, *Proceedings of International Symposium for ElectroMachining-ISEM XI, EPFL, Lausanne, Switzerland April 163*
- [Ins2012] Insepov Z and Norem J 2012 Can surface cracks and unipolar arcs explain breakdown and gradient limits? *J. Vac. Sci. Technol. A* **31** 011302
- [Izq2009] Izquierdo B, Sánchez J, Plaza S, Pombo I and Ortega N 2009 *Int. J. Mach. Tools Manuf.* **49** 220

- [Jut2001] Jüttner B 2001 Cathode spots of electric arcs *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34** R103–R123
- [Kim2007] Kim J and Na S 2007 Metal thin film ablation with femtosecond pulsed laser *Optics Laser Technol.* **39** 1443–1448
- [Laz1943] Lazarenko B R 1943 About the inversion of metal erosion and methods to fight ravage of electric contacts *WEI-Institut, Moscou* (in Russian)
- [Lei2001] Lei Y, Murakawa H, Shi Y and Li X 2001 Numerical analysis of the competitive influence of Marangoni flow and evaporation on heat surface temperature and molten pool shape in laser surface remelting *Comp. Mat. Sci.* **21** 276–290
- [Mar1989] Martin C, Cales B, Vivier B and Mathieu P 1989 Electrical discharge machinable ceramic composites *Materials Science and Engineering* **109** 351 – 356
- [Mar2006] Marafona J and Chousal J 2006 *Int. J. Mach. Tools Manuf.* **46**, 595
- [Muh2012] Muhammad J, Ajay M and Kamalakar R 2012 experimental investigation and characterization of nano-scale electro-machining *J. Manuf. Process.* **14** 443 – 451
- [OEL] L'électroérosion par enfonçage : ce qu'il faut savoir <http://www.oelheld.fr/entreprise/carriere.html>
- [Pat1989] Patel M, Barrufet M, Eubank P and DiBitonto D 1989 *J. Appl. Phys.* **66**, 4104
- [Pet1988] Petrofes N F and Gadalla A M 1988 Electrical discharge machining of advanced ceramics *Am. Ceram. Soc. Bull.* **67** 1048
- [Raj2002] Raj P, Sarkar S, Chakraborty S, Phanikumar G, Dutta P and Chattopadhyay K 2002 Modelling of transport phenomena in laser surface alloying with distributed species mass source, *Int. J. Heat Fluid Flow* **23** 298–307
- [Rev2005] Revaz B, Witz G and Flükiger R 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 113305
- [Sch2004] Schumacher B M 2004 After 60 years of EDM the discharge process remains still disputed *Journal of Materials Processing Technology* **149** 376 – 381
- [Sin1999] Singh A and Ghosh A 1999 *Int. J. Mach. Tools Manuf.* **39** 669
- [Tou2005] Touya G 2005 Contribution à l'étude expérimentale des décharges électriques dans l'eau et des ondes de pression associées, Réalisation d'un prototype industriel de 100kJ POUR le traitement de déchets par puissances électriques pulsées, *Thèse de l'Université de Pau, France.*
- [Vir2007] Virwani K, Malshe A and Rajurkar K 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 017601
- [Yeo2001] Yeo S, Kurnia W and Tan P 2008 *J. Mater. Process. Technol.* **203** 241
- [Yeo2007] Yeo S H, Kurnia W and Tan P C 2007 Electro-thermal modelling of anode and cathode in micro-EDM *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** 2513 – 2521

[Zha2013] Zhang Y, Liu Y, Ji R, Zheng C, Shen Y and Wang X 2013 Transient dynamics simulation of the electrical discharge-generated bubble in sinking EDM *Int J Adv Manuf Technol* DOI 10.1007/s00170-013-4969-y

Chapitre V

Modélisation de l'interaction plasma- surface

Chapitre V : Modélisation de l'interaction plasma-surface

Nous avons vu dans les chapitres précédents que l'EDM était un procédé complexe de nature stochastique. Décrire correctement ce procédé nécessite de coupler plusieurs physiques telles que l'électrodynamique, l'électromagnétisme, la thermodynamique, l'hydrodynamique, etc. Cette combinaison rend le développement d'un modèle très complexe.

V.1 – Nomenclature, symboles et indices

Nomenclature

$a^{(i)}$	activité d'une espèce (i)
C_p	capacité thermique [J K^{-1}]
e	coordonnée locale
E	module d'Young [Pa]
g	gravité [m s^{-2}]
h	enthalpie [J] ou coefficient de transfert thermique [$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$]
I	courant électrique [A]
$J^{(Al)}$	flux de Langmuir pour l'aluminium [$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$]
K	courbure locale [m^{-1}]
K_0	perméabilité de la loi de Darcy [m^2]
L_{SL}	chaleur latente de fusion [J kg^{-1}]
$M^{(Al)}$	masse molaire de l'aluminium [kg mol^{-1}]
p	pression (Pa)
$\bar{p}^{(Al)}$	pression partielle de l'aluminium
$\bar{p}_0^{(Al)}$	pression partielle de l'aluminium à l'équilibre
q	charge électrique [C]
Q	flux de chaleur [W]
R	constante universelle des gaz parfaits [$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$]
r	rayon [m]
t	temps [s]
T	températures [K]
u	vitesse radiale (direction r) [m s^{-1}]
U	tension [V]
v	vitesse axiale (direction z) [m s^{-1}]
z	profondeur [m]

Symbole grec

α	fraction du flux de chaleur total dissipé dans l'électrode
----------	--

β	coefficient d'expansion thermique [K^{-1}]
ε	émissivité du matériau
$\dot{\varepsilon}$	taux de déformation par fluage [s^{-1}]
γ	tension de surface [N m^{-1}]
δh	enthalpie de la transition de phase [J kg^{-1}]
κ	rapport de volume
λ	conductivité thermique [$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$]
μ	viscosité dynamique [$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$]
ρ	densité du milieu [kg m^{-3}]
σ_e	constant de Stefan–Boltzman [$\text{J s}^{-1} \text{m}^{-2} \text{K}^{-4}$]
σ	contrainte [Pa]
τ	contrainte de cisaillement [Pa]

Indice

m	conditions de fusion (m : <i>melting</i>)
L	liquide
<i>Plasma</i>	plasma
<i>ref</i>	état de référence
S	solide
<i>surf</i>	surface
$1, 2, 3$	frontière 1, 2 ou 3
a, b	sous-frontières de la frontière 1
$\perp; //$	perpendiculaire ; parallèle

V.2 – Revue sommaire de quelques modèles existant

Le procédé d'EDM est souvent décomposé en trois processus : développement du canal de plasma, l'érosion de l'anode et l'érosion de la cathode. La modélisation du plasma a pour but de déterminer les propriétés du milieu telles que les distributions de température, de pression ou encore l'évolution du rayon du plasma dans le temps et dans l'espace. Eubank *et al.* [Eub1993] ont développé par exemple un modèle pour décrire l'évolution du canal de plasma. Ils ont traité le problème en supposant que le plasma se comportait comme un cylindre de masse variable qui évolue dans le temps. Ils ont trouvé des valeurs de température et de pression, 6 μs après le claquage de la décharge, de 11 210 K et de 54 bar respectivement dans leurs conditions expérimentales. Récemment, Dhanik et Joshi [Dha2005] ont trouvé des valeurs de 8100 ± 1750 K et de 6 – 8 bar après 2 μs , respectivement. L'évolution de la température, de la pression et du rayon du plasma est représentée en fonction du temps figure V.1.

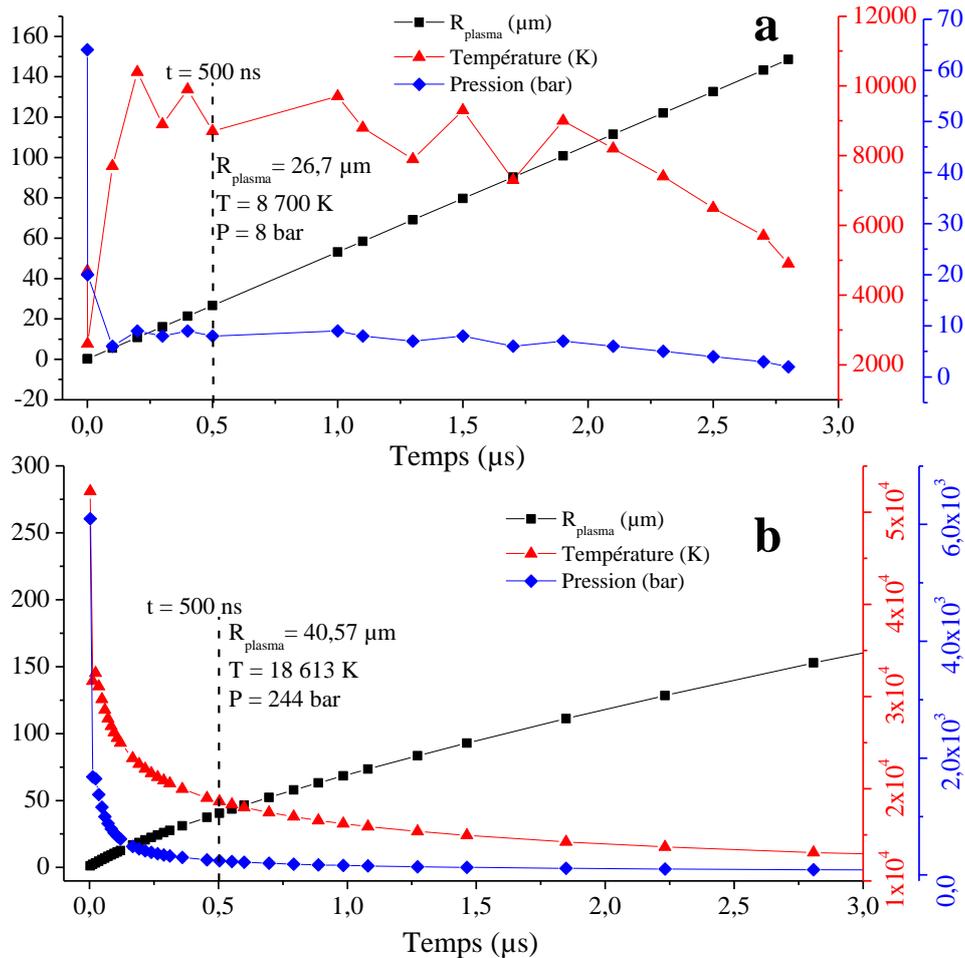


Figure V.1 : Evolution du rayon du plasma, de la température et de la pression a) suivant le modèle de Dhanik et Joshi [Dha2005] et b) suivant le modèle d'Eubank et al. [Eub1993].

Ces résultats sur le comportement du plasma sont ensuite appliqués aux modèles d'érosion de l'anode et de la cathode.

Il existe une large variété de modèles dans la littérature, les paramètres de chaque modèle étant optimisés en fonction des résultats expérimentaux obtenus à partir de dispositifs expérimentaux différents.

Les premières tentatives pour modéliser un procédé EDM ont été menées dès 1971. Des modèles, basés sur une approche électrothermique [Lhi1986, Sno1971, Van1974, Bec1981, Jil1982, Jil1983, Pan1986, Pat1989] et d'autres s'appuyant plutôt sur une approche électromécanique [Das2003, Sin1999, Ins2012] ont été proposés.

V.2.1 – Modèles électrothermiques

La modélisation de l'érosion basée sur le principe électrothermique consiste à appliquer un flux thermique sur l'électrode correspondant à un chauffage par effet Joule et résultant du courant électrique appliqué et à y ajouter une contribution issue du rayonnement du plasma.

Plusieurs approches ont été utilisées pour calculer la distribution de température dans l'électrode, afin d'estimer la quantité de matière qui peut être enlevée ou fondue par un procédé EDM.

Schulze *et al.* [Sch2004] ont utilisé les caractéristiques électriques du claquage, à savoir tension et courant, pour prédire l'évolution de la géométrie du plasma ainsi que la quantité de chaleur transmise vers l'électrode. La géométrie du cratère est obtenue par une modélisation à l'aide d'éléments finis. Cette dernière méthode a également été utilisée par Marafona et Chousal [Mar2006] pour déterminer la distribution de température sur l'électrode. Ces auteurs ont supposé que l'énergie électrique est convertie en énergie thermique par effet Joule. Ensuite, ils ont calculé le volume fondu de l'électrode et l'ont comparé avec les résultats expérimentaux d'une machine AGIE SIT et tabulés par DiBitonto [Dib1989]. Salah *et al.* [Sal2006] ont utilisé une méthode numérique basée sur un modèle de diffusion de la chaleur à l'équilibre pour déterminer la distribution de température dans les électrodes. Ils ont ensuite utilisé une distribution gaussienne pour décrire le flux de chaleur pendant la montée en température de l'électrode et un flux convectif pour modéliser le refroidissement.

Quant à Snoeys et Van Dijk [Sno1971], ils ont développé un modèle électrothermique en utilisant un cylindre semi-infini. Ils ont supposés que la puissance totale injectée était équi-partagée entre les deux électrodes. Van Dijk et Dutre [Van1974] ont poursuivi ce travail en utilisant un modèle de flux de chaleur bidimensionnel. Ils ont supposé que le milieu était borné par une surface cylindrique adiabatique dans la direction latérale. Dans cette étude, ils ont traité deux cas : une électrode cylindrique finie et une autre de dimension infinie dans la direction verticale.

De manière équivalente à Snoeys et Van Dijk, Beck [Bec1981] a utilisé un cylindre semi-infini comme électrode et il a supposé en plus que la surface en-dessous du flux de chauffage était isolante. En supposant que les propriétés thermiques et le flux de chaleur étaient constants, il a réussi à déterminer la distribution de température dans le matériau en fonction de variables sans dimensions.

DiBitonto *et al.* [Dib1989] et Patel *et al.* [Pat1989] ont remarqué que les impacts obtenus expérimentalement sur l'anode ont une taille plus grande que ceux obtenus sur la cathode. Pour tenir compte de cet effet, ils ont modélisé une source de chaleur ponctuelle pour décrire l'érosion de la cathode (PHS : Point Heat Source) et une source de chaleur ayant une section disque (DHS : Disk Heat Source) pour décrire l'érosion de l'anode. D'autre part, ils ont supposé que l'énergie totale n'était pas équi-partagée entre les électrodes mais que 8 % étaient dissipées à l'anode contre 18 % à la cathode.

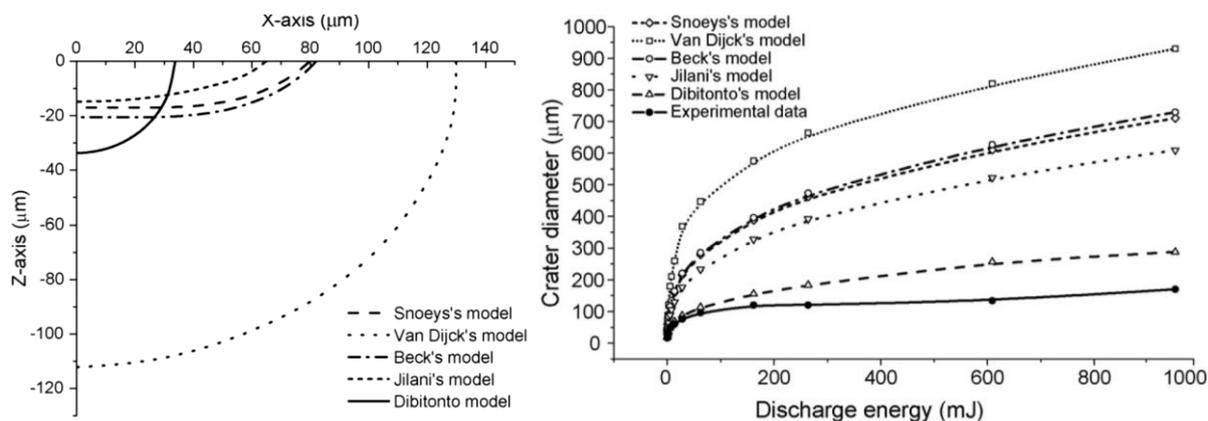


Figure V.2 : (à gauche) Géométrie de l'impact prédite par différents modèles. (À droite) diamètre de l'impact en fonction de l'énergie sur une cathode en acier AISI 4140 pour $V = 25$ V, $I = 12,8$ A, et $t_{\text{pulse}} = 42 \mu\text{s}$ tel que prédit par différents modèles [Yeo2008].

Le diamètre ainsi que la profondeur de l'impact sont d'abord comparés entre eux puis comparés avec les résultats expérimentaux obtenus par la société AGIE pour une machine EDM : « diesinker EDM » (fig. V.2) [Yeo2008].

V.2.2 – Modèles électromécaniques

Les modèles électromécaniques, traitent de l'évolution des propriétés mécaniques des électrodes. Das *et al.* [Das2003], Singh *et al.* [Sin1999] et Insepov *et al.* [Ins2012] ont étudié les contraintes résiduelles induites dans l'/les électrode(s) par un procédé EDM. Les contraintes résiduelles affectent la qualité des pièces traitées d'une machine EDM. Ces contraintes, d'origine électrostatique et/ou thermique, peuvent également créer des fissures dans le matériau. Elles sont générées lors du cycle thermique (chauffage et refroidissement). La probabilité d'obtenir une transformation de phase locale pendant ce cycle est alors très importante [Das2003].

Singh *et al.* [Sin1999] ont modélisé le comportement d'un matériau dans une gaine électrostatique. Lorsqu'un plasma s'approche de la surface de l'électrode, une gaine électrostatique se forme. Dans celle-ci, les charges sont séparées du fait de la différence de mobilités entre électrons et ions. Cette charge d'espace crée un champ électrique suffisamment intense permettant l'extraction des électrons de la cathode vers sa surface. Une contrainte locale de surface (contrainte de Maxwell [Ins2012]) se crée qui induit à son tour une contrainte volumique dans cette cathode. Singh *et al.* ont défini un temps caractéristique de l'ordre de $5 \mu\text{s}$. En effet, pour une impulsion de durée inférieure à $5 \mu\text{s}$, le matériau n'a pas le temps d'interagir thermiquement avec le flux de chaleur du plasma et donc l'impact formé sur le matériau est créé essentiellement par ces contraintes électrostatiques. Pour une impulsion de durée comprise entre 5 et $100 \mu\text{s}$, le chauffage thermique du matériau

commence à contribuer à la formation de l'impact et pour un temps supérieur à 100 μs , l'effet électrostatique devient négligeable. L'impact est alors créé essentiellement par chauffage thermique.

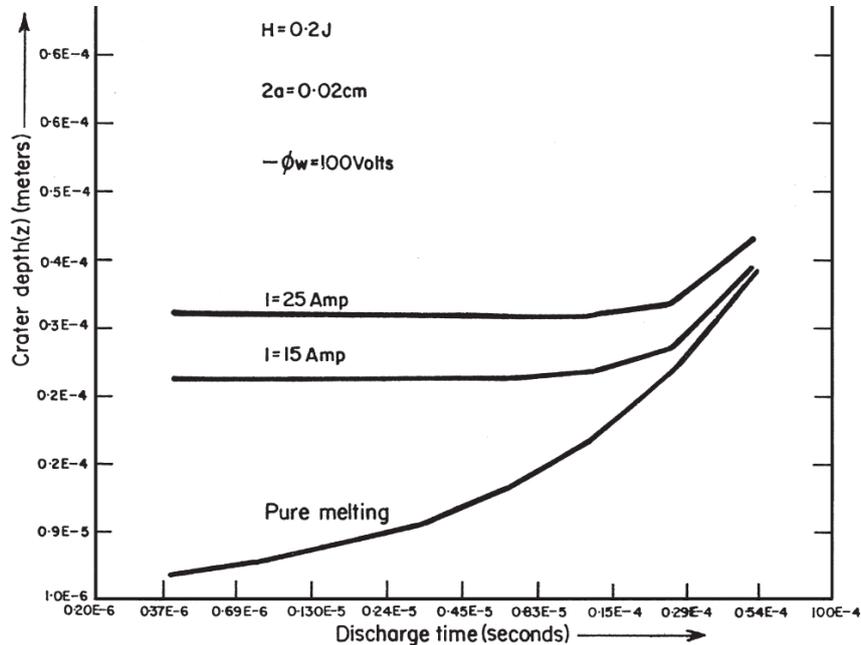


Figure V.3 : Profondeur de l'impact en fonction de la durée de la décharge [Sin1999].

En se basant sur le critère de contrainte de Von Mises, Singh *et al.* ont réussi à estimer la profondeur de l'impact en fonction du courant électrique (fig. V.3). La profondeur du cratère peut être approximée par la relation suivante :

$$z = \left(\frac{3I\sqrt{2m_i(-\phi_w/e)}}{\pi S_y(r=0, z, t_d)} \right)^{1/2}$$

I est le courant de la décharge, m_i est la masse de l'ion, $-\Phi_w$ est la tension appliquée entre les électrodes, S_y est la limite d'élasticité dans le matériau en $(r = 0, z)$ et t_d est la durée de la décharge.

La profondeur de l'impact augmente avec le courant et la tension de la décharge. Pour une impulsion de faible durée t_d ($t_d < 5 \mu\text{s}$), la profondeur de l'impact est indépendante de t_d . Quand t_d devient important ($t_d > 5 \mu\text{s}$), la profondeur devient dépendante de cette variable et nous retrouvons le fait que l'effet thermique commence à contribuer à la formation de l'impact. Pour $t_d > 100 \mu\text{s}$, le chauffage thermique est totalement responsable de la création de l'impact.

Limitations : les modèles décrits ci-dessus sont loin d'être complets du point de vue des phénomènes physiques mis en jeu lors d'un procédé EDM. On peut noter quelques limitations communes à tous ces modèles :

- i) le changement de phase solide-liquide est négligé,

- ii) l'évaporation de la matière n'est pas prise en compte,
- iii) le changement de la géométrie de l'impact durant le cycle chauffage-refroidissement n'est jamais étudié et nous montrerons par la suite que ce paramètre est important,
- iv) la pression du plasma n'est pas prise en compte alors qu'elle joue un rôle déterminant sur la géométrie et sur l'éjection de la matière, comme nous le montrerons par la suite.
- v) l'onde de raréfaction dans la bulle n'est pas prise en compte dans les modèles. Potentiellement, elle joue un rôle non négligeable,

V.3 – Structure et morphologie de l'impact

V.3.1 – Formation des impacts

La morphologie de l'impact créé par la décharge est un paramètre important à prendre en compte car elle est une source essentielle d'informations sur l'interaction de la décharge avec la surface, conduisant à d'autres informations relatives au plasma comme son diamètre ou sa température.

Plusieurs phénomènes peuvent contribuer à définir la forme d'un impact, certains sont spécifiques aux couches minces, d'autres aux matériaux massifs.

Pression : généralement, le claquage d'un liquide diélectrique est accompagné par une élévation forte de la pression. Elle se situe dans nos conditions entre 10 bar (à faible énergie) et 100 bar (à forte énergie). La pression joue un rôle non seulement pendant la période où le plasma est présent, en appuyant notamment sur la zone fondue, mais aussi pendant la période de post-décharge où le relâchement de la pression peut induire une éjection de la matière.

Contrainte thermique : le changement de phase est une source importante de contraintes, les coefficients de dilatation thermique étant très différents entre les phases solide et liquide. Le développement de contraintes peut conduire à la formation de fissures à l'intérieur de l'impact par exemple.

Contrainte électrostatique : Lorsqu'un plasma entre en contact avec la surface de l'électrode, une gaine électrostatique se forme. Dans celle-ci, en raison de la différence de mobilité entre électrons et ions, les charges sont séparées dans une zone spatialement réduite. Si le champ électrique (créé par la charge d'espace) est suffisamment intense, il y a extraction des électrons de la cathode. Une contrainte locale de surface (contrainte de Maxwell [Ins2012]) se crée qui, à son tour, induit une contrainte volumique dans cette cathode [Sin1999].

Démouillage : En présence d'une interface, comme c'est le cas pour des couches minces, le démouillage est un phénomène commun. L'intensité de ce phénomène dépend de la nature de l'interface et de la température.

Convection Marangoni : la convection Marangoni est un phénomène spécifique qui induit un déplacement de la matière en phase liquide. Il intervient quand deux conditions sont satisfaites : i) il existe un gradient important de température et ii) la tension de surface dépend de la température. Cet effet va créer une force, la force de Marangoni, qui agit sur la matière fondue et la déplace dans le sens du gradient de température (Marangoni négatif) ou dans le sens inverse (Marangoni positif). [Lei2002, Raj2002, Dre2004, Ham2011].

V.3.2 – Morphologie de l'impact

Cette partie est consacrée à l'étude de la morphologie des impacts observés sur les matériaux massifs et plus précisément sur l'aluminium. Parmi les phénomènes décrits précédemment, seuls deux seront pris en compte, ce qui permet d'expliquer l'origine des morphologies observées sur des matériaux massifs. Ainsi la force de Marangoni et la force due à la pression seront essentiellement considérées.

Par microscopie à force atomique (AFM), la géométrie 3D des impacts a été déterminée précisément pour plusieurs conditions. Figure V.4, la morphologie d'impacts de petites (diamètre < 5 μm) et moyennes (diamètre entre 5 et 10 μm) tailles est présentée.

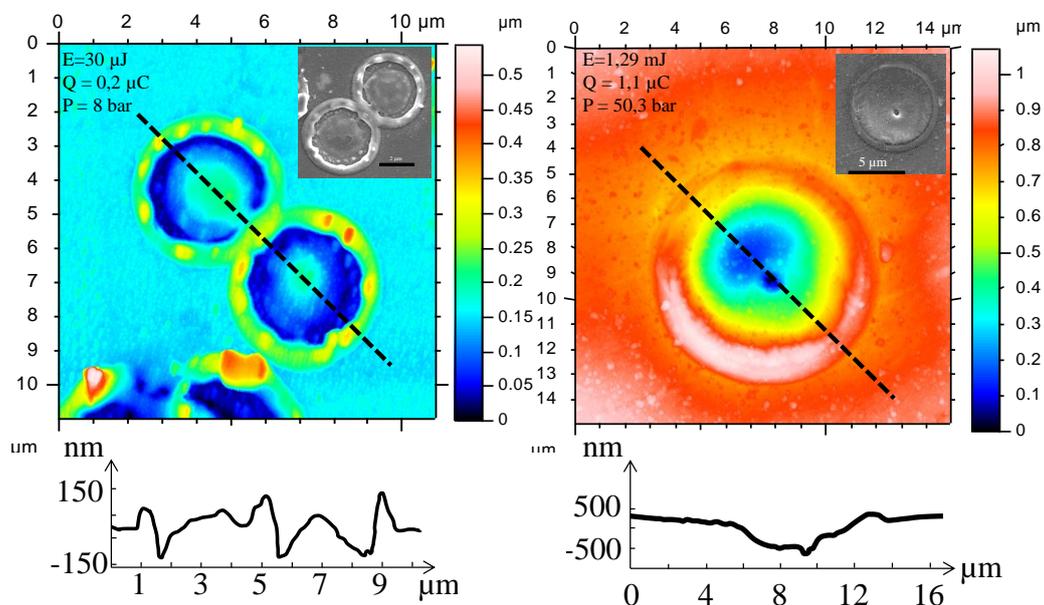


Figure V.4 : Morphologies, profils et images MEB pour des impacts de diamètres petits et moyens.

La morphologie des impacts de petites tailles est souvent caractérisée par une bosse centrale et un bourrelet latéral de hauteur inférieure à 200 nm par rapport à la surface. En revanche, les

impacts de tailles moyennes sont souvent caractérisés par un seul bourrelet latéral de hauteur inférieure à 500 nm par rapport à la surface.

Pour les grands impacts, on doit distinguer deux situations suivant la manière dont le dépôt de charges s'opère. Expérimentalement, la pression est toujours liée au plasma et les grands impacts sont créés par des plasmas de grands rayons où règne une pression élevée. Cela conduit à des impacts du type de celui présenté figure V.5 a.

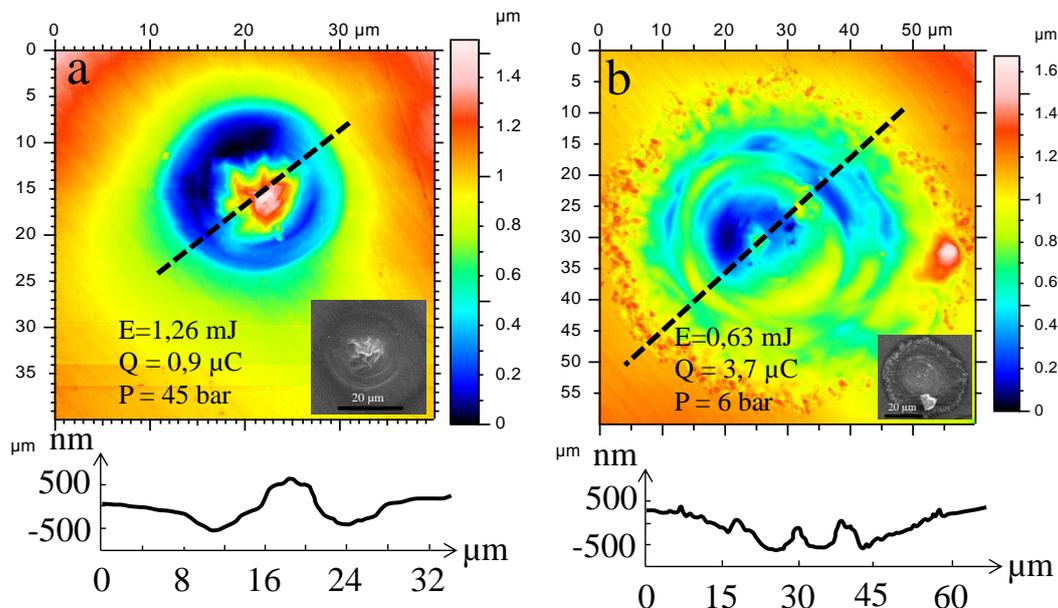


Figure V.5 : Morphologies, profils et images MEB pour des impacts de grands diamètres a) à forte et b) à faible pression.

Lorsque la décharge du condensateur, qui est commuté par le switch, n'est que partielle, une décharge secondaire peut apparaître quelques centaines de nanosecondes après la première décharge. Cette dernière crée une bulle de gaz dans l'espace interélectrodes à l'intérieur de laquelle la seconde décharge peut s'initier. Ses décharges secondaires sont souvent caractérisées par une faible énergie, une forte charge et une faible pression. Un impact typique est présenté figure V.5 b.

Parfois, une asymétrie dans la forme d'impact apparaît ostensiblement. Elle résulte de l'inclinaison du plasma par rapport à la normale. Ceci est confirmé expérimentalement par des observations de la décharge en ombroscopie (fig. V.6).

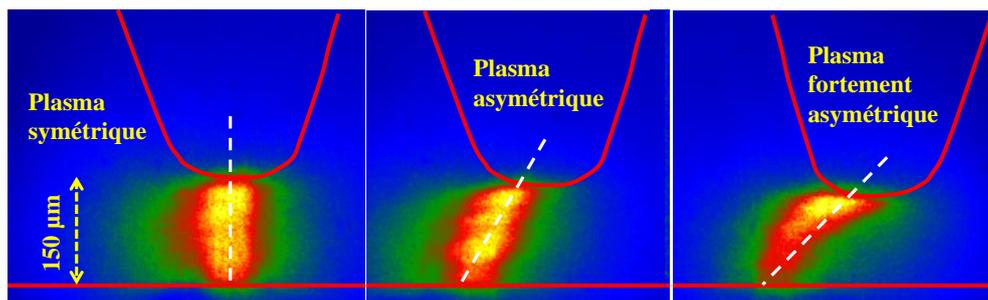


Figure V.6 : Asymétrie du plasma et donc de la pression : images obtenues par ombroscopie.

Quand la distance interélectrodes augmente, la probabilité de créer un plasma incliné (par rapport à la normale de la surface) augmente également parce que la zone de la surface exposée aux lignes de champs augmente avec la distance interélectrodes. De plus, comme les impacts ont alors un grand diamètre, leur asymétrie est d'autant plus probable que la distance interélectrodes est grande.

Ce qu'il faut considérer ici, c'est l'angle avec lequel le plasma attaque la surface. En présentant un angle qui s'écarte de la normale, la distribution de pression s'exerce alors de manière asymétrique. On observe ce phénomène assez clairement sur la figure V.7. En appuyant davantage d'un côté du puits liquide que de l'autre, une bosse émerge naturellement.

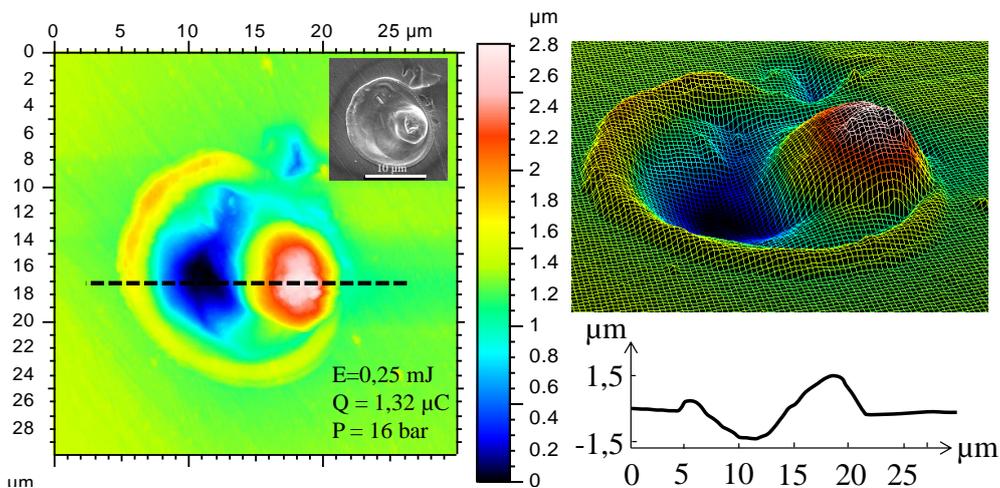


Figure V.7 : Morphologie, profil et image MEB d'un impact asymétrique de grand diamètre.

V.3.3 – Sélection des impacts pour modélisation

Le procédé EDM est connu pour sa capacité à enlever de la matière localement. Dans certaines de nos conditions expérimentales, nous avons vu que l'enlèvement de matière est négligeable dans plus de 90 % des impacts obtenus. Figure V.8, nous présentons le profil des impacts que nous cherchons à modéliser. Ces impacts ont été sélectionnés pour leurs diamètres (typiques), leurs morphologies et leurs taux négligeables d'enlèvement de matière. Ces derniers ont été estimés en faisant le rapport entre le volume des pics (V_+) et le volume des creux (V_-) par rapport à la surface de référence à partir de mesures AFM. L'estimation de faible enlèvement de la matière impose de choisir $V_+/V_- > 0,8$.

Enfin, nous cherchons à modéliser la morphologie des impacts les plus souvent observés :

1) les impacts de diamètre inférieur à $10 \mu\text{m}$, sont souvent obtenus dans les conditions de faible quantité de charges ($Q < 0,3 \mu\text{C}$) et de faible pression¹ ($p < 10 \text{ bar}$). Cette famille

¹ Les valeurs de la pression indiquées sont celles mesurées expérimentalement par une sonde piézoélectrique qui se trouve à 5 mm de la zone de la décharge (voir chapitre II). La pression initiale du plasma lui est donc supérieure.

d'impacts est caractérisée par sa géométrie composée par un bourrelet latéral et une bosse centrale (fig. V.8 a).

2) les impacts de diamètre compris entre 10 et 20 μm , sont obtenus pour une quantité de charges comprise entre 0,3 et 0,8 μC et pour une pression comprise entre 10 et 30 bar. Cette famille d'impacts est caractérisée par la présence d'un bourrelet latéral et d'un trou au centre. (fig. V.8 b)

3) les impacts de diamètre $> 20 \mu\text{m}$, sont obtenus pour une quantité de charges $Q > 0,8 \mu\text{C}$ et une pression $p > 30 \text{ bar}$. Cette famille d'impacts est caractérisée par une importante bosse centrale (fig. V.8 c).

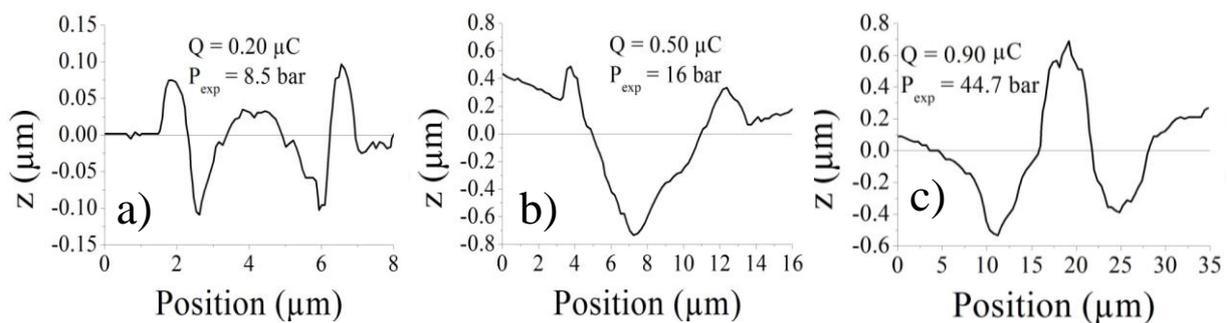


Figure V.8 : Morphologies et profils des impacts expérimentaux typiques observés par AFM.

V.4 – Cœur du modèle

En étudiant la formation d'une décharge unique et isolée et donc la création d'un impact unique sur la surface d'une électrode, les résultats expérimentaux montrent l'existence d'une géométrie spécifique de l'impact. L'objectif de cette partie est de modéliser la morphologie de l'impact en tenant compte de deux forces principales : la « force de Thomson-Marangoni » et la « force due à la pression du plasma ». Ces deux effets sont deux points essentiels du modèle que nous présentons ici.

V.4.1 – Situation physique et propositions

Nous nous sommes intéressés à la modélisation de la déformation de la surface de l'électrode (cathode) en aluminium. Pour des raisons d'axisymétrie, nous nous sommes ramenés à un problème à deux dimensions. Nous avons utilisé le logiciel COMSOL MULTIPHYSICS v 4.3a pour résoudre les équations gouvernant la formation de l'impact. Le but de cette simulation, en plus de reproduire la forme géométrique observée expérimentalement, est d'estimer la quantité d'énergie nécessaire pour créer les impacts observés.

Figure V.9 représente d'une façon schématique la situation physique du modèle à développer ainsi que les conditions aux limites. Les équations sont résolues dans un système de coordonnées cylindriques définies par : $r \geq 0$ et $z \geq 0$.

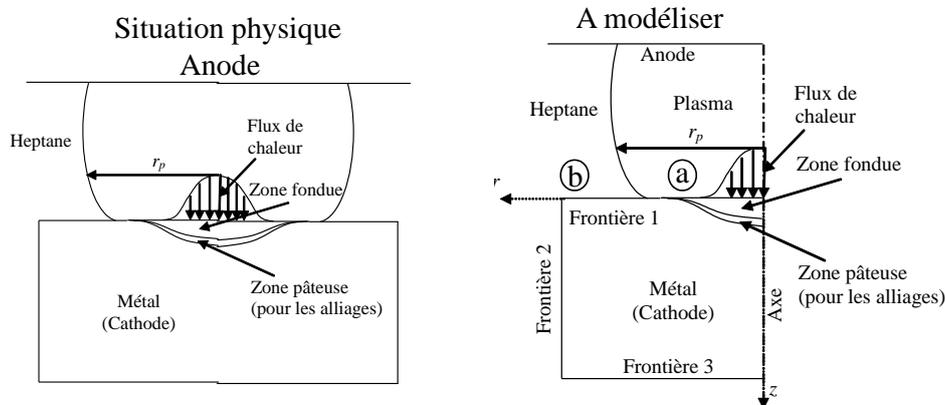


Figure V.9 : Schéma de la situation physique et du modèle retenu.

Dans la plupart des modèles existant, l'énergie thermique est supposée provenir du courant électrique de l'impulsion appliquée suite à une conversion par effet Joule.

Nos résultats expérimentaux montrent qu'il est nécessaire de prendre en compte d'autres phénomènes. En effet, le courant électrique traverse l'espace interélectrodes pendant une durée qui ne dépasse jamais 200 ns quelques soient les conditions de claquage (les décharges secondaires sont donc exclues). L'intensité des courants mesurés est de l'ordre de 10 à 150 A pour une tension de claquage comprise entre 1 et 15 kV (fig. V.10).

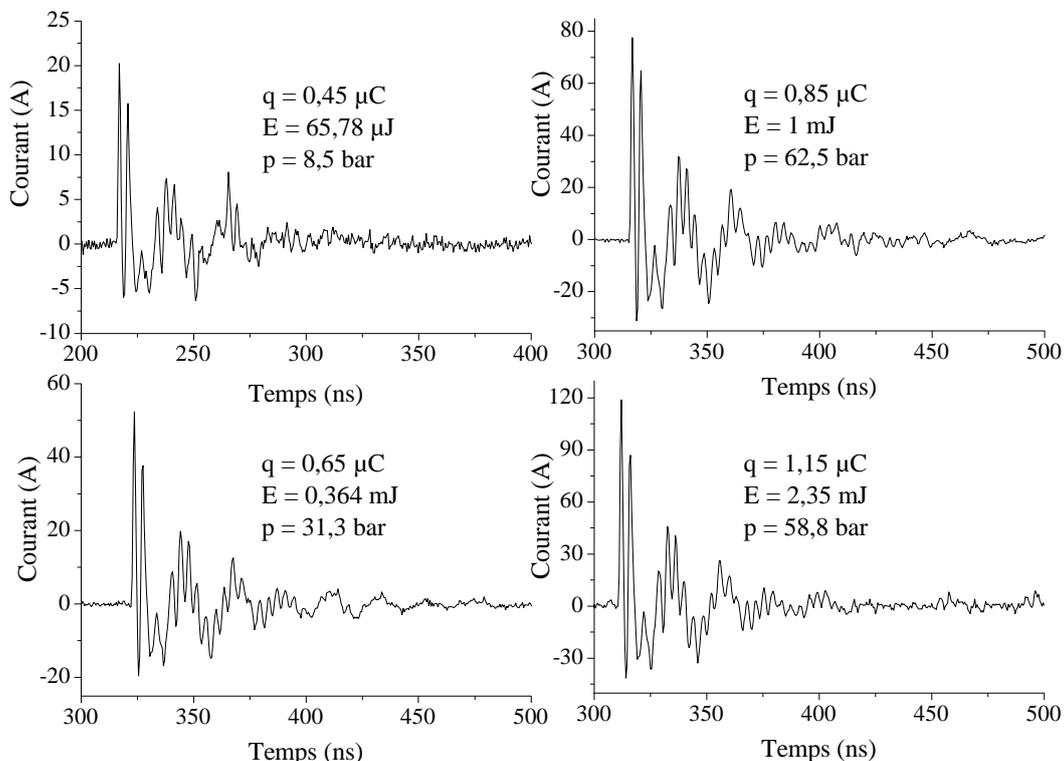


Figure V.10 : Courant électrique en fonction du temps pour différentes conditions expérimentales de claquage.

Les mesures obtenues par spectroscopie d'émission optique (présentées chapitre VII) ont montré que l'intensité d'émission des rayonnements augmente jusqu'à environ 500 ns, d'où l'idée qu'une post-décharge temporelle se développe dans la zone en lieu et place de la décharge pendant un temps de ~ 500 ns tout en conservant une température relativement élevée, voisine de 5000 K.

D'une autre part, la morphologie de l'impact observée expérimentalement ressemble beaucoup à celle d'impacts obtenus lors d'un traitement par laser. Pour ces raisons, le modèle que l'on a développé s'inspire de modèles d'interaction laser-matière [Lei2001, Raj2002, Xie1997, Yan2001].

La caractérisation par ombroscopie de la décharge électrique dans l'heptane (chapitre VII) montre la formation d'une onde de choc se propageant avec une vitesse d'environ 1200 m s^{-1} . L'onde de choc atteint et dépasse la zone de formation de l'impact environ 10 ns après le claquage de la décharge. Comme nous le montrerons plus tard, le matériau commence à fondre 250 ns après l'application du flux de chaleur sur la surface. Nous avons donc négligé dans ce modèle l'effet de l'onde de choc sur la géométrie de l'impact.

Les principales caractéristiques de notre modèle sont les suivantes :

1. Une partie de l'énergie totale du plasma est transmise sous forme d'un flux de chaleur appliqué à la surface du matériau. Ce flux est du type DHS (Disk Heat Source).
2. Le problème est résolu en fonction du temps et en 2D axisymétrique. Le fluide est supposé laminaire et incompressible.
3. La géométrie de la surface est imposée à $t = 0$. Au cours du temps, son évolution est modélisée en tenant compte des contraintes appliquées à la surface.
4. Les propriétés thermo-physiques utilisées dans le modèle dépendent de la température et donc du temps.
5. L'approximation de Boussinesq est utilisée.

Malgré la richesse du modèle, plusieurs simplifications ont dû être apportées :

1. L'onde de choc n'est pas prise en compte, car elle atteint et dépasse la zone de l'impact en un délai très bref.
2. Malgré le courant important qui passe dans l'impact, l'effet de champ magnétique a été négligé. Nous avons observé expérimentalement que le champ magnétique commence à avoir un effet sur la morphologie de l'impact si la densité de courant excède 10^{13} A m^{-2} , ce qui ne sera pas le cas dans les situations étudiées ci-après.

3. Le modèle suppose que la matière est conservée pendant un cycle chauffage-refroidissement. En effet, l'émission de matière n'a pas été décrite dans le code. Cet aspect nécessitait d'implémenter des méthodes de type level-set, jugées trop lourdes dans cette première approche. Par conséquent, nous avons dû sélectionner des impacts typiques où l'absence ou la quasi-absence d'éjection de matière était vérifiée. Nous verrons par la suite à quoi ce critère correspond précisément.

Un flux de chaleur gaussien, dont la valeur maximale correspond à une température de 5000 K, est appliqué sur la surface pendant 500 ns. Dans le même intervalle temporel, une pression (distribution gaussienne) comprise entre 10 et 100 bar est appliquée sur la surface. Cette dernière se déforme librement suivant l'équilibre des forces qu'elle subit. L'étude a été réalisée sur l'intervalle $[0 - 1 \mu\text{s}]$ qui a été choisi de façon à ce que la température de la surface redevienne proche de la température ambiante.

V.4.2 – Mise en équations

En tenant compte des hypothèses citées précédemment, les équations de Navier-Stokes de conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie dans le milieu peuvent être établies pour des conditions transitoires et en coordonnées cylindriques.

Conservation de la masse :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial(\rho r u)}{\partial r} + \frac{\partial(\rho v)}{\partial z} = 0. \quad (1)$$

ρ est la densité de milieu, u et v sont les composantes de la vitesse suivant les axes (or) et (oz).

Conservation de la quantité de mouvement :

$$\frac{\partial \rho u}{\partial t} + \left\{ \frac{1}{r} \frac{\partial(r \rho u u)}{\partial r} + \frac{\partial(\rho u v)}{\partial z} \right\} - \left\{ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \mu \frac{\partial u}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\mu \frac{\partial u}{\partial z} \right) - \mu \frac{u}{r^2} \right\} = -\frac{\partial p}{\partial r} - \frac{\mu}{K_0} \frac{\rho}{\rho_L} u \quad (2)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \rho v}{\partial t} + \left\{ \frac{1}{r} \frac{\partial(r \rho u v)}{\partial r} + \frac{\partial(\rho v v)}{\partial z} \right\} - \left\{ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \mu \frac{\partial v}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\mu \frac{\partial v}{\partial z} \right) \right\} \\ & = -\frac{\partial p}{\partial z} + \rho_{ref} g \beta (T - T_{ref}) - \frac{\mu}{K_0} \frac{\rho}{\rho_L} v \end{aligned} \quad (3)$$

μ est la viscosité du milieu et p est la pression. Le dernier terme des équations (2) et (3) assure une transition progressive de vitesse entre zéro en phase solide et une valeur appropriée en phase liquide. K_0 est la perméabilité de la loi de Darcy et son choix sera discuté par la suite.

Conservation de l'énergie

$$\begin{aligned} & \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + u \rho C_p \frac{\partial T}{\partial r} + v \rho C_p \frac{\partial T}{\partial z} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) \\ & = -\frac{\partial(\rho f_L \delta h)}{\partial t} - \frac{1}{r} \frac{\partial(r \rho u f_L \delta h)}{\partial r} - \frac{\partial(\rho v f_L \delta h)}{\partial z} \end{aligned} \quad (4)$$

λ est la conductivité thermique, h est l'enthalpie. Elle est définie par $h = \int_{T_{ref}}^T C_p dT$. C_p est la capacité calorifique et δh est définie par :

$$\delta h = \int_{T_{ref}}^T (C_{p,L} - C_{p,S}) dT + L_{SL} \quad (5)$$

Nous avons choisi d'inclure L_{SL} , chaleur latente de fusion, dans l'expression de C_p en remplaçant cette dernière par l'expression suivante [Com2011, Bac2012] :

$$C_p + \frac{\exp\left[-(T - T_m)^2 / (\Delta T)^2\right]}{\Delta T \sqrt{\pi}} L_{SL} \quad (6)$$

T_m est la température de fusion et nous avons fixé ΔT à 30 K. La fonction de Dirac associée à L_{SL} est remplacée par une fonction deux fois dérivable pour permettre la transition sur un intervalle de 30 K et assurer la convergence.

Les propriétés de chaque phase sont définies par les équations suivantes :

$$\begin{aligned} (\rho, \lambda, \mu, C_p) &= (\rho, \lambda, \mu, C_p)_{\text{liquid}} & \text{si } T \geq T_m \\ (\rho, \lambda, \mu, C_p) &= (\rho, \lambda, \mu, C_p)_{\text{solid}} & \text{si } T < T_m \end{aligned} \quad (7)$$

Les propriétés physiques du substrat d'aluminium sont dépendantes de la température. La fraction du liquide f_L est égale à 0 dans la zone solide et est égale à 1 dans la zone liquide. Une telle définition nous permet de décrire les deux phases dans un seul domaine géométrique. L'introduction de cette fraction permet également de traiter le cas des alliages et de décrire le comportement de la zone pâteuse qui apparaît dans ce cas. Par la suite, cette possibilité ne sera pas exploitée.

V.4.3 – Traitement viscoélastique

Dans l'équation de conservation de la quantité de mouvement, nous trouvons le terme μ/K_0 . Dans la phase solide, ce terme tend vers l'infini, ce qui entraîne une divergence numérique. Pour pallier cela, nous avons choisi de prendre $K_0 = 10^{11} \text{ m}^2$. Traidia *et al.* [Tra2010], quant à eux, ont choisi d'utiliser deux domaines différents correspondant à chaque phase. Nous n'avons pas choisi cette méthode qui nous a paru plus difficile à mettre en œuvre. Dans ce modèle, nous prenons en compte le comportement viscoélastique de la phase solide. En effet, en dessous de la température de fusion, l'aluminium solide commence à fluer et devient visqueux. Cet effet peut être décrit par le modèle proposé par Ishikawa *et al.* [Ish2002]. Nous supposons que le matériau est composé d'une structure duale : un élément de Voigt dans la partie dure et un élément de Maxwell dans la partie molle. La vitesse de fluage est alors donnée par :

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\sigma}{\mu_{Voigt}} + \left(\frac{\kappa \sigma}{\mu_{Maxwell}} \right) \exp\left(-\frac{E}{\mu_{Maxwell}} t \right) \quad (8)$$

σ représente la contrainte appliquée, E le module d'Young, μ_{Voigt} et $\mu_{Maxwell}$ les coefficients de viscosité pour l'élément de Voigt et pour l'élément de Maxwell respectivement. La constante κ est le rapport de volume de ces deux éléments. L'implémentation de cette approche est faite en utilisant, dans la partie solide, une viscosité dépendante de la température. Pour éviter les problèmes numériques, la viscosité dans la partie solide, pour $T < 800$ K, est traitée comme constante $\mu_s (T < 800 \text{ K}) \sim \mu_s (T = 800 \text{ K})$:

$$\begin{aligned} \mu_s [kg m^{-1} s^{-1}] &= 6.285 \times 10^{24} \times e^{-5.8 \times 10^{-2} \times 800} \approx 44365 \quad \text{pour } T < 800 \text{ K} \\ \mu_s [kg m^{-1} s^{-1}] &= 6.285 \times 10^{24} \times e^{-5.8 \times 10^{-2} \times T} \quad \text{pour } 800 \text{ K} < T < T_m \end{aligned} \quad (9)$$

L'introduction de la viscosité dans la phase solide de l'aluminium assure une variation progressive de la vitesse du fluide entre la zone solide et la zone liquide. Cette situation est plus proche de la réalité physique et facilite également la convergence.

V.4.4 – Conditions aux limites

Les conditions aux limites à définir sur les trois frontières présentées figure V.4 sont fournies dans le tableau V.1.

La frontière 1 (*i.e.* la surface du substrat) se décompose en deux sous-frontières, 1a et 1b, qui correspondent respectivement aux zones $r < r_{plasma}$ et $r > r_{plasma}$. En se basant sur les observations expérimentales, la taille du plasma est supérieure à celle de l'impact créé sur la surface. Par conséquent, la cathode fond sous le plasma et le transfert de la chaleur dans la phase solide élargit le rayon du puits liquide jusqu'à ce qu'il atteigne sa valeur finale (nous verrons qu'il est de l'ordre de $1/2 r_{plasma}$).

Tableau V.1 : Conditions aux limites sur les frontières 1, 2 et 3.

Frontière	u	v	T
Frontière 1a [< r_{plasma}]	$(\tau_{\perp\perp}; \tau_{\perp//})_{1a}$	0	$\phi_{1a} = -\alpha \frac{Q_{plasma}}{\pi r_{plasma}^2} \exp\left(-\frac{r^2}{r_{plasma}^2}\right) + h_{1a} (T - T_{plasma})$ $+ \sigma_e \varepsilon_{1a} (T^4 - T_{plasma}^4) + J^{(Al)} L_{SL}^{(Al)}$
Frontière 1b [> r_{plasma}]	$(\tau_{\perp\perp}; \tau_{\perp//})_{1b}$	0	$\phi_{1b} = h_{1b} (T - T_{liquid}) + \sigma_e \varepsilon_{1b} (T^4 - T_{liquid}^4)$
Frontière 2	0	0	$\phi_2 = 0$
Frontière 3	0	0	$\phi_3 = 0$
Axe	$u=0$	$\left. \frac{\partial v}{\partial r} \right _{axe} = 0$	$\left. \frac{\partial T}{\partial r} \right _{axe} = 0$

Dans la zone 1a, $0 < r < r_{plasma}$, le flux de chaleur est donné par l'expression suivante :

$$\phi_{1a} = -\alpha \frac{Q_{plasma}}{\pi r_{plasma}^2} \exp\left(-\frac{r^2}{r_{plasma}^2}\right) + h_{1a} (T - T_{plasma}) + \sigma_e \varepsilon_{1a} (T^4 - T_{plasma}^4) + J^{(Al)} L_{SL}^{(Al)} \quad (10)$$

La transition de la *phase plasma* à la *phase bulle* est mal connue expérimentalement. Pour cette raison les deux phases sont traitées comme une seule et même *phase gazeuse*.

Das *et al.* [Das2003] ont supposé qu'une fraction α de l'énergie totale est dissipée dans l'électrode. Elle est définie comme $\alpha \times Q_{plasma} / \pi r_{plasma}^2 = \alpha \times U \times I$ avec U et I la tension et le courant caractéristique de la décharge. Le premier terme dans l'expression 10 peut prendre différentes formes suivant les auteurs. Das *et al.* [Das2003], Patel *et al.* [Pat1989] et DiBitonto *et al.* [Dib1989a, Dib1989b] ont utilisé l'expression suivante :

$$-\alpha Q_{plasma} \exp\left(-\frac{r^2}{r_{plasma}^2(t)}\right). \text{ Izquierdo } et al. [Izq2009] \text{ ont considéré l'expression suivante}$$

$$-\frac{\alpha}{2\pi r_p} Q_{plasma} \exp\left(-4,5 \frac{r^2}{r_{plasma}^2(t)}\right). \text{ Dans le traitement par laser, nous trouvons souvent}$$

$$\text{l'expression suivante } -\frac{\alpha}{\pi r_{plasma}^2} Q_{laser} \exp\left(-A \frac{r^2}{r_{plasma}^2(t)}\right), \text{ expression que nous avons retenue}$$

(avec $A = 1$). Il faut noter que suivant les modèles existant, α peut prendre des valeurs qui varient jusqu'à 50 %. L'évolution du rayon du plasma en fonction du temps est un paramètre également difficile à déterminer expérimentalement. Das *et al.* [Das2003] ont supposé que $r_{plasma} = kt^{3/4}$ tandis que Izquierdo *et al.* [Izq2009] ont supposé que $r_{plasma} = kt^{1/5}$. Ces deux évolutions étant radicalement différentes, et ne disposant pas de moyens permettant de valider l'une ou l'autre expression par une mesure expérimentale, nous avons choisi de prendre r_{plasma} constant. Par conséquent, le premier terme de l'équation 10 est constant pendant les 500 premières nanosecondes et devient nul après une transition fixée arbitrairement à 1 ns qui permet d'assurer une variation progressive sur quelques pas de temps.

Toujours sur la frontière (1a), nous appliquons une pression due au plasma. L'expression de la pression suit celle du flux de chaleur et est donc donnée par l'expression suivante [Gue2011] :

$$p(r) = p_{ref} \exp\left(-\frac{r^2}{r_{plasma}^2}\right) \quad (11)$$

La valeur de la pression p_{ref} dépend de l'énergie injectée et elle varie entre 10 et 100 bar dans nos conditions de traitement, comme nous l'avons vu chapitre III.

Pour tenir compte de l'effet de la tension de surface sur la pression exercée par le gaz sur la surface métallique, nous appliquons la formule de Laplace pour la pression de surface [Bra1992]:

$$p_{surf} = p_{plasma} - \sigma \nabla \cdot \left(\frac{\vec{n}}{\|\vec{n}\|} \right) \quad (12)$$

σ est la tension de surface et \vec{n} est un vecteur normal à la surface.

Dans le modèle, la température de référence est la température ambiante. Elle correspond également à la température du liquide, loin de l'impact. La température du plasma est traitée de la façon suivante :

$$T_{plasma} = \begin{cases} 5000 \text{ K} & \text{si } r < r_{plasma} \\ 293,15 \text{ K} & \text{si } r \geq r_{plasma} \end{cases} \quad (13)$$

En $r = r_{plasma}$, pour éviter des variations discrètes, on assure une transition continue et dérivable sur 1 nm. La température du plasma, fixée à 5000 K, est une température estimée expérimentalement par l'analyse du rayonnement électromagnétique émis par le plasma en utilisant la spectroscopie d'émission optique résolue en temps.

Le deuxième et le troisième terme de l'équation 10 décrivent le transfert de chaleur par conducto-convection et par radiation. Le dernier terme dans la même équation représente l'évaporation de l'Al du puits liquide. Il est calculé en utilisant le flux de Langmuir donné par :

$$J^{(Al)} = \frac{M^{(Al)} \bar{p}^{(Al)}}{\sqrt{2\pi M^{(Al)} RT}} \quad (14)$$

$\bar{p}^{(Al)}$ est la pression partielle d'aluminium qui est donnée par les travaux de Block-Bolten et Eagar [Blo1984] :

$$\log \bar{p}^{(Al)} = \log a^{(Al)} + \log \bar{p}_0^{(Al)} \quad (15)$$

$a^{(Al)}$ est l'activité de l'Al et $\bar{p}_0^{(Al)}$ est la pression partielle de l'Al à l'équilibre.

Sur la frontière 1, nous supposons également que la transition entre la frontière 1a ($r < r_{plasma}$) et la frontière 1b ($r > r_{plasma}$) est définie par la température d'ébullition de l'heptane (371,58 K). Sur la frontière 1b, le flux de chaleur est exprimé par :

$$\phi_{1b} = h_{1b} (T - T_{liquid}) + \sigma_e \varepsilon_{1b} (T^4 - T_{liquid}^4) \quad (16)$$

Le premier et le second terme de l'équation 16 décrivent le transfert de chaleur par conducto-convection et par rayonnement.

Les coefficients de transfert de chaleur h_{1a} et h_{1b} ont été choisis constants ($h_{1a} = h_{1b} = 50 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$).

Une autre condition est nécessaire pour décrire la contrainte de cisaillement dans la zone fondue (effet Thomson-Marangoni). Cette condition revient à imposer une contrainte sur la composante radiale u de la vitesse. En effet, le gradient radial de température sur la surface de l'aluminium fondu produit un gradient de tension de surface qui induit un déplacement parallèle à la surface. Cette contribution peut être positive ou négative suivant le sens du gradient de température. L'intensité de la force de Marangoni dépend aussi de la morphologie de la surface. Quand la surface se déforme, la force de Marangoni évolue en fonction des coordonnées locales de la surface [Kum2003]. Dans le but d'étudier l'effet Marangoni, nous appliquons les conditions suivantes sur la frontière 1 :

$$\begin{aligned}\tau_{\perp\perp} &= \mu \frac{\partial u}{\partial e_{\perp}} \approx K\gamma e_{\perp} \\ \tau_{\perp\parallel} &= \mu \frac{\partial u}{\partial e_{\parallel}} = \frac{d\gamma}{dT} \frac{\partial T}{\partial e_{\parallel}}\end{aligned}\quad (17)$$

où e_{\perp} et e_{\parallel} sont les coordonnées locales sur la surface et K est le rayon de courbure.

Enfin, les frontières 2 et 3 sont considérées comme adiabatiques.

V.5 – Données et méthode numérique

Le domaine de calcul ($25 \mu\text{m} \times 25 \mu\text{m}$) est constitué d'environ 30 000 éléments triangulaires. Il est maillé avec des éléments de tailles minimale fixée à $5 \times 10^{-8} \text{ m}$ et maximale fixée à $1,13 \times 10^{-6} \text{ m}$. Le maillage est raffiné sur les frontières définies par $z = 0$ et $0 < r < 12,5 \mu\text{m}$ et $r = 0$ et $-10 < z < 0 \mu\text{m}$. Nous utilisons des éléments d'une taille minimale fixée à $2 \times 10^{-11} \text{ m}$ et maximale fixée à $2 \times 10^{-8} \text{ m}$.

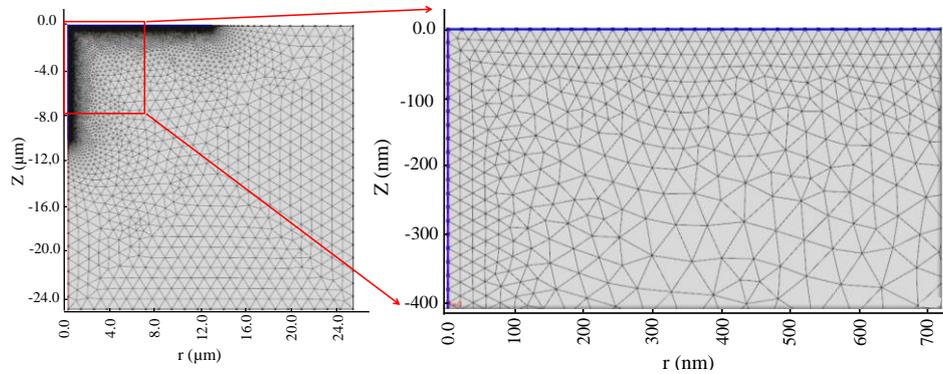


Figure V.11 : Maillage du domaine et raffinement sur les frontières $z = 0$ et $0 < r < 12,5 \mu\text{m}$ et $r = 0$ et $-10 < z < 0 \mu\text{m}$.

Afin de montrer la déformation de la surface et de prendre en compte correctement l'effet Marangoni, nous utilisons une technique de maillage mobile (méthode ALE : Arbitrary

Lagrangian-Eulerian method) sur l'interface Al_{liquid}/gaz . Pour que cette méthode soit efficace, nous couplons cette technique de maillage mobile à un remaillage automatique sur la géométrie déformée. Le remaillage intervient lorsque la qualité de mailles¹ devient inférieure à 0,2.

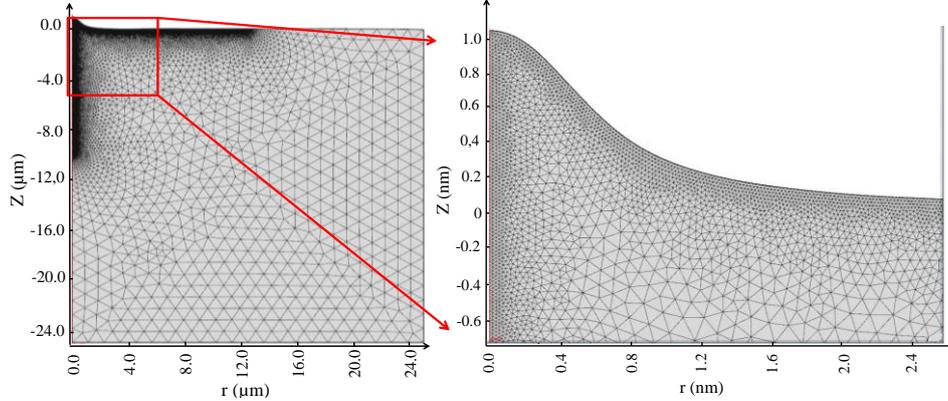


Figure V.12 : Exemple de maillage mobile obtenu au cours d'un calcul.

Dans le tableau suivant, nous présentons les propriétés thermo-physiques utilisées dans le modèle :

Tableau V.2 : Propriétés thermo-physiques de l'aluminium considérées lors du calcul.

\bar{M}	[g mol ⁻¹]	26.9815	
T_m	[K]	933.45	
$C_{p,L}$	[J mol ⁻¹ K ⁻¹]	$31.75104 + 3.935826 \times 10^{-11}T - 1.786515 \times 10^{-14} T^2 + 2.694171 \times 10^{-18}T^3 + 5.480037 \times 10^{-3}T^{-2}$	[933.45 – 2790K]
$C_{p,S}$	[J mol ⁻¹ K ⁻¹]	$28.08920 - 5.414849 \times 10^{-3}T + 8.560423 \times 10^{-6} T^2 + 3.427370 \times 10^{-9}T^3 - 0.277375 \times 10^6 T^{-2}$	[298 – 933.45 K]
ρ_S	[kg m ⁻³]	$2.748 \times 10^3 - 1.333 \times 10^{-1}T + 7.784 \times 10^{-5} T^2$	[100 – 933.45 K]
ρ_L	[kg m ⁻³]	$-0.262984 \times T + 2613.55$	[933.45 – 1173 K]
β_L	[K ⁻¹]	1.1×10^{-4}	
μ	[kg m ⁻¹ s ⁻¹]	$\begin{cases} \mu = 6.285 \times 10^{24} \times e^{-5.81 \times 10^{-2} \times T} & \text{if } T < T_m \\ \mu = 1.492 \times 10^{-4} \times e^{16500/RT} & \text{if } T \geq T_m \end{cases}$	
γ	[mN m ⁻¹]	$-0.154782 \times T + 1010.8671$	[933.45 – 2790 K]
$d\gamma/dT$	[mN m ⁻¹ K ⁻¹]	$-8 \times 10^{-4} / (1 + \exp[-2 \times 0.015 \times (T - 1100)]) + 4 \times 10^{-4}$	[933.45 – 2790 K]
$\bar{P}_0^{(i)}$		$6.18224 \times 10^{-27} (T - 1000)^{8.0697}$	
λ_S	[W m ⁻¹ K ⁻¹]	$-8.48769 \times 10^{-5}T^2 + 5.52565 \times 10^{-2} T + 2.29126 \times 10^2$	[273 – 933.45 K]
λ_L	[W m ⁻¹ K ⁻¹]	$-1.23037 \times 10^{-5}T^2 + 5.79142 \times 10^{-2} T + 4.75336 \times 10^1$	[933.45 – 2790 K]

¹ La qualité de maille q , plus connue sous la dénomination anglo-saxonne « mesh quality », est définie par la quantité suivante : $q = 4\sqrt{3} A / (h_1^2 + h_2^2 + h_3^2)$ où A représente l'aire de l'élément le plus petit sachant que h_1, h_2 et h_3 correspondent aux longueurs de segments de l'élément.

Les équations sont résolues à l'aide de l'algorithme PARDISO implémenté dans le logiciel Comsol Multiphysics v 4.3a [Com2012]. Le pas de temps initial est fixé à 10 ns.

Le temps de calcul est d'environ 240 minutes sur un ordinateur avec 2 processeurs Intel Xeon CPU X5650 2,67 GHz et 12 Go RAM pour un besoin en mémoire d'environ 2,5 Go.

V.6 – Résultats de modèle

Le modèle décrit précédemment est appliqué pour différentes valeurs de rayons de plasma, de flux de chaleur (provenant du plasma) et de pression exercée par le plasma sur la surface. Le flux de chaleur αQ_{plasma} a été choisi de manière à ne pas avoir de divergence numérique. Pour une vitesse de fluide trop importante ($> 10 \text{ m s}^{-1}$) et par conséquent pour une déformation « non-physique » de la surface, le code diverge. Nous remarquons que cette situation est bien respectée pour une température maximale de la surface comprise entre 1100 et 1200 K, pour cela, cette dernière a été prise comme température « sonde ». Le rayon du plasma r_{plasma} a été choisi de manière à obtenir par le calcul, au bout de 1 μs , l'ordre de grandeur de la taille d'impact mesurée expérimentalement avec un chauffage assuré pendant 500 ns par un flux thermique ayant une température de 5000 K. La durée de la décharge de 500 ns et la température de 5000 K sont déduits à partir des mesures par spectroscopie d'émission optique résolue en temps. Une fois que le couple de valeurs (αQ_{plasma} , r_{plasma}) est déterminé, une série de calculs est réalisée pour différentes valeurs de pression en partant de $p = 0$ jusqu'à $p = 100$ bar et pour différents coefficients Marangoni ($d\gamma/dT$).

Quatre couples de valeurs (αQ_{plasma} , r_{plasma}) ont été choisis dans cette étude pour avoir des impacts de rayon variant entre 1 et 10 μm et sont présentés dans le tableau V.3.

Tableau V.3 : Rayon du plasma et flux de puissance utilisés dans chaque calcul.

Calcul	Rayon du plasma r_{plasma} [μm]	Flux de chaleur αQ_{plasma} [W]	Energie pour créer l'impact [μJ]
1	2,5	1,6	0,80
2	5,0	3,8	1,90
3	10	11	5,50
4	20	35	17,47

V.6.1 – Champs de température et de vitesse

L'évolution de la vitesse du fluide en fonction de la position r est représentée figure V.13 a. Dans tous les calculs effectués, la valeur de la vitesse n'a pas dépassé les 10 m s^{-1} .

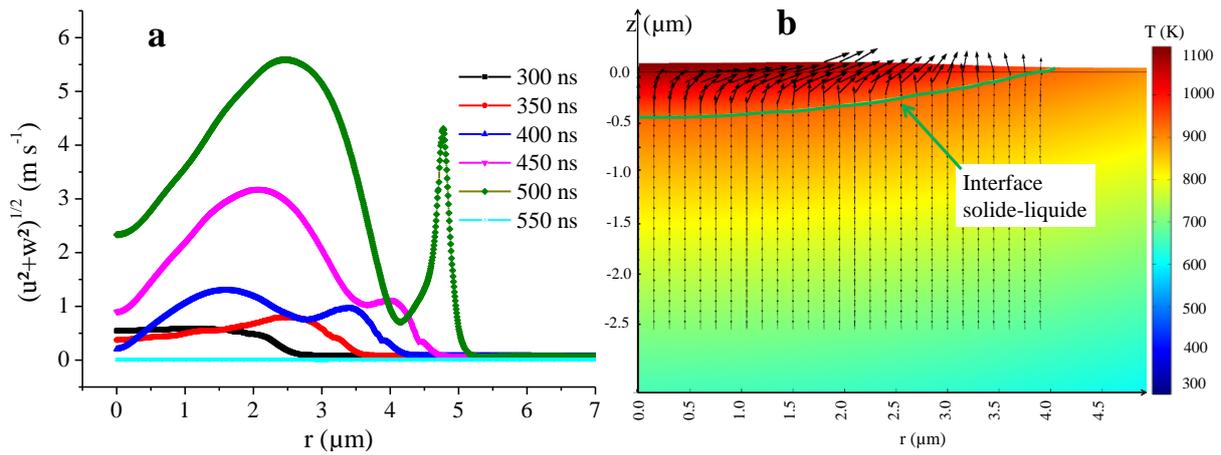


Figure V.13 : a) Vitesse du fluide en fonction de la position et en fonction du temps. b) Cartographie bidimensionnelle de la température correspondant à $t = 400$ ns.

Sur la figure V.13 b, nous présentons une cartographie de la température dans les deux directions r et z . La situation correspond à la déformation de l'aluminium pur à l'instant $t = 400$ ns suite à un chauffage par un flux de chaleur ayant pour caractéristique : $\alpha Q_{plasma} = 11$ W, rayon plasma $r_{plasma} = 10 \mu\text{m}$ et une pression $p = 60$ bar. Les flèches à la surface montrent la direction de déplacement du fluide (échelle logarithmique) et la ligne verte représente la limite solide-liquide dans le matériau.

L'évolution de la température du centre ($r = 0, z = 0$) est représentée figure V.14 pour les quatre valeurs ($\alpha Q_{plasma}, r_{plasma}$) présentées dans le tableau V.3 pour une pression de 60 bar.

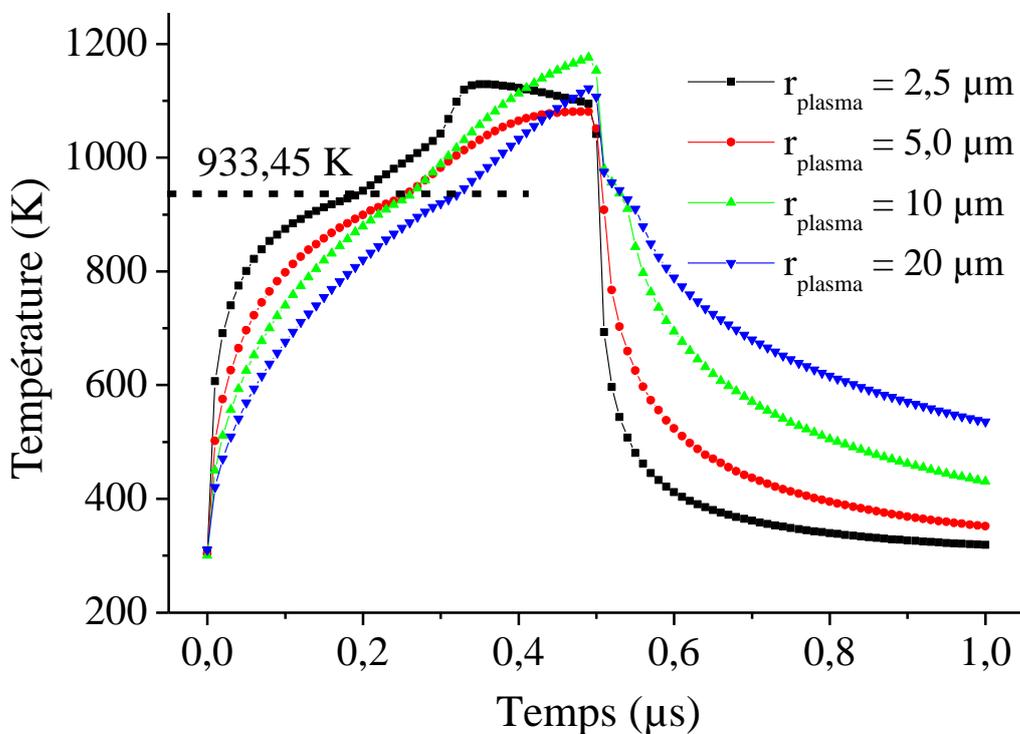


Figure V.14 : Evolution de la température au point ($r = 0, z = 0$) en fonction du temps pour différentes valeurs de rayon du plasma.

Le flux de chaleur imposé sur la surface fait que la « vitesse de chauffage » dépend du rayon du plasma. Pour un faible rayon du plasma ($2,5 \mu\text{m}$), la température maximale de la surface est atteinte plus rapidement qu'avec un plasma de plus grand rayon. Cela est dû à la forme du flux imposé. On peut remarquer aussi qu'avec un flux de faible rayon, on atteint une température d'équilibre avant que la phase de refroidissement ne débute (à 500 ns). Ce n'est pas le cas avec un flux de grand rayon parce que la taille du puits liquide devient importante, comme celle de l'interface solide-liquide où les pertes de chaleur deviennent importantes.

La figure V.15 montre l'évolution de la taille de puits liquide en fonction du temps pour différents couples $(\alpha Q_{\text{plasma}}, r_{\text{plasma}})$.

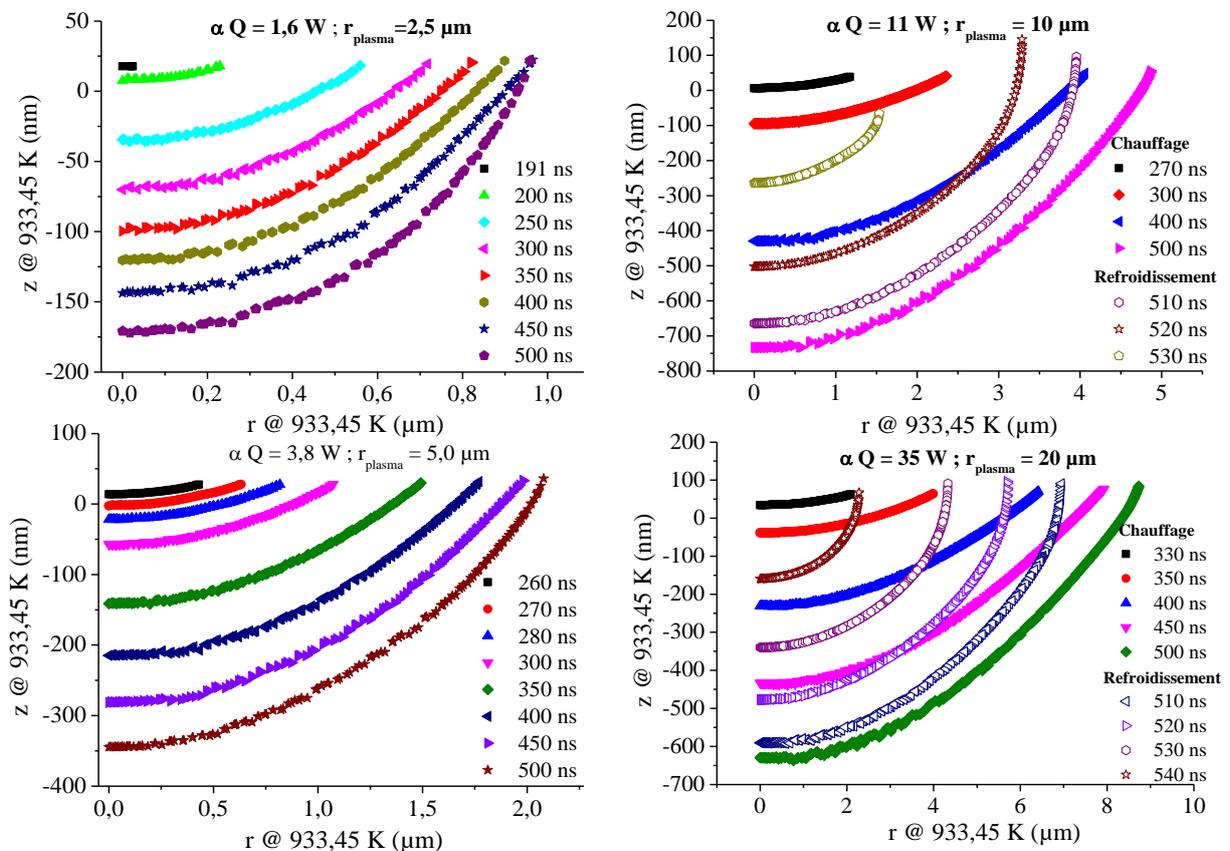


Figure V.15 : Evolution de la taille du puits liquide en fonction du temps pour différentes valeurs de rayon du plasma.

Un résultat important de cette étude est qu'elle montre que la profondeur maximale du puits liquide (entre 172 et 735 nm) reste inférieure d'environ un ordre de grandeur à sa taille latérale (entre 960 et 8840 nm). La chaleur diffuse radialement (direction r) beaucoup plus qu'axialement (direction z).

Figure V.16 résume l'évolution de la dimension du puits liquide (r, z) en fonction du temps pour différents rayons du plasma. Nous remarquons que la taille de puits liquide apparaît avec une taille donnée à partir d'un temps donné. Ce résultat vient du fait que la source de

chauffage utilisée dans le modèle est non-ponctuelle. Le temps d'apparition et la taille initiale de l'impact dépendent du couples $(\alpha Q_{plasma}, r_{plasma})$ et augmentent quand ces derniers augmentent.

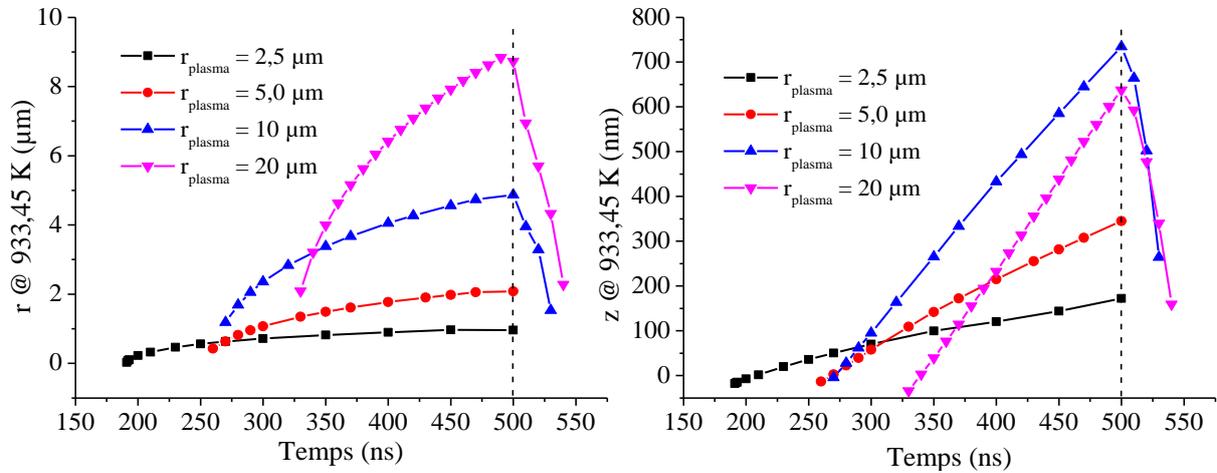


Figure V.16 : Evolution de la taille radiale et axiale du puits liquide en fonction du temps pour différentes valeurs de rayon du plasma.

La taille du puits liquide peut atteindre un état stationnaire dans la direction radiale (r) mais cela n'a pas été observé dans la direction axiale (z) où elle évolue d'une façon quasi-linéaire. Cette dernière remarque est valable aussi pendant la phase de solidification. En effet, pour un $r_{plasma} > 10 \mu\text{m}$, la température de la surface peut rester supérieure à celle de la température de fusion pendant quelques dizaines de nanosecondes après la coupure du plasma. Dans cette phase, la vitesse de dissipation de la chaleur dans la direction radiale est plus grande que dans la direction axiale d'environ un ordre de grandeur.

V.6.2 – Effet de la pression et de la force de Marangoni

Dans un premier temps, nous avons étudié l'effet de la pression sur la forme des impacts modélisés (fig. V.17).

Le bourrelet latéral de l'impact est observé pour des valeurs de pression relativement élevées. Notons que, lorsque la taille d'impact augmente, il faut augmenter de plus en plus la valeur de la pression pour créer le bourrelet latéral. Pour un flux de grand rayon ($20 \mu\text{m}$), on peut appliquer une pression jusqu'à 800 bar sans avoir aucun signe de divergence, ce qui est une valeur relativement élevée par rapport aux valeurs expérimentales. Cette remarque montre, comme nous verrons par la suite, qu'il faut prendre en compte une proposition supplémentaire sur le flux de chaleur pour rester proche de la situation réelle.

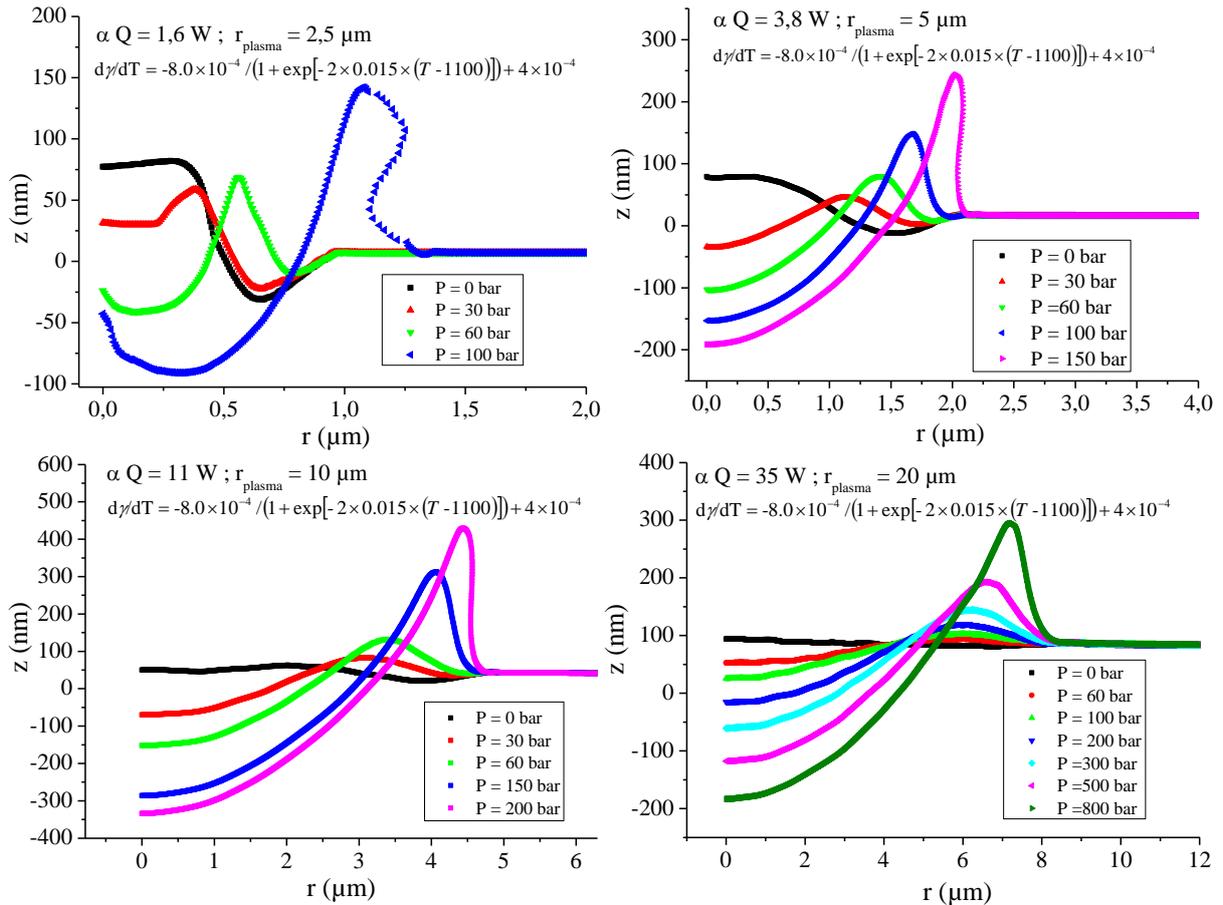


Figure V.17 : Evolution de la forme de l'impact en fonction de la pression pour différentes valeurs de rayon du plasma.

La dépendance entre la tension de surface γ et la température joue un rôle majeur sur l'évolution de la morphologie de surface. D'autre part, la tension de surface d'un élément est très sensible aux impuretés sur la surface et le facteur $(d\gamma/dT)$ peut changer radicalement et passer d'une valeur négative pour un élément pur à une valeur positive pour un système contaminé, par du soufre par exemple [Wan2001, Kum2003, Woo1986, Sah1988]. Notons que le changement de signe induit un changement dans le sens de circulation dans le puits liquide. Dans le cas de l'Al, le facteur $d\gamma/dT$ à 1100 °C passe de $-2,4 \times 10^{-4}$ à $-1,85 \times 10^{-4} \text{ N m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ quand l'Al pur est pollué par l'oxygène adsorbé sur la surface pour une température entre 850 et 1050 °C. Et donc le facteur gouvernant la force de Marangoni, $d\gamma/dT$, ne dépend pas uniquement des impuretés mais aussi de la température. Dans nos conditions, la surface de l'aluminium traité est contaminée par le carbone et par le platine provenant respectivement du liquide (heptane) et de l'anode. Expérimentalement, il est relativement difficile de déterminer quelle est la contamination de l'électrode d'aluminium et son évolution au cours du temps. Par conséquent, l'évolution de la quantité $d\gamma/dT$ est inconnue et, pour cette raison, ce terme est traité comme un paramètre dans notre modèle.

Dans la littérature [Mor2010, Tra2010], ce terme est souvent traité comme paramètre dans les modèles. A basse température, nous supposons que $d\gamma/dT = 4 \times 10^{-4} \text{ N m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ et qu'il varie progressivement jusqu'à $-4 \times 10^{-4} \text{ N m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ au-delà 1100 °C (fig. V.18).

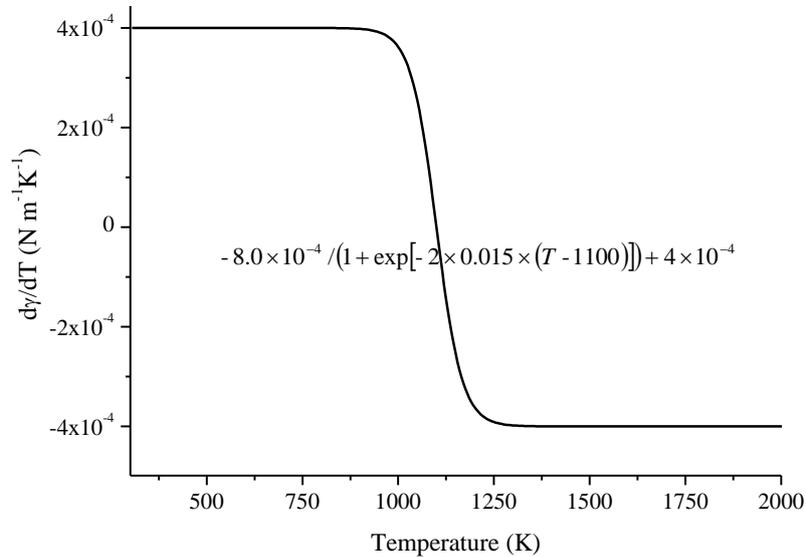


Figure V.18 : Evolution choisie de $d\gamma/dT$ en fonction de la température.

Afin d'observer l'effet Marangoni sur la forme des impacts observés, nous avons utilisé trois jeux de paramètres : $d\gamma/dT = 0$, $d\gamma/dT = -4 \times 10^{-4}$ et $d\gamma/dT = -8,0 \times 10^{-4} / [1 + e^{(-0,03(T-1100))}] + 4,0 \times 10^{-4}$.

Figure V.19, nous représentons la forme de l'impact pour un rayon plasma $r_{plasma} = 2,5 \mu\text{m}$ et un flux $\alpha Q = 1,6 \text{ W}$. La pression a un effet significatif sur la forme de l'impact obtenu. Pour des valeurs importantes de pression, la taille du trou créé devient de plus en plus grande ainsi que la hauteur du bourrelet latéral. Toutefois, le rôle de la tension de surface joue également un rôle significatif sur la forme de l'impact. En supprimant l'effet Marangoni, ($d\gamma/dT = 0$), nous observons que la bosse centrale disparaît.

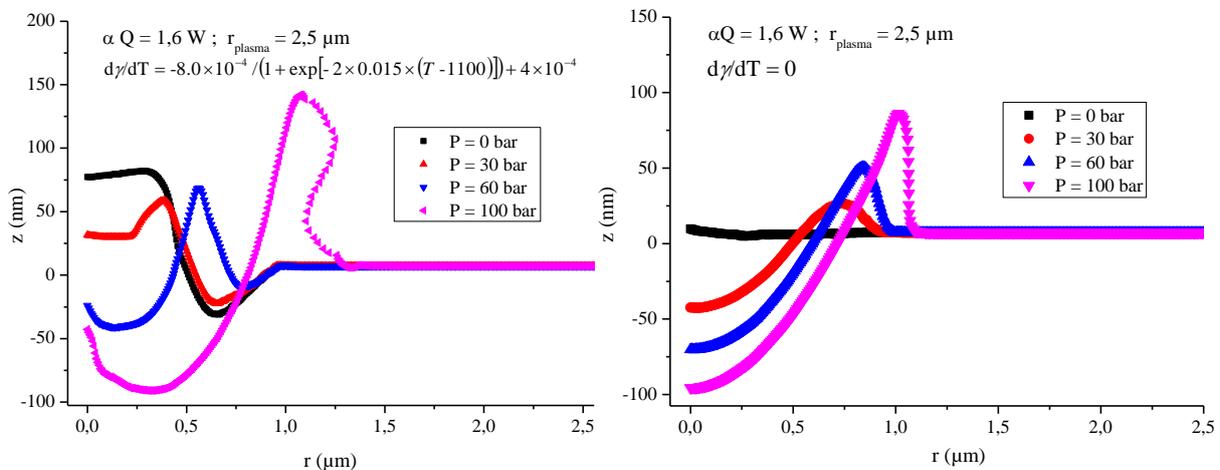


Figure V.19 : Evolution de la forme de l'impact en fonction de la pression pour différentes valeurs de $d\gamma/dT$ (rayon plasma = 2,5 μm).

Les impacts obtenus expérimentalement d'un diamètre équivalent à ceux modélisés correspondent à une pression importante (> 50 bar). Or les pressions mesurées expérimentalement ont été toujours inférieures à 100 bar. Pour cette raison, nous avons décidé de fixer la pression à 60 bar et d'étudier l'effet des autres paramètres.

La modélisation montre l'absence de bosse centrale pour les impacts de tailles moyenne et grande (fig. V.20). Sur la même figure, nous présentons la forme d'impact obtenue pour différentes valeurs de dy/dT influant sur la force de Marangoni (nulle, constante et variable). A cette échelle, nous remarquons que la contribution de Marangoni sur la forme de l'impact, au moins sur l'apparition de la bosse centrale, devient négligeable devant l'effet dû à la pression.

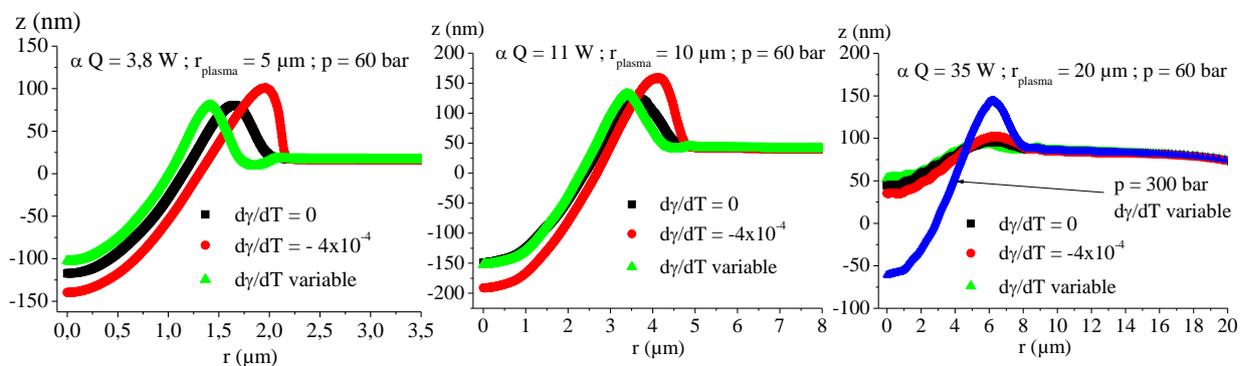


Figure V.20 : Evolution de la forme de l'impact en fonction du rayon du plasma pour différentes valeurs de dy/dT .

D'une part, nous avons vu que pour créer un impact de grande dimension, il faut appliquer une pression importante, supérieure aux valeurs estimées expérimentalement et d'autre part, pour ces impacts, nous avons vu expérimentalement que la bosse centrale devient de plus en plus importante. Faire apparaître cette bosse par l'effet Marangoni est impossible avec des valeurs réalistes de dy/dT . Notre modèle ne permet donc pas, pour l'instant, d'expliquer l'origine de cette bosse centrale uniquement par l'effet de la pression et/ou l'effet Marangoni. Ayant observé expérimentalement une grande bosse centrale pour des impacts de grande dimension, nous avons ajouté à notre modèle un nouveau paramètre, nous supposons qu'il y a une asymétrie sur la distribution de pression. L'intégration de cette dernière dans le modèle nous a permis alors de se rapprocher des résultats expérimentaux. L'asymétrie est alors imposée en décalant radialement la distribution de pression de son axe de symétrie $x = 0$ comme la figure V.21 l'indique.

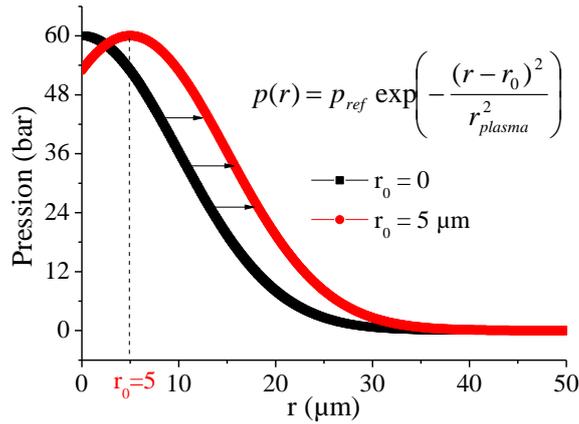


Figure V.21 : Modélisation du décalage dans la distribution de la pression

Pour des rayons de plasma de 10 et 20 μm , les résultats de calculs sont présentés figure V.22. La situation présentée correspond à des valeurs de dy/dT variables et à une pression de 60 bar (et $p = 200$ bar pour $r_{\text{plasma}} = 20 \mu\text{m}$). La forme des impacts prédite par modélisation est alors très proche de celle observée sur les impacts expérimentaux.

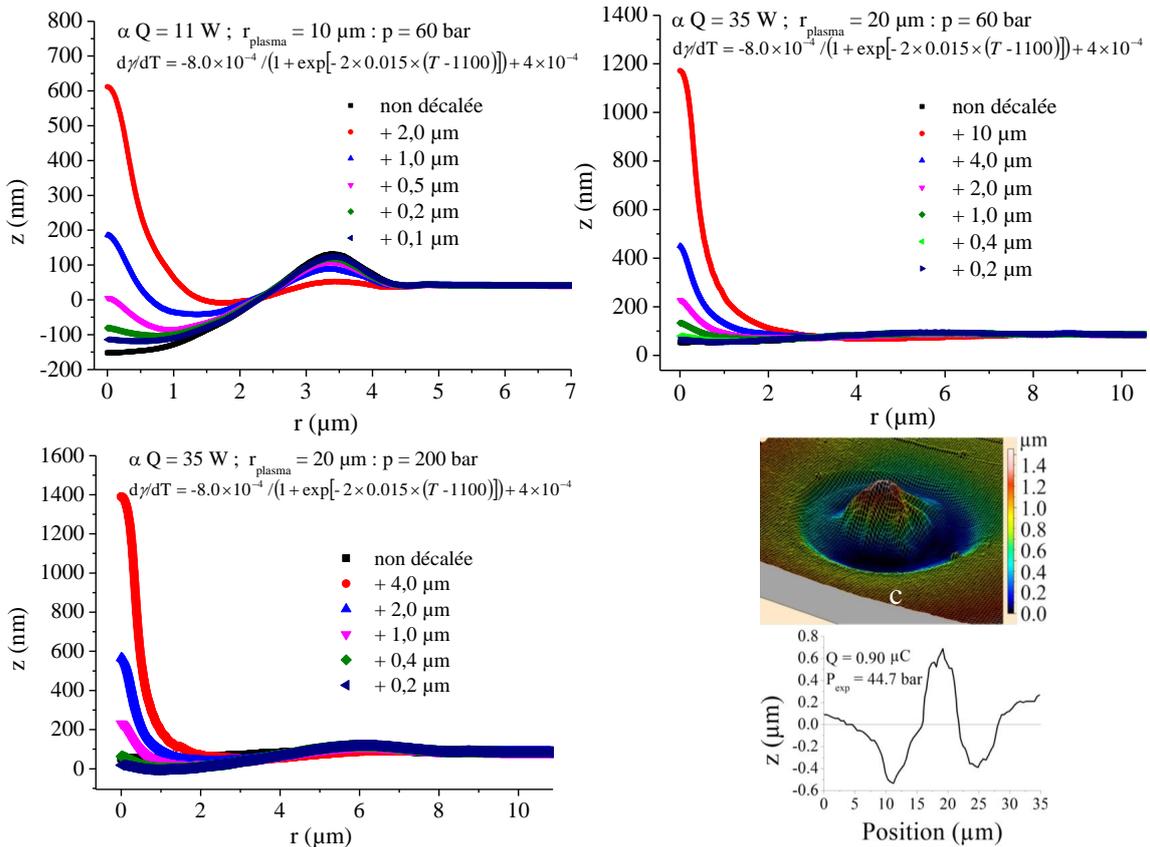


Figure V.22 : Evolution de la forme de l'impact en fonction du décalage de la distribution de pression.

Afin de vérifier le rôle de l'effet Marangoni sur la morphologie de l'impact, nous avons modélisé les impacts en tenant compte du décalage de la pression. Nous avons choisi une pression fixe de 60 bar et repris les trois situations où dy/dT est nul, constant ou dépendant de la température. Les résultats sont présentés figure V.23.

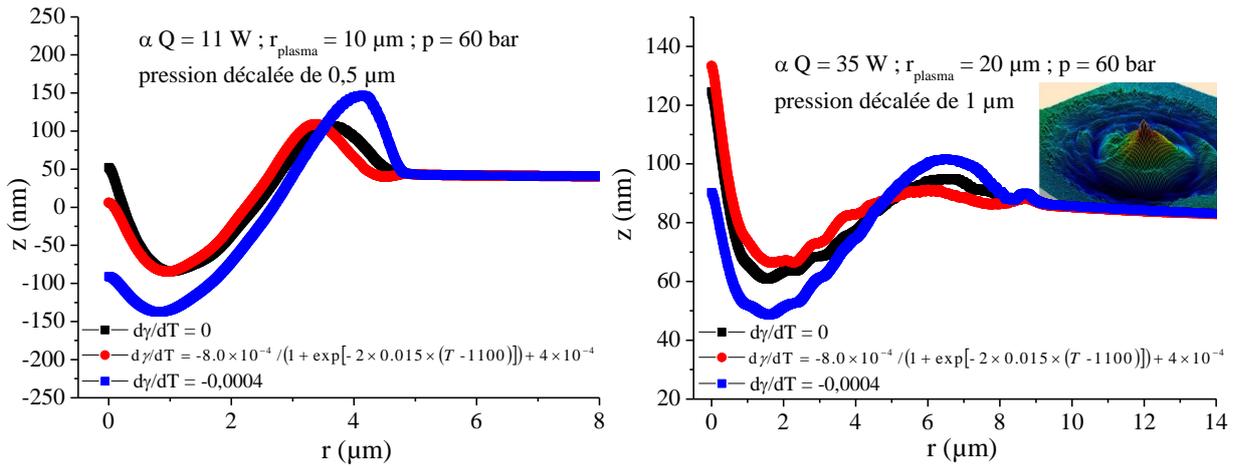


Figure V.23 : Evolution de la forme de l'impact pour différentes valeurs de $d\gamma/dT$ (rayon du plasma = 20 μm , $p = 60$ bar).

Deux phénomènes peuvent être invoqués pour expliquer l'origine de la distribution non-gaussienne de pression. Le premier est qu'on peut supposer que le canal du plasma effectue un mouvement de rotation sur la surface. Dans ce cas, l'impact formé peut avoir la forme d'une bosse centrale importante. Toutefois, un tel mouvement est stochastique et ne doit pas conduire à des géométries de formes reproductibles (circulaires). Le second phénomène est la structure asymétrique faible du plasma (fig. V.6). Comme montré par Babaeva et Kushner [Bab2009], la présence de bulles dans un liquide de forte permittivité favorise la propagation du streamer à l'interface gaz-liquide. Cela rend la structure du plasma creux. Au contraire, les liquides ayant une faible permittivité favorise la propagation du plasma le long de l'axe de la bulle. C'est ainsi le cas de l'heptane dont la permittivité est parmi les valeurs les plus faibles (1,92 contre 80,1 pour l'eau), le plasma propage alors le long de l'axe de symétrie (fig. V.24 a).

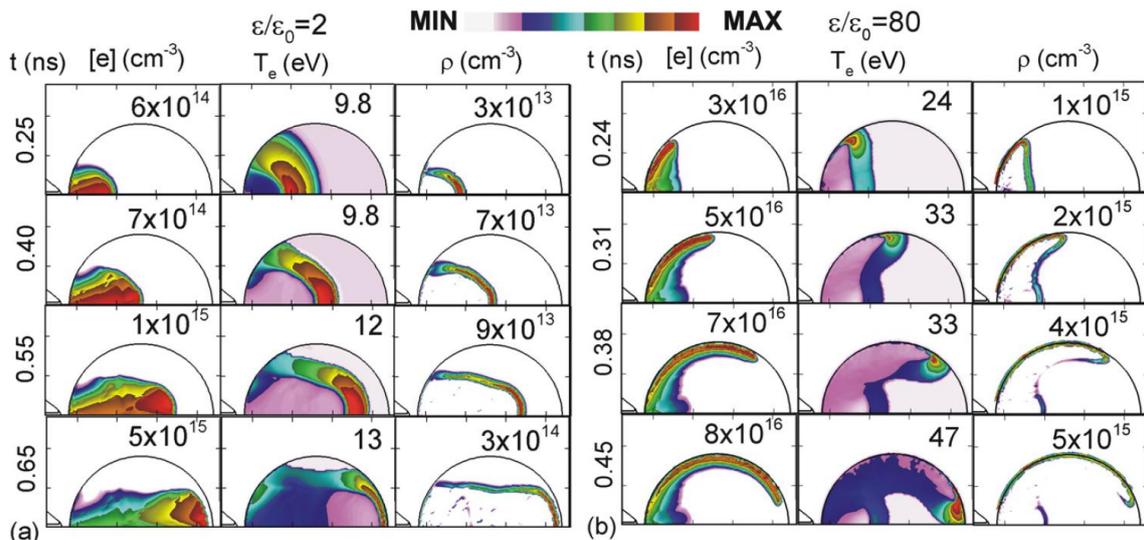


Figure V.24 : Propagation d'un streamer dans un liquide en présence d'une bulle. a) cas d'une faible permittivité et b) cas d'une forte permittivité [Bab2009].

Ensuite, si le plasma n'est pas creux, une autre possibilité doit être envisagée. Etant donné que la source de chaleur est le rayonnement du plasma [Dib1989a, Dib1989b, Eub1993], si l'axe du plasma est incliné par rapport à la surface du substrat, le profil de pression peut être déplacé tout en gardant la même distribution de flux de chaleur.

Pour tenir compte de cette possibilité, la distribution gaussienne de la pression a été simplement décalée de l'axe de l'impact. Dans une géométrie 2D-cylindrique, cela revient à créer une structure creuse, mais le raisonnement sous-jacent serait comparable en 3D avec un impact faiblement asymétrique et non creux. Suivant cette hypothèse, la bosse centrale est bien reproduite et l'existence d'un bourrelet latéral est également prévue.

V.7 - Bilan énergétique

Le bilan énergétique reste toujours un facteur déterminant pour jauger de l'efficacité d'un procédé. Faire le bilan d'énergie n'est pas toujours facile cependant et quand le nombre de processus mis en jeu est important, cet exercice est d'autant plus dur que la possibilité d'obtenir des mesures expérimentales est restreinte. Nous avons vu que, pour un procédé EDM, les phénomènes physiques contribuant à la modification de surface de l'électrode sont nombreux. L'un des objectifs de ce chapitre est d'estimer la quantité d'énergie déposée dans les électrodes. Au moyen du modèle, on est capable de déterminer les quantités d'énergie déposées par le flux de plasma, le flux de convection, le flux de radiation et le flux d'évaporation.

Figure V.25, on présente la variation de chaque terme énergétique en fonction de la pression pour différentes situations (αQ_{plasma} , r_{plasma}) simulées. A noter que ces mêmes quantités d'énergie sont aussi calculées pour chaque changement de paramètres tels que l'effet Marangoni et la pression (valeur et décalage).

Tout d'abord, on remarque que les énergies engendrées par convection et par radiation sont négligeables devant l'énergie engendrée par le flux de plasma (inférieures d'environ 5 ordres de grandeurs). De même, l'énergie engendrée par le flux d'évaporation a été estimée pour différentes situations (αQ_{plasma} , r_{plasma}) et elle d'environ 10^{-24} J.

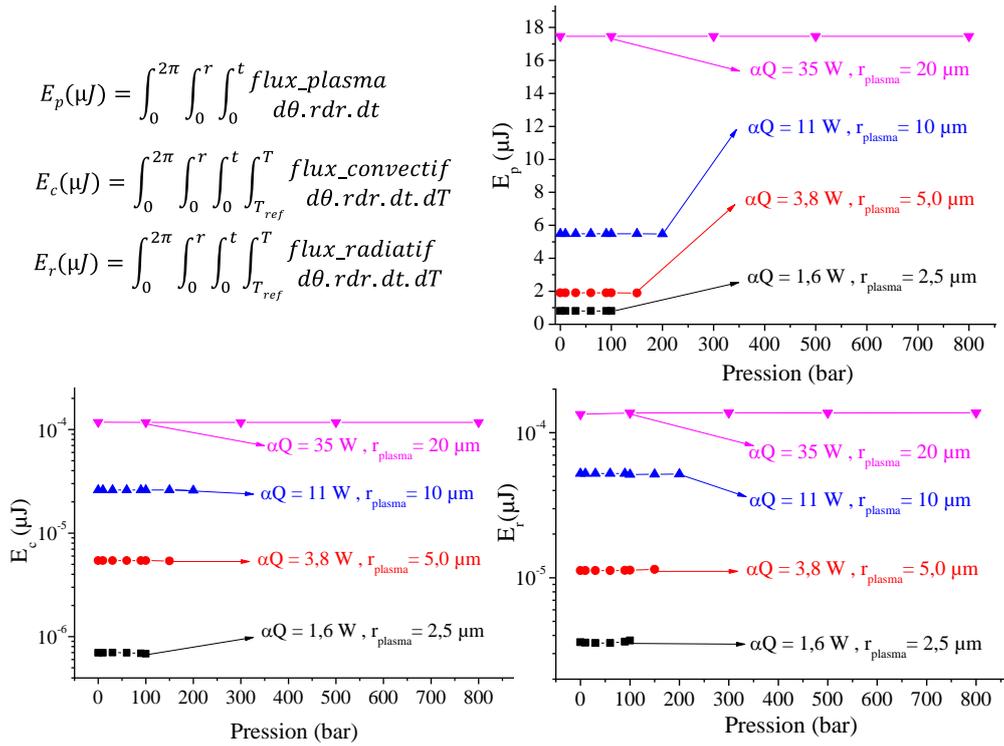


Figure V.25 : Evolution de l'énergie correspondant au flux du plasma E_p , au flux convectif E_c et au flux radiatif E_r en fonction de la pression.

L'énergie totale déposée sur l'électrode peut alors être estimée par E_p (énergie fournie par le flux plasma). Le résultat le plus importante ici est l'ordre de grandeur de E_p qui est de quelques μJ . D'autre part, nous avons vu dans le chapitre IV que l'énergie totale mesurée expérimentalement grâce aux signaux électriques est de quelques mJ. L'énergie déposée sur l'électrode n'est donc qu'une infime partie de l'énergie totale consommée. Elle est de l'ordre de 1 à 5 % de l'énergie totale déposée, malgré les conditions de micro-gap retenues.

V.8 – Conclusion

Dans un procédé EDM, la surface chauffée localement grâce au flux de chaleur provenant du plasma (par effet Joule pendant les premières ~ 200 ns et par radiation pendant les ~ 300 ns suivantes). Ce genre de plasma est souvent accompagné par une pression de quelques dizaines de bar. En modélisant les impacts observés, suivant leurs formes et leurs tailles, nous avons pu cerner l'influence des forces gouvernant les modifications de surface. Deux forces caractéristiques sont présentes :

- i) la force de convection Thomson-Marangoni due au gradient de température et à la variation de la tension de surface.
- ii) la force due à la pression exercée par les espèces sur la surface de l'électrode.

Nous avons déduit que :

- i) pour de petits impacts (rayon $< 5 \mu\text{m}$), les deux forces jouent un rôle essentiel pour définir la forme de l'impact : une bosse au centre et un bourrelet au bord.
- ii) pour les impacts de taille moyenne ($5 < r < 10 \mu\text{m}$), l'effet de la force Marangoni devient négligeable et le bourrelet latéral est créé par la pression.
- iii) pour les impacts de grande taille ($r > 10 \mu\text{m}$), pour faire apparaître la bosse centrale observée expérimentalement, il est nécessaire de tenir compte de l'asymétrie de la distribution de pression qui est déduite d'une inclinaison du plasma par rapport à la surface.

En plus de la morphologie, nous avons pu estimer l'énergie nécessaire pour créer un tel impact et nous avons trouvé qu'elle est de quelques μJ . Cette énergie ne représente que quelques pourcents (1 à 5 %) de l'énergie totale déposée dans la décharge.

V.9 – Références

- [Bab2009] Babaeva N, Kushner M 2009 Structure of positive streamers inside gaseous bubbles immersed in liquids *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 132003
- [Bac2012] Bachmann M, Avilov V, Gumenyuk A and Rethmeier M 2012 Numerical simulation of full-penetration laser beam welding of thick aluminium plates with inductive support *J. Phys. D: Appl. Phys.* **45** 035201-13
- [Bec1981] Beck J V 1981a Transient temperatures in a semi-infinite cylinder heated by a disk heat source *Int. J. Heat Mass Transfer* **24** (10) 1631 – 1640.
- [Blo1984] Block-Bolten A, Eagar T 1984 Metal vaporization from weld pools *Met. Mater. Trans. B* **15B** 461 – 469
- [Boo2006] Boothroyd G G 2006 fundamentals of machining and machine tools *third ed. CRC/Taylor & Francis, Boca Raton, FL*
- [Bra1992] Brackbill J, Kothe D and Zemach C 1992 A continuum method for modeling surface tension *J. Comp. Phys.* **100** 335–354
- [Com2011] Example Continuous casting - 2011 COMSOL Multiphysics®. Version 4.2a. COMSOL AB, Sweden.
- [Com2012] 2012 COMSOL Multiphysics®. Version 4.3a. COMSOL AB, Sweden.
- [Das2003] Das S, Klotz M, and Klocke F 2003 EDM simulation: finite element-based calculation of deformation, microstructure and residual stress *Journal of Materials Processing Technology* **142** 434 – 451
- [Dha2005] Dhanik S and Joshi S 2005 Modelling of a single resistance capacitance pulse discharge in micro-electro discharge machining *Trans. ASME J. Manufact. Sci. Eng.* **127** (4), 759 – 767
- [Dib1989a] DiBitonto D, Eubank T, Patel R and Barrufet A 1989. Theoretical models of the electrical discharge machining process. I. A simple cathode erosion model. *J. Appl. Phys.* **66** (9) 4095 – 4103
- [Dib1989b] DiBitonto D, Patel R, Barrufet A, Eubank T 1989 Theoretical models of the electrical discharge machining process. II. The anode erosion model, *J. Appl. Phys.* **66** (9) 4104 – 4111
- [Eub1993] Eubank T, Patel R, Barrufet A and Bozkurt B 1993 Theoretical models of the electrical discharge machining process. III. The variable mass, cylindrical plasma model *J. Appl. Phys.* **73** (11) 7900 – 7909

- [Gue2011] Le Guen E, Carin M, Fabbro R, Coste F and Le Masson P 2011 3D heat transfer model of hybrid laser Nd:Yag-MAG welding of S355 steel and experimental validation *International Journal of Heat and Mass Transfer* **54** 1313–1322
- [Ins2012] Insepov Z and Norem J 2012 Can surface cracks and unipolar arcs explain breakdown and gradient limits? *J. Vac. Sci. Technol. A* **31** 011302
- [Ish2002] Ishikawa K, Maehara M, Kobayashi Y 2002 Mechanical modeling and microstructural observation of pure aluminum crept under constant stress, *Mater. Sci. Eng. A* **322** 153–158
- [Izq2009] Izquierdo B, Sánchez J, Plaza S, Pombo I, Ortega N 2009 A numerical model of the EDM process considering the effect of multiple discharges, *Int. J. Mach. Tools Manuf.* **49** 220–229
- [Jil1982] Jilani T and Pandey C 1982 Analysis and modelling of EDM parameters. *Precision Eng.* **4** (4) 215 – 221
- [Jil1983] Jilani T and Pandey C 1983 Analysis of surface erosion in electrical discharge machining *Wear* **84** (3) 275 – 284
- [Kum2003] Kumar V, Biswas G, Brenner G, Durst F 2003 Effect of thermocapillary convection in an industrial Czochralski crucible: numerical simulation, *Int. J. Heat Mass Transfer* **46** 1641–1652
- [Lei2001] Lei Y, Murakawa H, Shi Y, Li X 2001 Numerical analysis of the competitive influence of Marangoni flow and evaporation on heat surface temperature and molten pool shape in laser surface remelting, *Comput. Mater. Sci.* **21** 276–290
- [Lhi1986] Lhiaubet C, Benzerga L and Boyer L 1986. Simulation of the EDM process modeled as a semi-infinite solid modelling, sensing, and control of manufacturing processes. In: *Presented at the Winter Annual Meeting of the American Society of Mechanical Engineers Anaheim, USA 1986, ASME (DSC v 4), New York, NY, USA* **23** 109 – 127
- [Mar2006] Marafona J, Chousal J G 2006 A finite element model of EDM based on the Joule effect *Int. J. Machine Tools Manufact.* **46** (6) 595 – 602
- [Mol2007] Molina J, Voytovych R, Louis E, Eustathopoulos N 2007 The surface tension of liquid aluminium in high vacuum: The role of surface condition, *Int. J. Adhes. Adhes.* **27** 394–401
- [Mor2010] Morville S, Carin M, Muller M, Gharbi M, Peyre P, Carron D, Le-Masson P and Fabbro R 2010 2D axial-symmetric model for fluid flow and heat transfer in the melting and resolidification of a vertical cylinder *Proceedings of the COMSOL Conference 2010 Paris.*

- [Pan1986] Pandey C and Jilani T 1986 Plasma channel growth and the resolidified layer in EDM *Precision En.* **8** (2) 104 – 110
- [Pat1989] Patel R, Barrufet A, Eubank T and Dibitonto D 1989 Theoretical models of the electrical discharge machining process. II. The anode erosion model *J. Appl. Phys.* **66** (9) 4104 – 4111
- [Raj2002] Mohan P, Sarkar S, Chakraborty S, Phanikumar G, Dutta P, Chattopadhyay K 2002 Modelling of transport phenomena in laser surface alloying with distributed species mass source, *Int. J. Heat Fluid Flow* **23** 298–307
- [Sah1988] Sahoo P, Debroy T, McNallan M 1988 Surface tension of binary metal-surface active solute systems under conditions relevant to welding metallurgy, *Metall. Trans. B* **19** 483–491
- [Sal2006] Salah B, Ghanem F and Atig B 2006 Numerical study of thermal aspects of electric discharge machining process *Int. J. Machine Tools Manufact.* **46** (7–8) 908 – 911
- [Sch2004] Schulze H-P, Herms R, Jühr H, Schaetzing W and Wollenberg G 2004 Comparison of measured and simulated crater morphology for EDM. In: *14th International Symposium on Electromachining (ISEM XIV) Journal of Materials Processing Technology, Edinburgh, Scotland, UK 30 Mar. to 1 Apr. 2004, Elsevier* **149** 316 – 322
- [Sin1999] Singh A and Ghosh A 1999 Thermo-electric model of material removal during electric discharge machining *Int. J. Machine Tools Manufact.* **39** (4) 669 – 682
- [Sno1971] Snoeys R and Van Dijck F S 1971. Investigation of electro discharge machining operations by means of thermo-mathematical model *CIRP Ann.* **20** (1) 35 – 37
- [Tra2010] Traidia A, Roger F and Guyot E 2010 Optimal parameters for pulsed gas tungsten arc welding in partially and fully penetrated weld pools, *Int. J. Thermal Sci.* **49** 1197–1208
- [Van1974] Van Dijck S and Dutre L 1974 Heat conduction model for the calculation of the volume of molten metal in electric discharges *J. Phys. D: Appl. Phys.* **7** (6) 899 – 910
- [Wan2001] Wang Y, Tsai H 2001 Impingement of filler droplets and weld pool dynamics during gas metal arc welding process, *Int. J. Heat Mass Transfer* **44** 2067–2080
- [Woo1986] Wood R, Geist G 1986 Modeling of nonequilibrium melting and solidification in laser-irradiated materials, *Phys. Rev. B* **34** 2606–2620
- [Xie1997] Xie J and Kar A 1997 Mathematical modeling of melting during laser materials processing, *J. Appl. Phys.* **81** 3015–3022

- [Yan2001] Yang L, Peng X and Wang B 2001 Numerical modeling and experimental investigation on the characteristics of molten pool during laser processing, *Int. J. Heat Mass Transfer* **44** 4465–4473
- [Yeo2008] Yeo H, Kurnia W and Tan C 2008 Critical assessment and numerical comparison of electro-thermal models in EDM *Journal of materials processing technology* **203** 241 – 251

Chapitre VI

Synthèse de nanoparticules

Chapitre VI : Synthèse de nanoparticules

Une décharge électrique créée dans un liquide interagit, via les espèces créées et les radiations émises par le plasma, avec les électrodes et le liquide environnant. La température du plasma est suffisamment élevée pour permettre de créer une vapeur métallique au-dessus de la surface des électrodes qui, sous certaines conditions de température, de pression et de temps, interagit avec le milieu environnant pour former un nouveau matériau avec de nouvelles propriétés.

Au contact des molécules du liquide, les radiations et les espèces actives du plasma, peuvent également conduire à la synthèse d'un autre type de matériau. Le milieu est alors composé d'un ensemble complexe d'espèces chimiques différentes pouvant interagir entre elles.

Dans ce chapitre, nous étudierons la nature des matériaux synthétisés par une décharge électrique dans l'heptane produite entre deux électrodes de platine. Outre la description d'une méthode originale de synthèse de nanomatériaux, ce chapitre constituera une étape supplémentaire dans la compréhension du comportement des plasmas obtenus dans un liquide diélectrique.

VI.1 – Etude bibliographique

La synthèse de nanoparticules est un domaine en cours d'exploration depuis plus de deux décennies. Le nombre de publications dans ce domaine suffit à démontrer l'intérêt porté à ces matériaux. Le développement des études fondamentales sur la physique des micro-plasmas a montré le potentiel et les limites de ces nouvelles sources pour la synthèse de nanomatériaux. En effet, les sources de micro-plasmas peuvent fonctionner avec une grande *stabilité à haute pression* et faible *gap*, ces paramètres étant interdépendants selon la loi de Paschen. Ces plasmas, qui sont également *hors équilibre thermodynamique*, présentent des *fonctions de distribution en énergie non-Maxwelliennes*, malgré de *fortes densités électroniques* (de l'ordre de 10^{14} - 10^{15} cm⁻³). Le comportement de ces plasmas est fortement dépendant de la *génération d'ions excimères* (He₂⁺, Ne₂⁺, Ar₂⁺, ...) et de leurs pendants neutres, de même que par *l'épaisseur optique* qui n'est plus négligeable pour les transitions résonnantes, notamment. Mariotti et Sankaran [Mar2010], dans un article de revue sur les micro-plasmas pour la synthèse de nanomatériaux, ont pu démontrer que les micro-plasmas, suivant leur configuration géométrique, la manière dont le couplage de la puissance est assurée et les précurseurs utilisés, peuvent permettre une synthèse contrôlée de toutes sortes de nano-objets, depuis les nanoparticules ou les nanotubes jusqu'aux couches nano-structurées.

VI.1.1 – Plasmas dans un liquide

L'un des critères de classification d'un procédé de synthèse de nanoparticules est la distribution en taille des particules produites. Cela revient à définir un temps caractéristique de germination et de croissance de la particule, temps qui est directement lié à son temps de résidence dans le réacteur (ou la zone) de synthèse : plus le temps est long, plus la particule sera grosse, et plus la distribution de taille risque d'être large. On utilise la distribution de temps de séjour (RTD, en anglais pour Residence Time Distribution). Ce paramètre est souvent contrôlé par la géométrie du réacteur et tend vers une valeur limite dans le cas des micro-plasmas dans les gaz. Toutefois, dans des conditions extrêmes, agir sur les paramètres expérimentaux peut améliorer la situation [Bor2009, Bor2011]. En augmentant les débits de gaz, il est possible de repousser cette limite vers des valeurs suffisamment faibles pour obtenir des distributions quasi-monodisperses avec des tailles de quelques nanomètres [Hou2011]. Malheureusement, cette approche souffre de très faibles rendements de production. Une solution pour diminuer la valeur du paramètre RTD tout en conservant de forts rendements de production de nanoparticules consiste à générer un micro-plasma dans un liquide. L'avantage de cette méthode est d'avoir un plasma confiné dans des volumes encore plus faibles que ceux rencontrés dans les micro-plasmas tout en disposant d'une grande quantité de matière. En effet, la pression régnant dans le plasma devient suffisamment élevée pour diminuer en conséquence la longueur de Debye (jusqu'à 50 nm) et permettre la formation de nano-plasmas, ce qui diminue le RTD tout en disposant de fortes quantités d'espèces réactives [Dob2013, Wag2005]. Un RTD faible conduit donc à réduire la durée de germination, ce qui induit une synthèse de nanoparticules de faibles tailles (de l'ordre de quelques nanomètres) avec des distributions relativement étroites. Enfin, la synthèse de nanoparticules en phase liquide est sans risque pour l'expérimentateur tant que les nanoparticules restent confinées dans le liquide.

Deux méthodes principales sont aujourd'hui utilisées pour la synthèse de nanoparticules : i) le plasma est en contact avec la surface du liquide et sert de sources d'électrons, et ii) le plasma est créé dans le liquide.

Plasma en contact avec la surface du liquide : dans cette configuration, le liquide est souvent une solution aqueuse contenant les éléments que l'on souhaite synthétiser. Par exemple, une solution de H_2PtCl_6 conduit à la synthèse de nanoparticules de platine en utilisant un plasma réducteur d'hydrogène [Koo2005, Shi2007]. D'autre part, l'utilisation

d'une solution de HAuCl_4 conduit à la synthèse de nanoparticules d'or dont la géométrie dépend du temps de réaction et du pH du milieu (fig. VI.1) [Fur2007, Hie2008].

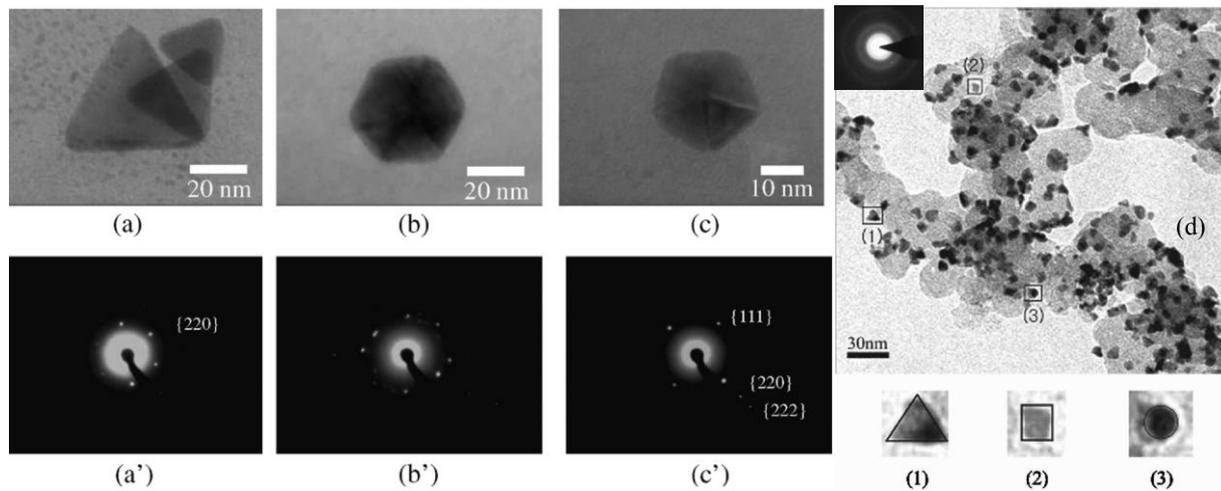


Figure VI.1 : Exemple de nanomatériaux synthétisés par plasma en contact avec les liquides : a- a', b-b', et c-c') nanoparticules d'Or [Mar2010] et d) nanoparticules de Pt/C [Shi2007].

Il a été démontré que la réduction d'une solution aqueuse est possible sans utilisation d'hydrogène [Fur2007, Fur2009]. Cette méthode de synthèse a eu lieu en plaçant un plasma qui ne contient pas d'hydrogène (DBD-jet d'He [Fur2009], par exemple) à la surface de la solution qui contient un précurseur métallique. Par injection d'électrons dans le liquide, le plasma réduit le précurseur, ce qui permet la croissance de nanomatériaux. Le principal avantage de ce genre de procédés est qu'ils fonctionnent dans des conditions normales de température et de pression sans agents réducteurs. Ceci rend la méthode particulièrement simple d'utilisation et conduit à des produits totalement biocompatibles.

Sankaran *et al.* [Ric2008, Chi2010, Cha2010] ont utilisé le principe d'une cellule électrochimique composée d'un électrolyte, d'une anode et d'une cathode. L'anode est un matériau solide métallique (*e.g.* Ag) et la cathode est un plasma généré au-dessus de l'électrolyte. En effet, la dissolution des éléments métalliques de l'anode (réaction d'oxydation) crée des ions métalliques qui seront réduits à la cathode par le plasma. Cette réaction n'est autre qu'une germination permettant la synthèse de nanoparticules.

Plasma créé dans le liquide : dans cette configuration, les électrodes sont immergées dans le liquide. La nature des électrodes ainsi que celle du liquide peuvent conduire à la formation d'une grande variété de nanoparticules (en termes de taille, de structure, et de composition chimique). Les caractéristiques électriques de la décharge, courant et tension, sont des paramètres supplémentaires ayant une influence sur la nature des particules synthétisées.

Les produits peuvent être de différentes natures : nanoparticules (NP), nanotubes (NT), particules de structure ‘coeur-coquille’, nanocornes, grosses molécules (polyynes), etc. On peut voir figure VI.2 une variété de produits obtenue par des décharges dans des liquides.

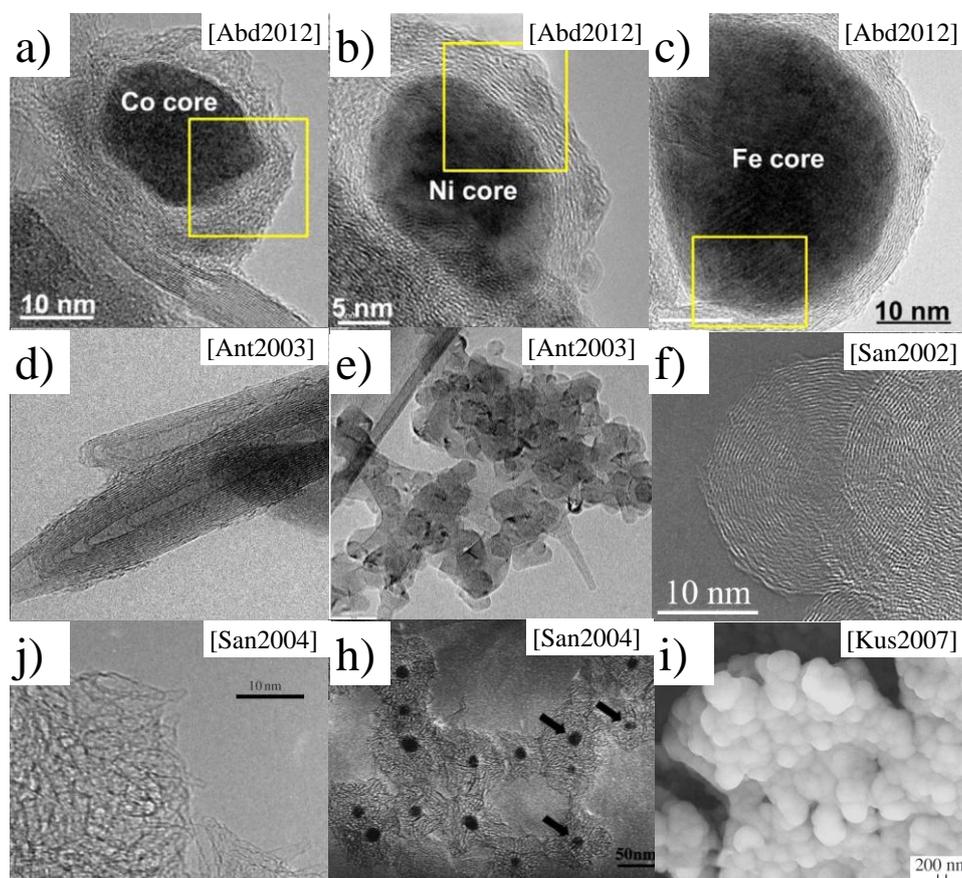


Figure VI.2 : Exemple de nanomatériaux carbonés par décharges dans les liquides.

A titre d'exemple, voici une liste de travaux concernant la synthèse de produits carbonés. Concernant la synthèse de nanotubes de carbone (NTCs), Antisari *et al.* [Ant2003] ont utilisé deux électrodes en graphite plongées dans de l'eau dé-ionisée ou dans de l'azote liquide pour produire des NTCs sous 100 A et 50 V. Biro *et al.* [Bir2003] ont utilisé des électrodes en graphite dans de l'eau sous 45–85 A et 40 V pour synthétiser des NTCs multi-parois. Charinpanitkul *et al.* [Cha2009], en utilisant des électrodes en graphite et en fer dans l'azote liquide, ont réussi à synthétiser des produits carbonés (NP, nano-cornes et de NTCs multiparois) et des structures Fe-cœur et C-coquille sous 50–250 A.

Abdullaeva *et al.* [Abd2012] ont utilisé des électrodes en carbone (contenant 9 % de cobalt) et de l'éthanol comme liquide. Sous 3 A et 150 V, les produits sont des NPs de Co-cœur et C-coquille. En utilisant des électrodes en nickel et sous 1,5 A et 160 V dans l'éthanol, ils ont synthétisé des NPs de Ni-cœur et C-coquille. De même, avec des électrodes en Fe sous 1,5 A et 170 V, les produits qu'ils ont obtenus étaient des NPs de Fe-cœur et C-coquille. A noter

que ces NPs sont de nature magnétique et ont une distribution de tailles comprises entre 20 et 30 nm.

Guoa *et al.* [Guo2009], en utilisant des électrodes en graphite et une solution d'acide chloroplatinique sous 30 A et 25 V, ont réussi à synthétiser des oignons de carbone supportés par des nanoparticules de platine.

Okada *et al.* [Oka2007] ont utilisé plusieurs types d'électrodes (graphite, molybdène, fer et nickel) pour créer une décharge dans le toluène sous 1–20 A et 15–20 V. Ils ont remarqué que lorsque les électrodes sont en graphite ou en molybdène, les produits synthétisés sont des nano-oignons de carbone. En revanche, pour des électrodes en Fe ou en Ni, les produits sont respectivement des nanoparticules de Fe-cœur C-coquille et Ni-cœur C-coquille.

La synthèse de diamants par cette méthode (décharge électrique dans les liquides) reste un objectif à atteindre. Or, la synthèse de diamants peut uniquement avoir lieu dans des conditions de décharges haute pression et haute température. Ces dernières sont souvent atteintes dans le cas de l'ablation laser dans un liquide [Yan2007a] ou dans celui d'explosions suffisamment énergétiques [Dol2004].

La littérature contient énormément de travaux sur la synthèse de nanomatériaux, lesquels témoignent de la richesse de ce domaine. Cependant, les mécanismes de synthèse d'un point de vue thermodynamique et cinétique restent obscurs. On remarque de fortes similitudes entre la synthèse de nanomatériaux par décharge dans un liquide et celle par ablation laser. Dans la communauté de l'ablation laser, des efforts importants ont été menés pour décrire les mécanismes de synthèse [Yan2007b].

VI.1.2 – Aspects théoriques de germination et de croissance

Etant donnée la similitude des phénomènes physiques mis en jeu dans ces deux types de procédés, les mécanismes de synthèse de l'ablation laser peuvent être utilisés dans une première approche pour aider à la compréhension des mécanismes observés dans le cas des plasmas dans les liquides.

VI.1.2.1 – Germination

Dans le domaine de l'ablation laser dans un liquide, des modèles thermodynamiques de germination, de transition de phase et de croissance ont été proposés par Yang [Yan2007b]. La taille nanométrique induit une nouvelle composante dans la description thermodynamique classique de la germination et de la croissance. En effet la tension de surface, à travers la relation d'Young-Laplace, induit un terme supplémentaire traduisant la pression exercée par l'environnement.

Dans la description ci-après, nous supposons que i) les germes sont parfaitement sphériques et possèdent les propriétés d'une structure macroscopique et ii) qu'il n'y a pas d'attraction mutuelle entre germes.

L'énergie de Gibbs est souvent le paramètre qui caractérise la formation d'une phase. Par exemple, dans le cas du carbone, pour une condition thermodynamique donnée, les phases du graphite et du diamant peuvent coexister. Cependant, la phase correspondant à une énergie libre minimale est la plus stable tandis l'autre phase est métastable et ne peut exister que pour des raisons cinétiques.

Prenons, par exemple, le cas du carbone pour décrire thermodynamiquement la formation de nanodiamants. Sur le diagramme de phase du carbone (fig. VI.3), la germination du diamant se fait à partir d'une température de 4000 – 5000 K et d'une pression de 10 – 15 GPa.

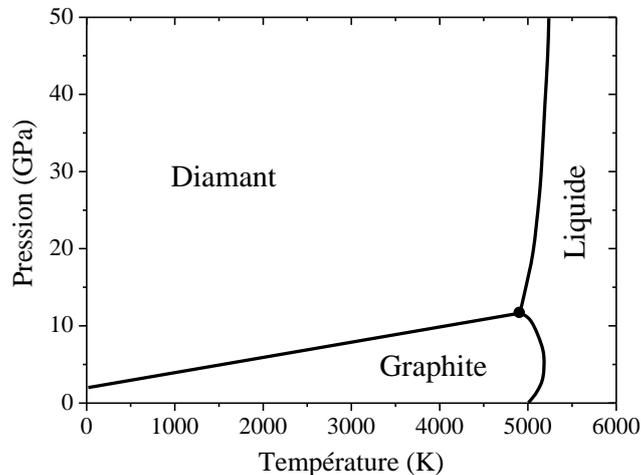


Figure VI.3 : Diagramme de phase de carbone.

En supposant que la germination est sphérique et isotrope, la taille nanométrique (grâce à la tension de surface) induit une pression supplémentaire dont il faut tenir en compte au travers de la relation d'Young-Laplace :

$$\Delta P = 2\gamma/r \quad (1)$$

D'autre part, l'équilibre entre la phase graphite et la phase diamant peut être approximé par :

$$P_e = 2,01 \times 10^6 T + 2,02 \times 10^9 \quad (2)$$

En tenant compte de l'équation (1), on obtient une équation d'équilibre qui lie la pression extérieure P_e , la température T et la taille r des germes de diamant :

$$P_e = 2,01 \times 10^6 T + 2,02 \times 10^9 - 2\gamma/r \quad (3)$$

Quand la température et la pression vérifient la relation (3), on peut obtenir la différence d'énergie de Gibbs de la transition graphite-diamant :

$$\Delta G_{T,P}^d = \Delta V \left(P - 2,01 \times 10^6 T - 2,02 \times 10^9 + \frac{2\gamma}{r} \right) \quad (4)$$

où ΔV est la différence de volume molaire entre les deux phases.

En tenant compte de la taille nanométrique, l'énergie libre de Gibbs s'écrit alors :

$$\Delta G(r) = \frac{4\pi r^3 \Delta V}{3V_m} \times \left(P - 2,01 \times 10^6 T - 2,02 \times 10^9 + \frac{2\gamma}{r} \right) + 4\pi r^2 \gamma \quad (5)$$

V_m est le volume molaire du diamant. La taille critique r^* du diamant est obtenue pour une énergie de Gibbs minimale, c'est-à-dire $\partial \Delta G(r) / \partial r = 0$:

$$r^* = 2\gamma \left(\frac{2}{3} + \frac{V_m}{\Delta V} \right) / (2,73 \times 10^6 T + 7,23 \times 10^8 - P) \quad (6)$$

L'énergie de Gibbs critique sera donnée alors par :

$$\Delta G(r^*) = \frac{4\pi r^{*3} \Delta V}{3V_m} \times \left(P - 2,01 \times 10^6 T - 2,02 \times 10^9 + \frac{2\gamma}{r^*} \right) + 4\pi r^{*2} \gamma \quad (7)$$

Théoriquement, les nanoparticules sphériques de diamant de rayon 5 nm sont obtenues pour une température de ~ 4500 K et une pression de 10 GPa et l'énergie critique est inférieure à 10^{-15} J (fig.VI.4)

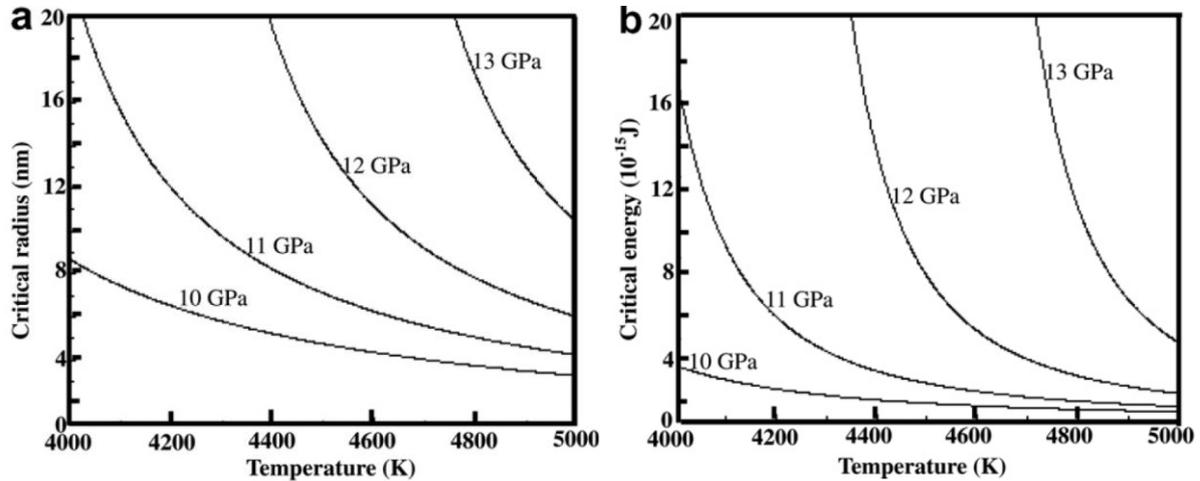


Figure VI.4 : a) Evolution du rayon critique d'un nano-diamant et b) évolution de l'énergie de Gibbs critique en fonction de la température et de la pression [Yan2007b].

VI.1.2.2 – Croissance

La croissance de nanostructures par ablation laser est souvent décrite en trois étapes [Yan2007b] :

- i) La première étape commence juste après la décharge, au moment où la pression et la température atteignent leurs valeurs maximales. Dans cette étape, les atomes et les ions se trouvent dans le plasma.
- ii) La deuxième étape débute lorsque les valeurs de pression et de température commencent à diminuer. La condensation des atomes et des ions dans la phase plasma peut conduire à la formation de clusters par collision et par diffusion atomique. Dans ces conditions, la germination résulte d'une transition de phase.
- iii) Après la germination de clusters par condensation, la troisième étape est une étape de croissance cristalline. La croissance du nano-cristal s'arrête lorsque la température et la

pression diminuent. Le temps de croissance est estimé à deux fois la durée de l'impulsion d'excitation.

Si l'on considère que le plasma et les clusters se situent sur la même isotherme à une température T , le temps de germination τ est donné par :

$$\tau = \frac{\sqrt{2\pi mkT} \times kT\gamma}{P_S(T)(\Delta\mu)^2} \quad (8)$$

où m est la masse de l'atome, k est la constante de Boltzmann et γ est l'énergie de surface du diamant. $P_S(T)$ est la pression de vapeur saturante des germes à la température T et elle est déduite du diagramme de phase de la phase condensée. $\Delta\mu$ est la différence de potentiel chimique.

Dans le cas du carbone, la séparation entre la phase solide et la phase liquide est donnée par :

$$P_S = 2,01 \times 10^6 T + 2,02 \times 10^9 \quad (9)$$

$\Delta\mu$ est donné par :

$$\Delta\mu = \frac{\Delta V(P - 2,01 \times 10^6 T - 2,02 \times 10^9)}{V_m N_A} \quad (10)$$

ΔV est la différence de volume molaire entre le graphite et le diamant, P est la pression, V_m est le volume molaire du diamant et N_A est le nombre d'Avogadro. Sur la figure VI.5, on présente l'évolution de temps de germination en fonction de la pression pour une température de 4000, 4500 et 5000 K.

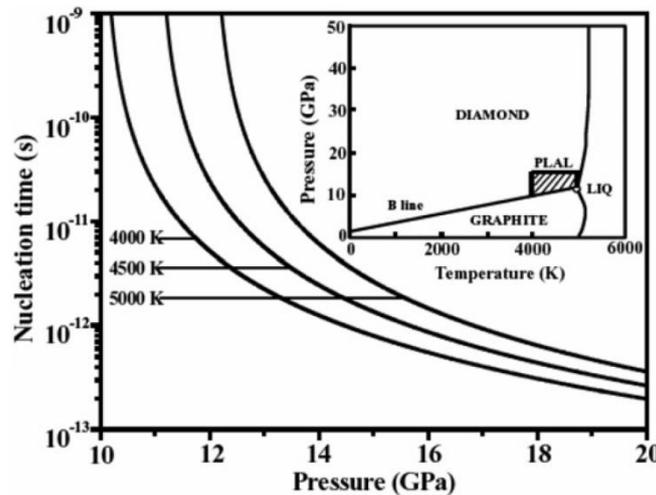


Figure VI.5 : Evolution du temps de germination en fonction de la pression et de la température. Insert : diagramme de phase du carbone [Yan2007b].

En se basant sur la loi de croissance de Wilson-Frenkel, la vitesse de croissance est exprimée par :

$$v = d\omega \left[1 - e^{-\frac{|\Delta g_m|}{RT}} \right] \times e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (11)$$

d est la distance inter-réticulaire du diamant dans la direction de croissance, ω est la fréquence de vibration thermique, R est la constante des gaz parfaits, E_a est l'énergie d'adsorption des

atomes sur les sites en surface. Δg_m est la différence d'énergie libre de Gibbs molaire de la transition graphite-diamant et est donnée par :

$$\Delta g_m = -RT \ln \left(\frac{P}{P_s} \right) \quad (12)$$

Avec P et P_s sont respectivement la pression effective et la pression de vapeur saturante du diamant dans le plasma.

Le diamètre du nanocrystal d de diamant peut être exprimé alors par l'expression suivante :

$$d = v(2\tau_d - \tau) + 2r^* \quad (13)$$

τ_d est la durée de l'impulsion d'excitation et r^* est le rayon critique.

L'évolution de la vitesse de croissance en fonction de la température et l'évolution de la taille d'un nanodiamant sont présentées sur la figure VI.6.

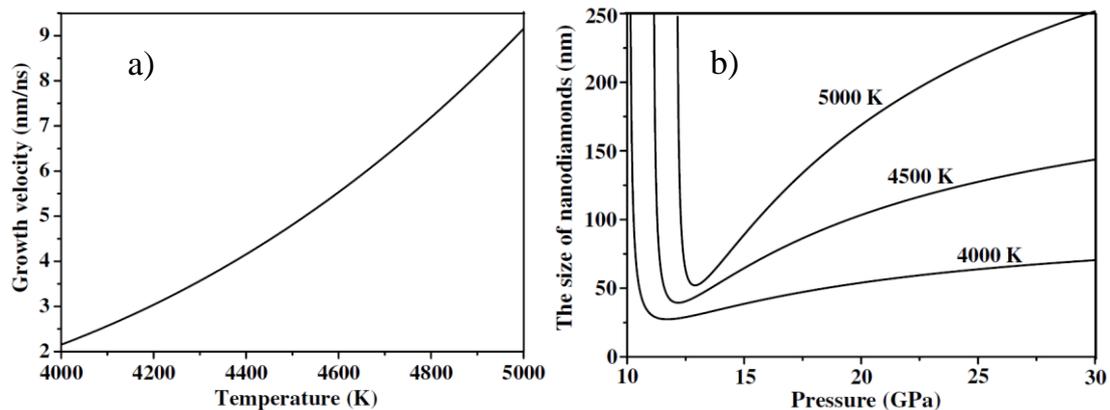


Figure VI.6 : a) Evolution de la vitesse de croissance en fonction de la température. b) Taille d'un nanodiamant en fonction de la pression et de la température [Yan2007b].

VI.2 – Expérience et dépôt

Le dispositif utilisé dans les études expérimentales des chapitres précédents, est également utilisé dans cette partie. Les décharges ont été réalisées en configuration pointe-pointe avec des électrodes en platine Pt. La tension appliquée est de 10 kV et les décharges dans l'heptane sont répétées à une fréquence de 3 Hz. Cette faible fréquence est choisie de façon à laisser le temps nécessaire à la bulle formée par la décharge de quitter l'espace interélectrodes (et ainsi éviter le claquage de la décharge suivante dans la bulle de gaz au lieu du liquide). Cette précaution est prise de façon à obtenir des décharges les plus reproductibles possibles dans le liquide, en l'absence d'un dispositif de type « micro-réacteur » qui permettrait un renouvellement continu du liquide dans la zone de claquage. Les produits synthétisés sont ensuite récoltés sur un substrat de silicium placé sous les électrodes après évaporation du liquide.

Après quelques décharges, on s'aperçoit que le liquide change de couleur : ce changement de couleur est un indicateur de la synthèse de nanoparticules dans le liquide. Afin d'avoir une

idée de la quantité synthétisée, on pèse le substrat de Si avant et après décharge (après avoir attendu l'évaporation complète du liquide restant dans la cellule). L'évolution de la quantité synthétisée en fonction du temps est présentée sur la figure VI.7 a.

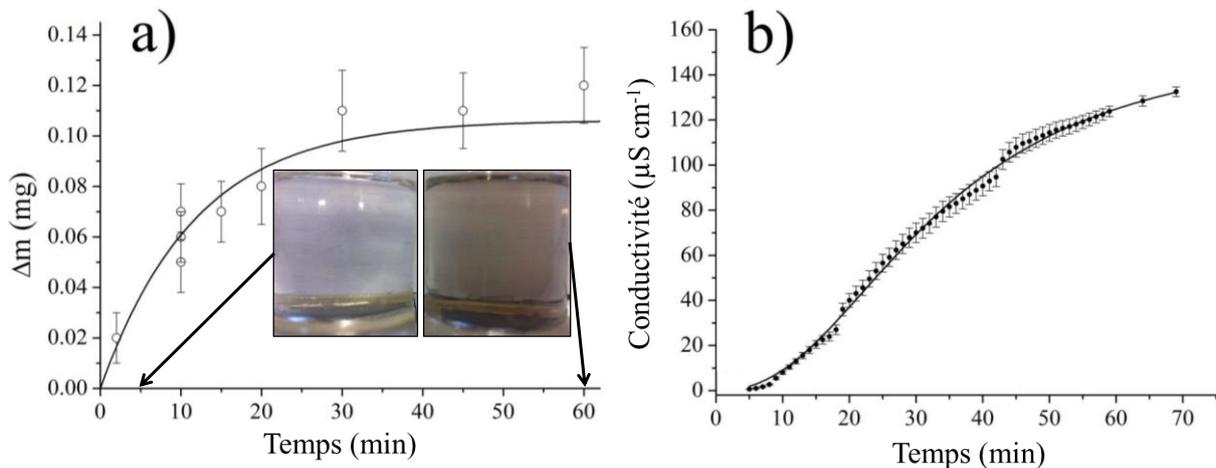


Figure VI.7 : a) Evolution de la masse de substrat de Si (de surface $2 \times 1 \text{ cm}^2$) en fonction du temps de décharge. b) Evolution de la conductivité électrique du liquide en fonction du temps de décharge.

Au bout de 30 minutes, on synthétise $\sim 0,1 \text{ mg}$ de matière. A partir de 30 minutes, on s'aperçoit que la masse de produits reste constante. On observe également que l'intensité lumineuse émise par les décharges devient de plus en plus faible. Cette dernière observation est corrélée à l'augmentation de la conductivité électrique du liquide. En effet, les nanoparticules métalliques provenant de l'électrode sont en suspension dans le liquide, ce qui rend le liquide de plus en plus conducteur. La conductivité électrique a été mesurée en fonction du temps et l'évolution obtenue est présentée figure VI.7 b.

On sait que la décharge, dans les conditions présentées précédemment, dissipe une énergie de $\sim 1 \text{ mJ}$. Après 30 minutes de décharges à une fréquence de 3Hz, on estime que l'énergie pour produire 0,1 mg de produit est de 5,4 J. Ceci donne un rendement de $0,018 \text{ mg J}^{-1}$. Ce rendement est équivalent à ce qui a été obtenu par d'autres auteurs [Kus2007, Abd2012, Bir2003].

La surface de silicium recouverte par les produits synthétisés, est présentée figure VI.8 pour trois durées de décharges : 5, 10 et 60 minutes. Les particules s'agglomèrent entre elles et, pour un temps de décharge assez long, elles forment une couche épaisse de nature poreuse sur le substrat. La particularité de ce genre de couches (et les couches nano-structurées en générale) est la grande surface spécifique qu'elles peuvent atteindre et qui est de plusieurs centaines de m^2 par gramme [Rud2010].

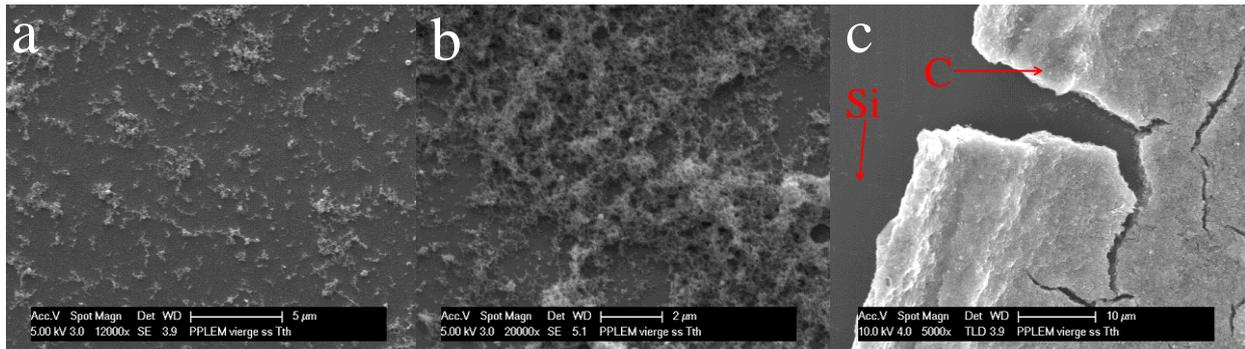


Figure VI.8 : Etat de la surface de Si en fonction de temps de la décharge pour a) 5 min, b) 10 min et c) 60 min.

VI.3 – Particules synthétisées : distribution et structure

Les premières analyses chimiques par EDX (Energy Dispersive X-ray) ont montré que les particules produites contiennent essentiellement du platine et du carbone (fig. VI.9). L'oxygène est adsorbé sur la surface des particules quand l'échantillon est exposé à l'air, le silicium correspond au substrat. Le but est ensuite de caractériser ces particules de façon à déterminer leur distribution en taille ainsi que leurs natures chimiques précises.

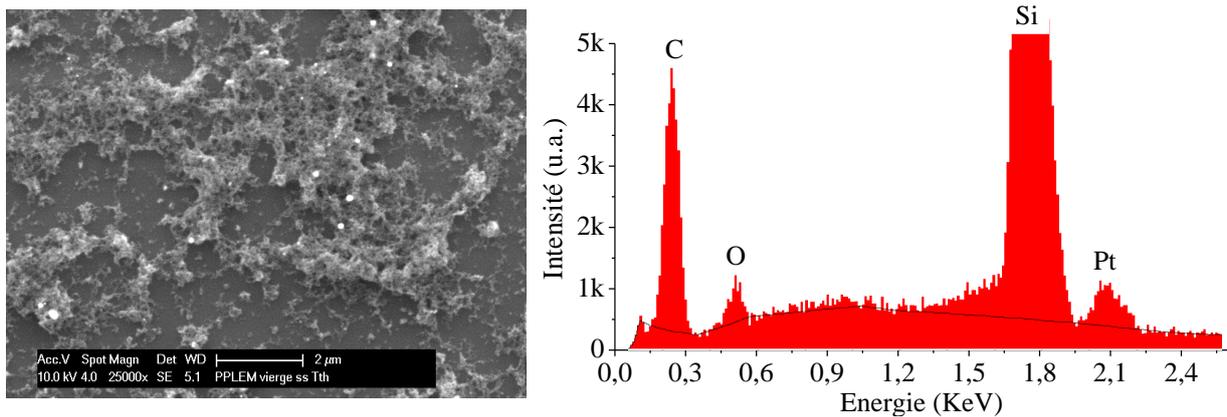


Figure VI.9 : a) Exemple typique de nanoparticules synthétisées et b) spectre d'analyse EDX correspondant.

A l'aide de l'imagerie MEB, MET et MET-HR, on a pu établir les distributions de taille des particules. Trois distributions différentes peuvent être distinguées.

VI.3.1 – Distribution entre 200 et 1200 nm

Lors de l'observation au MEB de la couche synthétisée, des particules ayant des tailles comprises entre 200 et 1200 nm ont été observées. Statistiquement, la distribution est centrée autour de 300 nm avec une aile prolongée jusqu'à 1200 nm. Un histogramme montrant la distribution en taille de cette classe de particules sur un échantillon de silicium est présenté figure VI.10 ainsi qu'une micrographie des particules typiquement observées.

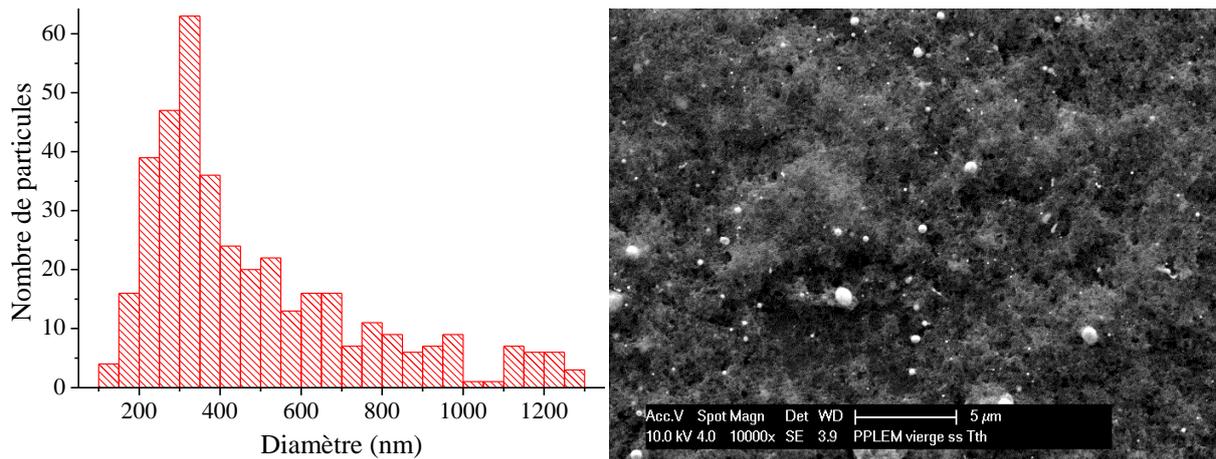


Figure VI.10 : Distribution du diamètre des particules de tailles comprises entre 200 et 1200 nm sur un échantillon de silicium et micrographie de particules typiques.

Ces particules ont été synthétisées lors de l'interaction du plasma avec la surface des électrodes. En effet, le plasma chauffe la surface de l'électrode et provoque sa fusion. Grâce à la pression du plasma, une partie de la matière fondue est éjectée et ensuite trempée dans l'heptane. Ces particules retombent sur le substrat de silicium et leur taille se situe entre 200 et 1200 nm. Un spectre EDX montre que ce genre de particules contient essentiellement du platine de l'électrode ainsi que des traces de carbone (fig. VI.11). On suppose que ce dernier est présent sous forme d'une couche à la surface de la particule de platine. Notons enfin que cette famille de particules n'est pas la plus probable des familles de particules obtenues.

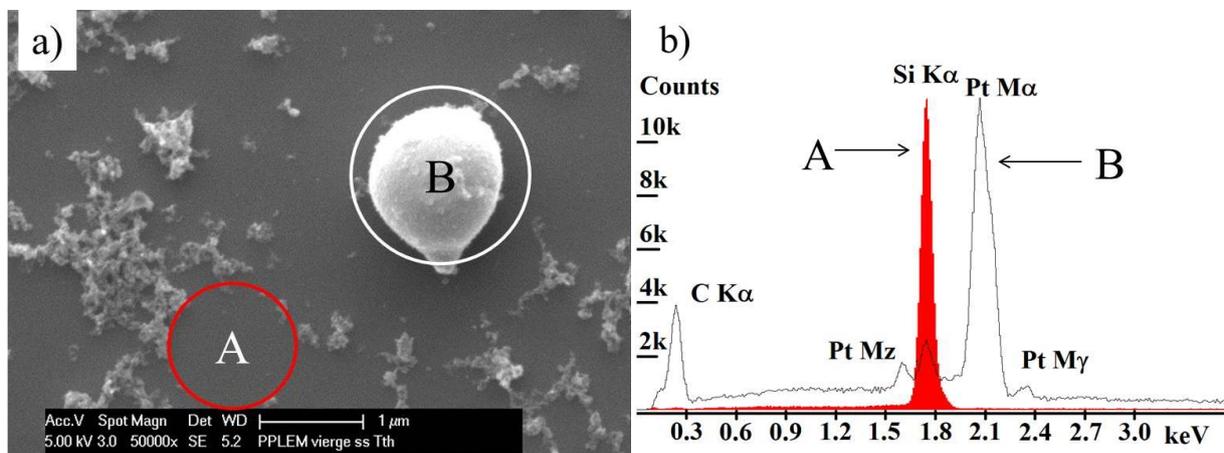


Figure VI.11 : a) Micrographie montrant une particule de diamètre ~ 1 μm et b) spectre EDX de la particule et du substrat.

VI.3.2 – Distribution entre 8 et 20 nm

Une deuxième distribution de tailles a été identifiée lors des observations en microscopie électronique à transmission (MET). Cette distribution comprend des particules ayant une taille comprise entre 8 et 20 nm. Un histogramme représentant la distribution en taille sur un

échantillon de nanoparticules est représenté sur la figure VI.12 ainsi qu'une micrographie typique montrant des particules appartenant à cette famille.

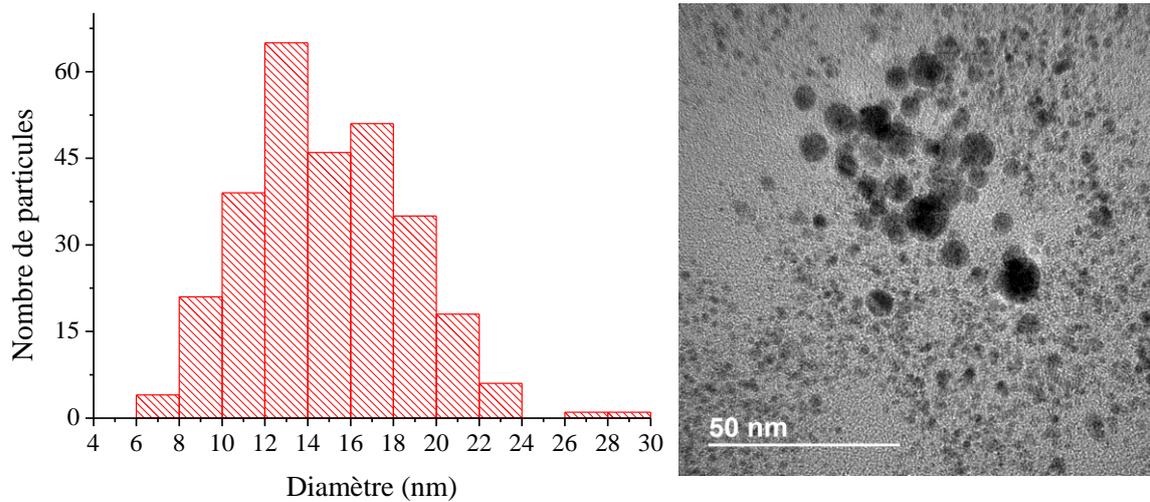


Figure VI.12 : Distribution du diamètre de particules de tailles comprises entre 8 et 20 nm sur un échantillon de particules et micrographie de particules typiques.

Pour déterminer la nature structurale de cette famille de nanoparticules, plusieurs caractérisations ont été réalisées. L'analyse chimique en micro-EDX a montré la présence de carbone et de platine. A cause de la difficulté d'isoler des particules de cette famille, il est difficile de déterminer l'origine du carbone et du platine. Pour les quantifier, nous avons dû réaliser de l'imagerie en MET-HR ainsi que de la microdiffraction électronique. Les analyses en FFT (Fast Fourier Transform) ont montré que les distances interplanaires correspondent au platine (fig. VI.13 a). Les clichés de diffraction ont confirmé qu'il s'agissait de platine et que les particules étaient cristallisées (fig. VI.13 b).

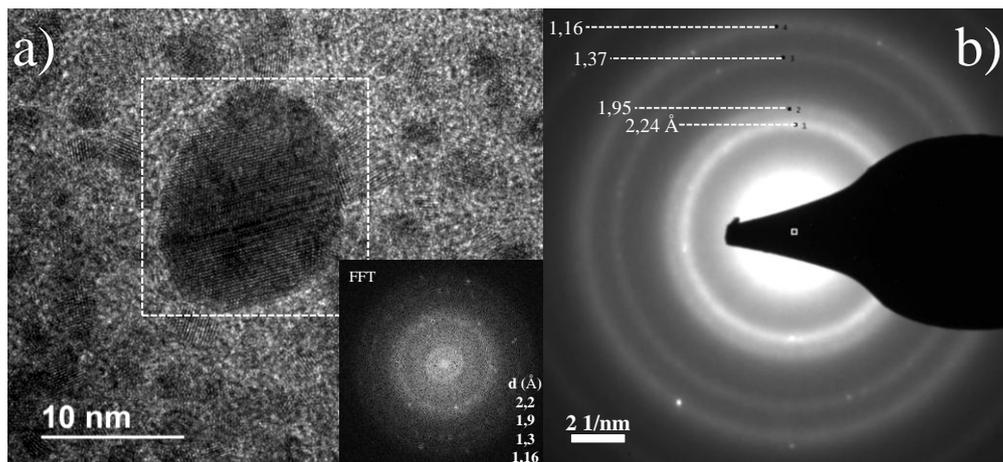


Figure VI.13 : a) Image en MET-HR et analyse FFT associée sur le carré en pointillé. b) Microdiffraction électronique sur une particule typique (diamètre ~20 nm).

VI.3.3 – Distribution entre 1 et 5 nm

La microscopie électronique à transmission à haute résolution a également permis de mettre en évidence la présence d'une distribution de particules cristallines ayant un diamètre variant

entre 1 et 5 nm. Cette distribution représente plus de 95 % du nombre total de particules de platine synthétisées lors d'une décharge. La distribution en taille d'un échantillon de nanoparticules est fournie figure VI.14 ainsi qu'une micrographie typique montrant les particules de cette famille.

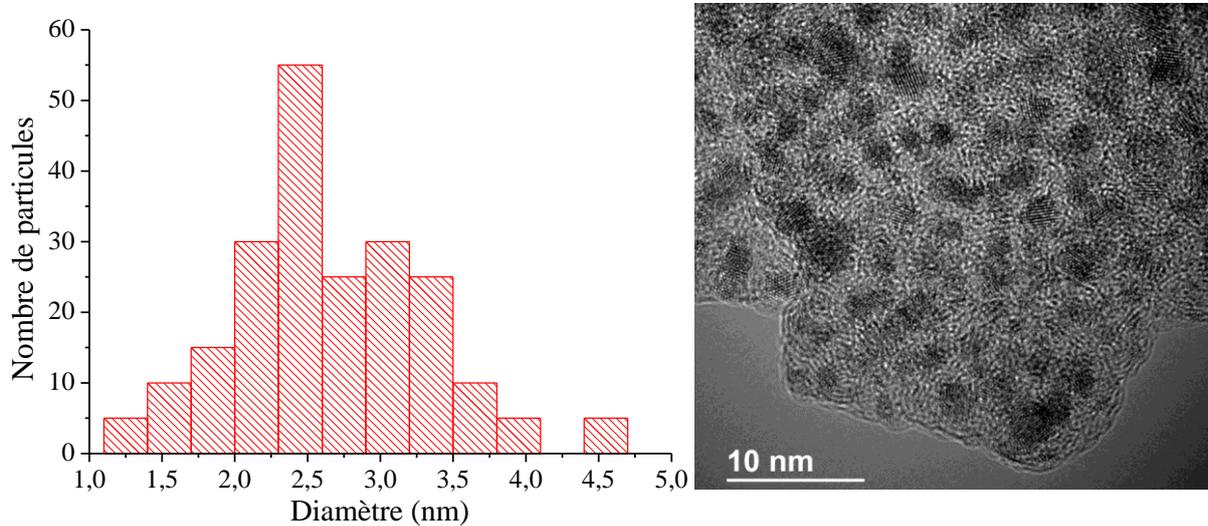


Figure VI.14 : Histogramme d'un échantillon de particules ayant une taille comprise entre 1 et 5 nm et micrographie de particules typiques.

La structure des nanoparticules est analysée essentiellement par des analyses FFT à partir des images TEM-HR. On a pu estimer les distances interplanaires de façon statistique sur un grand nombre de particules et les résultats sont présentés figure VI.15.

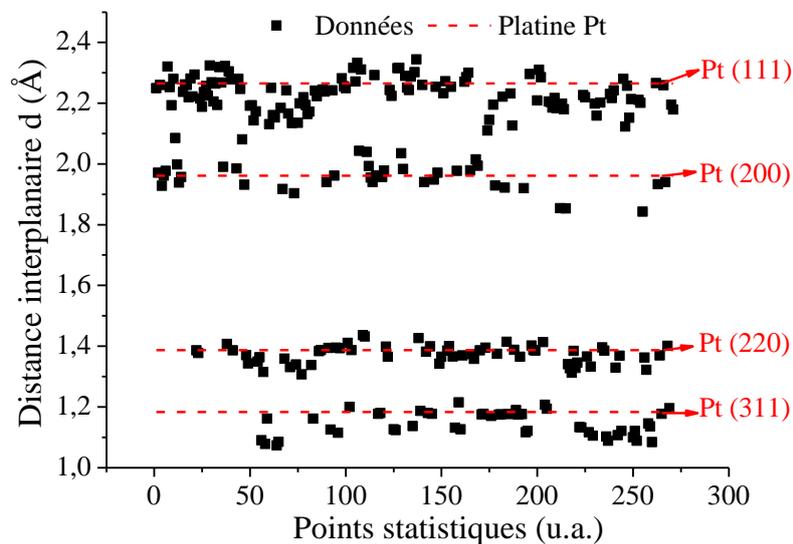


Figure VI.15 : Points statistiques sur les distances interplanaires estimées par une analyse FFT à partir d'images en TEM-HR.

Les paramètres de maille du platine sont très proches de ceux de certaines structures carbonées telles que la lonsdaléite et le diamant. Il est donc utile de comparer les distances interplanaires du platine à celles de la lonsdaléite et du diamant, d'autant plus que comme

nous l'avons vu précédemment, l'analyse chimique (micro-EDX) a montré la présence de carbone. Ceci est présenté dans le tableau VI.1.

Tableau VI.1 : Distances interplanaires de la lonsdaléite, du diamant 6H, du diamant et du Pt.

d (Å)	Lonsdaléite (2H)	6H-diamant	Diamant	Pt
2.24	2.1842 (100)	2.1509 (101)		2.2650 (111)
	2.0593 (002)	2.0593 (102)	2.0594 (111)	
1.96	1.9296 (101)	1.9296 (103)	1.78 (200)*	1.9615 (200)
	1.4984 (102)	1.6366 (105)		
1.37		1.3729 (107)		1.3870 (220)
	1.2610 (110)	1.2610 (110)	1.2611 (220)	
1.17	1.1623 (103)	1.1623 (109)	1.0754 (311)	1.1829(311)
			0.8916 (400)	

* **Transition interdite**

Le traitement statistique sur les distances interplanaires, obtenus par FFT, montre bien que la structure converge vers celle du platine mais ce résultat ne peut être validé que grâce à l'approche statistique mise en œuvre.

VI.4 – Identification de la matrice carbonée

Nous avons vu que les analyses chimiques ont toujours révélé la présence de carbone et, sachant que les particules synthétisées sont composées de platine, la question de l'origine du carbone reste en suspens.

VI.4.1 – Analyses TEM-HR, Raman et FTIR

Pour répondre à cette question, des caractérisations supplémentaires ont été réalisées. Tout d'abord, des spectres de pertes d'énergie des électrons transmis (EELS) sur les plus petites particules (1 – 5 nm) et des images filtrées en énergie (EFTEM) ont été réalisés.

Les images EFTEM (fig. VI.16) montrent que les nanoparticules sont composées de platine et que le carbone forme une matrice contenant ces NPs de Pt. Sur l'image qui correspond aux plasmons du carbone, les zones claires correspondent à l'élément léger (carbone) et les zones sombres correspondent à l'élément lourd (platine).

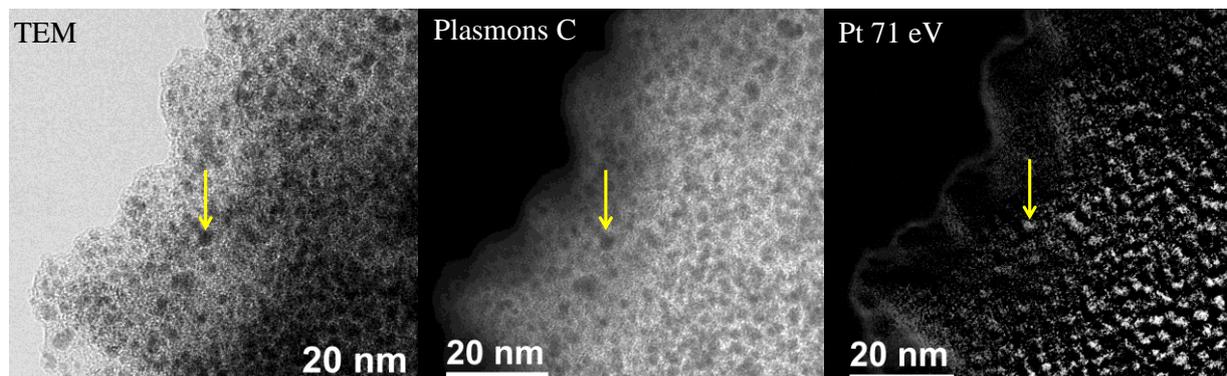


Figure VI.16 : Images en MET-HR et images correspondantes des plasmons du C et du Pt.

Le spectre EELS (fig. VI.17 a) montre les pics des transitions $1s \rightarrow \pi^*$ et $1s \rightarrow \sigma^*$ caractéristiques du carbone. La signature du carbone a été également retrouvée en analyse Raman (fig. VI.17 b). En effet, on peut voir sur cette figure les pics D (1588 cm^{-1}) et G (1360 cm^{-1}). Ils correspondent respectivement à la vibration des atomes de C en liaison sp^2 et aux défauts dans le matériau.

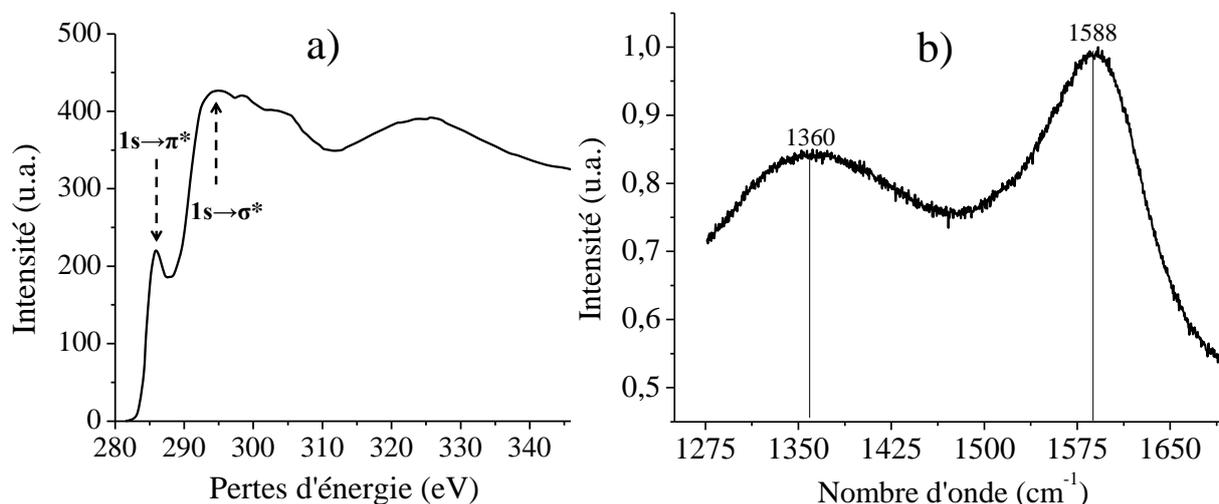


Figure VI.17 : a) Spectre de pertes d'énergie (EELS) montrant les transitions du carbone $1s \rightarrow \pi^*$ et $1s \rightarrow \sigma^*$. b) Spectre Raman montrant les pics D du carbone sp^2 et G du carbone contenant des défauts.

Le rapport de l'intensité intégrée des deux pics D et G, I_D/I_G , peut être utilisé pour estimer le désordre dans la structure. En effet, l'équation de Tuinstra-Koeing permet d'estimer la taille de la structure cristalline [Tui1970] :

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{2,4 \times 10^{-10} \lambda^4 (nm)}{D}$$

Dans notre cas, $I_D/I_G \sim 30$, ce qui correspond à une taille de $\sim 3,3 \text{ nm}$. Ceci est en accord avec les images obtenues en TEM-HR (figure VI.13 par exemple) où on peut identifier une distance interplanaire entre 3 et 4 nm. Cette structure ordonnée à courte distance a été observée autour de particules de platine ainsi que dans la matrice de carbone.

Les analyses EDX, EELS et Raman ont montré la présence de carbone dans les produits de la décharge. Pour déterminer la nature du carbone synthétisé par ce procédé, nous avons réalisé des analyses par spectroscopie FTIR (Fourier-Transformed InfraRed) sur les produits de la décharge. Les résultats sont présentés figure VI.18 et montrent la présence de liaisons de type $sp^3 - \text{CH}_2$, $sp^3 - \text{CH}_3$, $sp^3 - \text{CH}$, $sp^2 - \text{CH}$, et $sp^2 - \text{CH}_2$. Le carbone est donc présent sous forme de « carbone hydrogéné présentant un ordre à courte distance ».

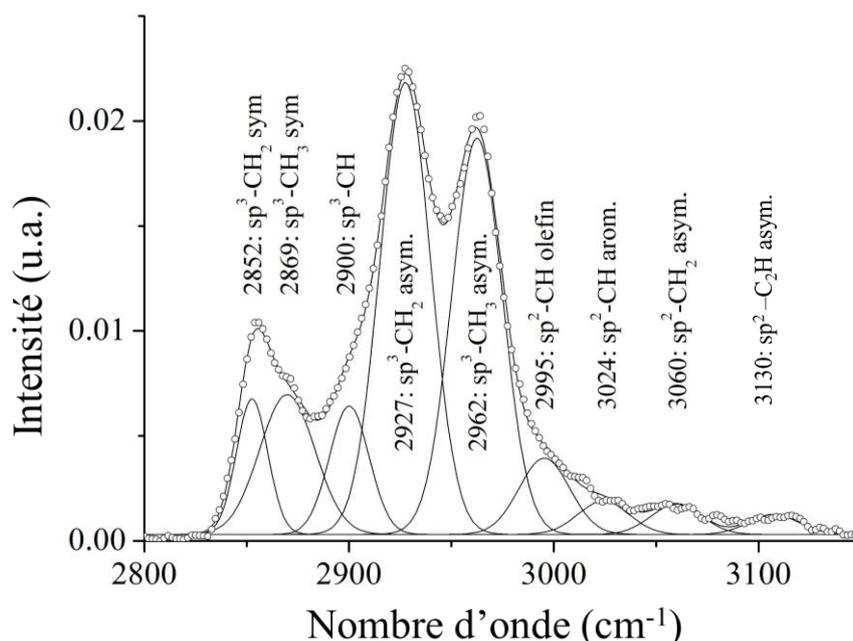


Figure VI.18 : Spectre d'analyse FTIR montrant les différentes liaisons du carbone dans la structure étudiée.

VI.4.2 – Analyses en DRX

La diffraction des rayons X (DRX) est indispensable pour l'étude des structures cristallographiques d'un matériau. En effet, des analyses DRX en angle rasant ($\theta = 2^\circ$) n'ont permis d'observer que les plans diffractant du Pt, aucun pic de carbone n'étant détecté (fig. VI.19).

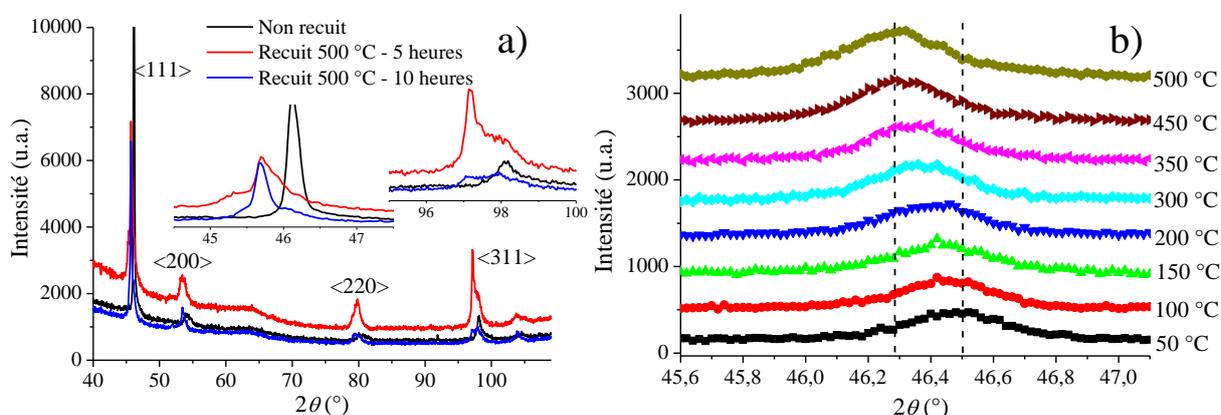


Figure VI.19 : a) Spectre de diffraction des rayons X (θ - 2θ) sur les produits de décharge et b) étude *in situ* du pic <111> en fonction de la température.

En utilisant l'équation de Scherrer, on estime la taille moyenne des nanoparticules D en fonction de la longueur d'onde λ , de la largeur à mi-hauteur β et de l'angle θ : $D = 0,9 \times \lambda / (\beta \times \cos \theta)$. Dans nos conditions, $\lambda = 1,78897 \text{ \AA}$, $\theta = 0,4054 \text{ rad}$, $\beta = 6,97 \times 10^{-3} \text{ rad}$, on estime la taille des nanoparticules à 50°C de $\sim 25 \text{ nm}$.

Le silicium sur lequel repose la matière produite par la décharge a été chauffé jusqu'à 500°C pendant 5 et 10 heures. Un décalage a été observé sur certains pics (figure VI.19 a). Une étude

en DRX en fonction de la température (réalisée *in situ*) a été conduite entre 50 et 500 °C. Le plan (111) a subi un décalage vers les faibles angles (fig. VI.19 b). En mesurant les positions de pics θ_T et en utilisant la loi de Bragg $\{2d_{hkl} \sin \theta_T = \lambda\}$, nous déduisons l'évolution de d_{111} en fonction de la température. Ceci est présentée figure VI.20 a.

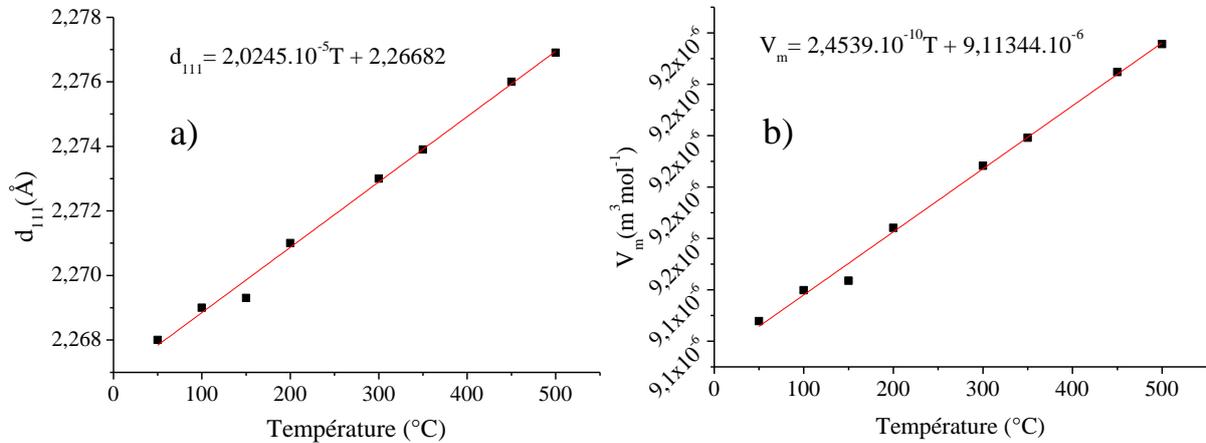


Figure VI.20 : Evolution de a) la distance interplanaire d_{111} et b) du volume molaire en fonction de la température.

Dans une structure cubique, la distance interplanaire d_{hkl} d'une famille (hkl) et le paramètre de maille a sont liés par : $a = d_{hkl} \times (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$. D'autre part, le volume molaire V_m est donné par $V_m = a^3 \times (N_A \times Z)^{-1}$ où N_A est le nombre d'Avogadro. $Z = 4$ pour une structure cubique à faces centrées. Enfin, le coefficient d'expansion volumique α_V est donné par l'expression suivante : $\alpha_V = [1/V_m(300 \text{ K})] \times [\partial V_m / \partial T]_P$.

On peut alors remonter à l'évolution du volume molaire en fonction de la température (fig. VI.20 b) et ensuite à l'estimation du coefficient d'expansion volumique qui est de l'ordre de $\sim 2,65 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Si nous supposons que le milieu est isotrope, on déduit alors un coefficient d'expansion linéaire $\alpha_L = \alpha_V / 3 = 8,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ qui correspond parfaitement à ce qui a été proposé dans la littérature [Kir1991].

D'une part, la déformation peut être calculée en se basant sur le décalage du pic de diffraction et elle est estimée alors à $\varepsilon \sim -0,004$. La contrainte de traction est ensuite estimée à $\sigma \sim 0,67 \text{ GPa}$.

D'autre part, le gradient de température dû au recuit vaut 500 K. Connaissant le coefficient d'expansion linéaire du platine ($\alpha_L = [1/d] \times [\partial d / \partial T]$), nous estimons alors la déformation $\varepsilon = \Delta d / d = \alpha_L \times \Delta T$ à $-0,004$. Cela confirme que la contrainte présente dans les nanoparticules de platine est induite par l'effet thermique du recuit.

VI.5 – Scénario de synthèse

Dans ce paragraphe, on présente les différents mécanismes pouvant expliquer la formation de nanoparticules de platine dans une matrice de carbone hydrogénée. Lors d'une décharge électrique dans un liquide, les espèces présentes dans le plasma interagissent avec la surface de l'électrode. La température de cette dernière dépasse localement la température de fusion et donc une vapeur métallique provenant de l'électrode se retrouve dans le plasma. Dans les conditions de température (~ 5000 K) et de pression ($50 < P < 100$ bar) de la décharge, la vapeur métallique se condense et des nanoparticules (les germes) se forment. On suppose que les nanoparticules sont formées au cœur du plasma où on suppose que le gradient de température est faible. Dans cette zone, les nanoparticules synthétisées ont une taille entre 1 et 5 nm. Toujours dans le plasma, lorsque l'on s'éloigne du cœur du plasma, le gradient de température devient important. On suppose que c'est dans cette zone que les nanoparticules ayant une taille entre 10 et 20 nm ont été synthétisées. En effet, les temps caractéristiques correspondants sont aussi plus longs que ceux du plasma, ce raisonnement étant aussi valable pour la post-décharge temporelle. Cette famille de particules est souvent caractérisée par des défauts de structures à cause du gradient de température qui est très important. Ce scénario est aussi conforté par quelques travaux de synthèse de nanoparticules réalisés avec de grands gaps interélectrodes [San2002, San2006].

La pression du plasma, que ce soit dans la phase plasma ou dans la phase de post-décharge, est responsable de l'éjection des gouttelettes issues du bain liquide (formé à la surface de l'électrode) dans le liquide où a lieu la décharge. Ces gouttelettes conduisent à la formation des particules ayant une taille variant entre 200 et 1200 nm. Ces particules sont souvent recouvertes d'une couche de carbone synthétisée probablement en post-décharge.

On peut noter plusieurs points communs entre les procédés de décharge électrique dans un liquide et d'ablation laser dans un liquide tels que la température et la durée de vie du plasma. Toutefois, la pression du plasma dans le cas de la décharge électrique est inférieure de plusieurs ordres de grandeurs à celle obtenue dans un plasma d'ablation laser (dizaines de MPa contre dizaines de GPa). Dans nos conditions de température, la pression n'est pas suffisante pour que l'on puisse obtenir des nanodiamants. Le carbone synthétisé est alors de type carbone hydrogéné présentant un ordre à courte distance avec des liaisons CH, CH₂, et CH₃ de type sp² et sp³.

VI.6 – Synthèse de fils

Quand la concentration en nanocarbone devient importante dans l’heptane, il devient possible de les assembler sous forme de fils sous l’action du champ électrique interélectrodes. En effet, après une décharge, lorsque les deux électrodes sont éloignées l’une de l’autre (de 100 μm à 2 mm) de manière à ce que le claquage dans le liquide ne soit plus possible. Le champ électrique est alors suffisamment intense dans la zone interélectrodes pour que la formation de fils dans l’espace interélectrodes soit effective. Les fils ont un mouvement d’allers-retours successifs entre les électrodes en balayant les lignes de champ électrique (fig. VI.21).

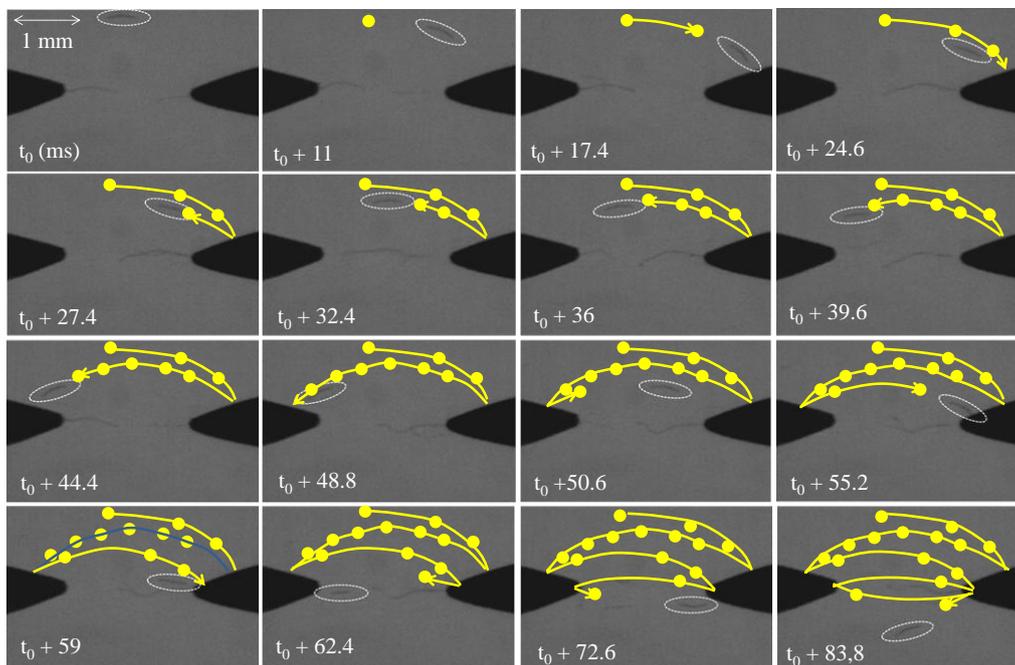


Figure VI.21 : Dynamique d’un fil dans la zone interélectrodes dans un champ électrique intense ($7,5 \text{ MV m}^{-1}$). Les points jaunes correspondent aux positions successives du fil.

En fonction de la concentration de nanocarbone dans l’heptane, un grand nombre de fils peut être assemblé et conduire ainsi à la formation d’une ‘pelote’ de fils. Ceci est visible sur la figure VI.22.

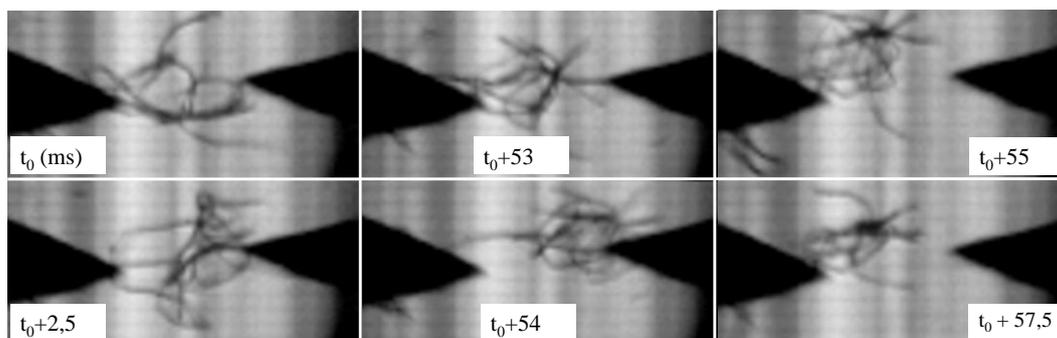


Figure VI.22 : Assemblage de fils en une ‘pelote’ de fils dans la zone interélectrodes tout en conservant un champ électrique intense ($7,5 \text{ MV m}^{-1}$).

On peut remarquer que les fils peuvent être en contact simultanément avec les deux électrodes sans qu'il y ait claquage dans le liquide. Ceci montre que les fils ont une nature électriquement isolante.

Après évaporation du liquide, les fils ont été collectés et analysés. Les images MEB montrent qu'un fil typique a une longueur de ~ 1 mm et un diamètre de ~ 10 µm (fig. VI.23). Les fils présents ont une sous-structure qui correspond à ce qui semble être un assemblage de fils de plus petits diamètres.

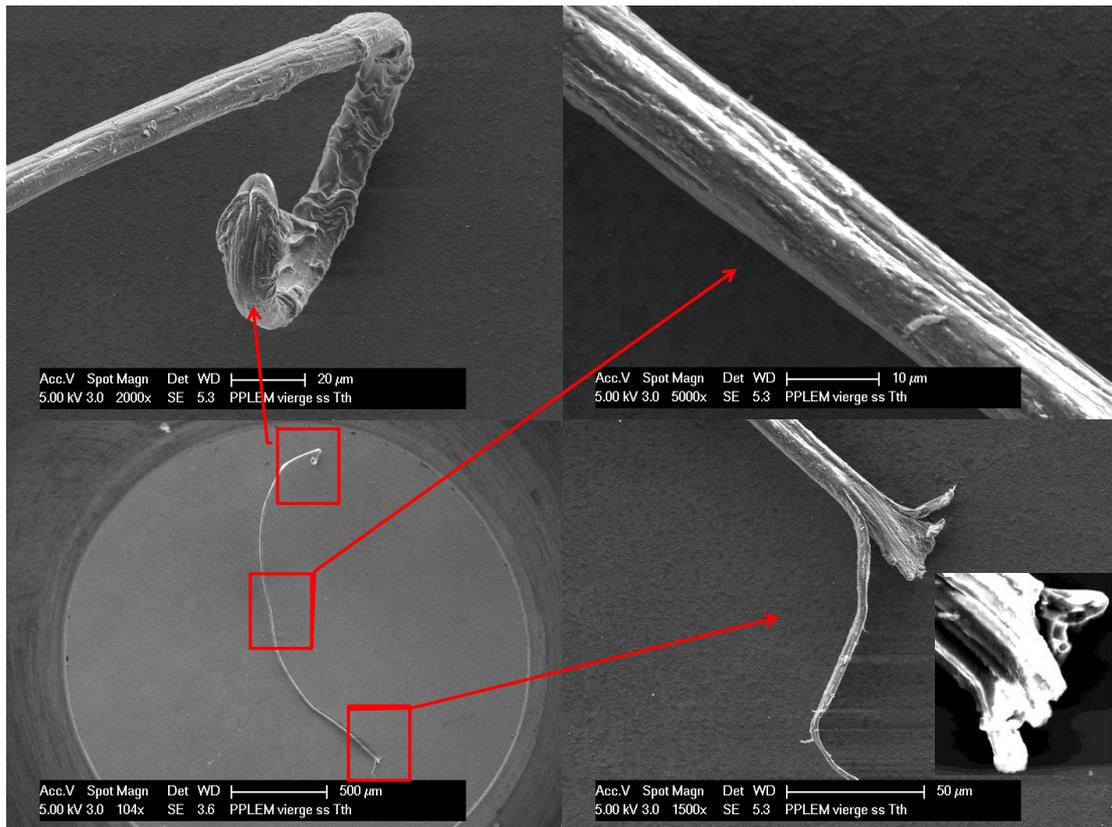


Figure VI.23 : Images MEB d'un fil synthétisé lors de décharges électriques dans l'heptane.

L'analyse chimique par EDX montre que le fil contient essentiellement du carbone et de l'oxygène (fig. VI.24).

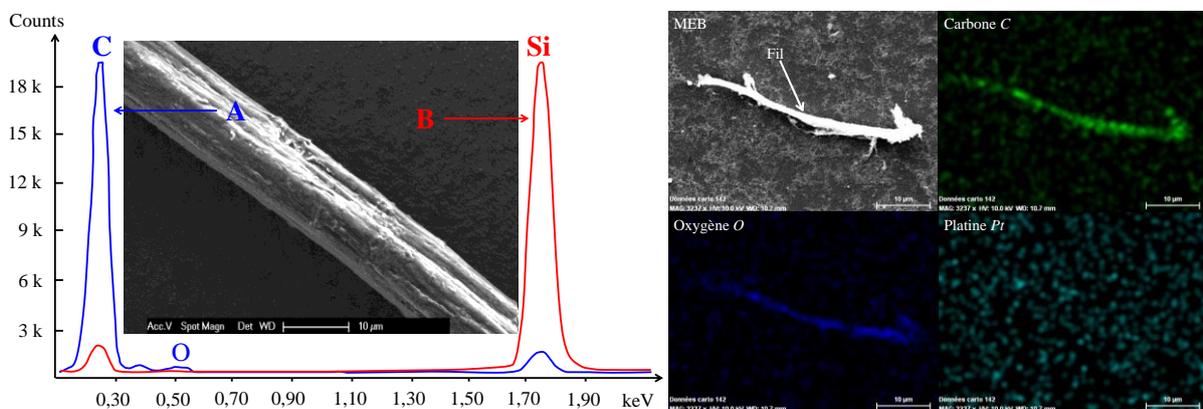


Figure VI.24 : Analyses EDX montrant que le fil contient essentiellement du carbone et de l'oxygène.

Pour déterminer la structure d'un fil, nous avons réalisé une analyse FTIR. La partie intéressante d'un spectre typique est présentée figure VI.25. On remarque que la structure du carbone dans le fil est identique à celle de la matrice du carbone contenant les nanoparticules de platine présentées précédemment (fig.VI.18).

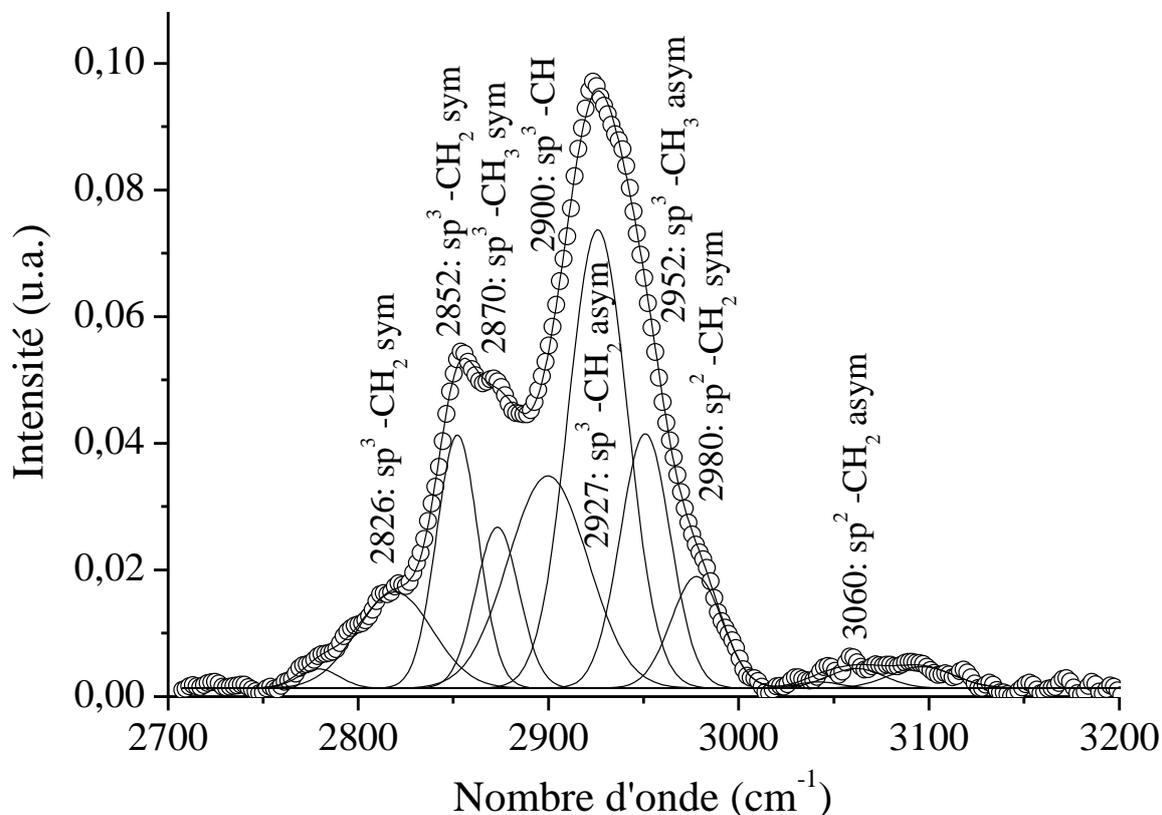


Figure VI.25 : Spectre FTIR montrant les différentes liaisons du carbone dans le fil.

La cartographie EDX des éléments chimiques montre la présence d'oxygène dans le fil. On note également la présence de nanoparticules de platine autour du fil mais pas dans le fil. L'absence de platine dans le fil justifie en partie le caractère isolant du fil tel qu'il a été observé par vidéo rapide. En effet, la présence de nanoparticules métalliques dans une matrice isolante peut augmenter la conductivité électrique au-delà d'une concentration donnée correspondant au seuil de percolation [Jan2007]. On peut donc supposer que les fils synthétisés par cette méthode ne contiennent pas de quantités significatives de nanoparticules de platine. Cela rejoint les bilans effectués précédemment sur l'abondance relative de nanoparticules. Etant donné que tout le procédé est conduit dans l'heptane avec des électrodes en platine, on s'attend de prime abord à ce que les produits synthétisés soient composés de carbone, d'hydrogène et/ou de platine. Or, les analyses EDX ont montré une présence d'oxygène dans les fils qui ne peut être expliquée que par l'adsorption de l'oxygène de l'air sur le fil lors de sa mise à l'air pour son analyse. D'autre part, les analyses par spectroscopie FTIR n'ont pas montré la présence de liaison entre carbone et oxygène. On peut ainsi

imaginer que les fils sont de nature poreuse et, une fois exposés à l'air, voient leurs pores se remplir d'air. Ceci est aussi en accord avec la proposition que le fil est constitué d'un assemblage de fils plus petits (fig. VI.23).

VI.7 – Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu que la décharge électrique entre deux électrodes en platine dans l'heptane liquide conduit à la synthèse de nanoparticules. Parmi ces nanoparticules, plus de 95 % d'entre elles sont des nanoparticules de platine (diamètre ~ 3 nm) supportées par une matrice de carbone. Ceci a été vérifié par diverses techniques de caractérisation telles que la microscopie électronique à transmission à haute résolution, la diffraction électronique, la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman et la spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier. Ces particules ont été synthétisées grâce à la vapeur métallique issue des électrodes et présente au cœur de la décharge dans des conditions de température et de pression extrêmes. Elles sont insérées dans la matrice de carbone résultant de la fragmentation des molécules d'heptane lors d'une décharge. On suppose que ce scénario se déroule principalement au cœur du plasma où le gradient de température est le plus faible.

Au bord du plasma où le gradient de température commence à devenir non négligeable, ainsi peut-être qu'en post-décharge temporelle, une deuxième famille de nanoparticules de platine est synthétisée avec une taille moyenne de ~ 15 nm.

Une dernière distribution de tailles a été observée. Ces sont des particules de platine de tailles sub-micrométriques (entre 200 et 1200 nm) qui sont obtenues par éjection de matière lorsque le plasma interagit avec la surface des électrodes.

Nous avons enfin observé l'assemblage des nanocarbones synthétisés lors d'une décharge permettant la formation de fils. Cette formation de fils est possible lorsque l'heptane est riche en particules carbonées, c'est-à-dire après plusieurs décharges, et qu'on augmente ensuite la distance interélectrodes pour stopper le claquage tout en conservant un champ électrique suffisamment intense. Les fils contiennent essentiellement du carbone et sont, a priori, de nature poreuse et électriquement isolante.

VI.8 – Références

- [Abd2012] Abdullaeva, Z, Omurzak E, Iwamoto C, Ganapathy H, Sulaimankulova, S, Liliang C and Mashimo T 2012 Onion-like carbon-encapsulated Co, Ni, and Fe magnetic nanoparticles with low cytotoxicity synthesized by a pulsed plasma in a liquid *Carbon* **50** 1776-1785
- [Ant2003] Antisari M, and Marazzi, R and Krsmanovic R 2003 Synthesis of multiwall carbon nanotubes by electric arc discharge in liquid environments *Carbon* **41** 2393–2401
- [Bir2003] Biro L, Horvath Z, Szalmas L, Kertesz K, Weber F, Juhasz G, Radnoczi G and Gyulai J 2003 Continuous carbon nanotube production in underwater AC electric arc *Chemical Physics Letters* **372** 399–402
- [Cha2009] Charinpanitkul T, Tanthapanichakoon W and Sano N 2009 Carbon nanostructures synthesized by arc discharge between carbon and iron electrodes in liquid nitrogen *Current Applied Physics* **9** 629–632
- [Cha2010] Chang F-C, Richmonds C and Sankaran R M 2010 Microplasma-assisted growth of colloidal Ag nanoparticles for point-of-use surface-enhanced Raman scattering applications *J. Vac. Sci. Technol. A* **28** L5
- [Chi2010] Chiang W-H, Richmonds C and Sankaran R M 2010 Continuous-flow, atmospheric-pressure microplasmas: a versatile source for metal nanoparticle synthesis in the gas or liquid phase *Plasma Sources Sci. Technol.* **19** 034011
- [Dol2004] Dolmatov V, Veretennikova M, Marchukov V, and Sushchev V 2004 Currently Available Methods of Industrial Nanodiamond Synthesis *Physics of the Solid State* **46** 611–615 (Translated from *Fizika Tverdogo Tela* **46** (2004) 596–600)
- [Fur2007] Furuya K, Hirowatari Y, Ishioka T and Harata A 2007 Protective Agent-free Preparation of Gold Nanoplates and Nanorods in Aqueous H₂AuCl₄ Solutions Using Gas–Liquid Interface Discharge *Chem.Lett.* **36** 1088
- [Fur2009] Furusho H, Kitano K, Hamaguchi S and Nagasaki Y 2009 Preparation of Stable Water-Dispersible PEGylated Gold Nanoparticles Assisted by Nonequilibrium Atmospheric-Pressure Plasma Jets *Chem. Mater.* **21** 3526
- [Jan2007] Jana S, Salehi-Khojin A, Zhong W-H, Chen H, Liu X and Huo Q 2007 Effects of gold nanoparticles and lithium hexafluorophosphate on the electrical conductivity of PMMA *Solid State Ionics* **178** 1180–1186

- [Guo2009] Guoa J, Wang X, Xu B 2009 One-step synthesis of carbon-onion-supported platinum nanoparticles by arc discharge in an aqueous solution *Materials Chemistry and Physics* **113** 179–182
- [Hie2008] Hieda J, Saito N and Takai O 2008 Exotic shapes of gold nanoparticles synthesized using plasma in aqueous solution *J. Vac. Sci. Technol. A* **26** 854
- [Kir1991] Kirby R 1991 Platinum – A Thermal Expansion Reference Material *International Journal of Thermophysics* **12** (4) 679 – 685
- [Koo2005] Koo I, Lee M, Shim J, Ahn J and Lee W 2005 Platinum nanoparticles prepared by a plasma-chemical reduction method *J. Mater. Chem.* **15** 4125-4128
- [Kus2007] Kuskova N, Boguslavskii L, Smal'ko A and Zubenko A 2007 Obtaining Nanocarbon Using the Electric-Discharge Treatment Method of Organic Liquids *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* **43** 269-275
- [Mar2010] Mariotti D and Sankaran M 2010 Microplasmas for nanomaterials synthesis *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43** 323001 (21pp)
- [Oka2007] Okada T, Kaneko T, Hatakeyama R 2007 Conversion of toluene into carbon nanotubes using arc discharge plasmas in solution *Thin Solid Films* **515** 4262–4265
- [Ric2008] Richmonds C M and Sankaran R M 2008 Plasma-liquid electrochemistry: Rapid synthesis of colloidal metal nanoparticles by microplasma reduction of aqueous cations *Appl. Phys. Lett.* **93** 131501
- [Rud2010] Ruda A, Kuskova N, Ivaschuk L, Zelinskaya G and Biliy N 2010 Structure State of Carbon Nanomaterials Produced by High-Energy Electric Discharge Techniques *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures* **19** 120-126
- [San2002] Sano N, Wang H, Alexandrou I, Chhowalla M, Teo K, Amaratunga G, Iimura K 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 2783–2788
- [San2004] Sano N 2004 Low-cost synthesis of single-walled carbon nanohorns using the arc in water method with gas injection *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37** L17–L20
- [San2004] Sano N, Kikuchi T, Wang H, Chhowalla M, Amaratunga G 2004 Carbon nanohorns hybridized with a metal-included nanocapsule *Carbon* **42** 95–99
- [San2006] Sano N, Ukita S 2006 *Mater. Chem. Phys.* **99** 447–450
- [Shi2007] Shim J, Joung K, Ahn J, and Lee W 2007 Carbon-Supported Platinum Nanoparticles Synthesized by Plasma-Chemical Reduction Method for Fuel Cell Applications *Journal of The Electrochemical Society* **154** B165-B169
- [Tui1970] Tuinstra F and Koenig J 1970 Characterization of Graphite Fiber Surfaces with Raman Spectroscopy *J. Composite Mater.* **4** 492-499

- [Wag2005] Wagner J and Kohler J M 2005 Continuous Synthesis of Gold Nanoparticles in a Microreactor *Nano Lett.* **5** 685 - 691
- [Yan2007a] Yang L, May P, Yinb L, Smith J and Rosser K 2007 Growth of diamond nanocrystals by pulsed laser ablation of graphite in liquid *Diamond & Related Materials* **16** 725–729
- [Yan2007b] Yang G 2007 Laser ablation in liquids: applications in the synthesis of nanocrystals *Progress in Materials Science* **52** 648-698
- [Hou2011] Hou J, Jidenko N, Borra J 2011 Production of Metal Nanoparticles in Asymmetrical Dielectric Barrier Discharge-Plasma Reactor at Atmospheric Pressure *Chemie Ingenieur Technik* **83** 2161-2169
- [Bor2011] Borra J, Jidenko N, Dutouquet O, Aguerre C, Hou J, Webe A 2011 Nano-droplet ejection and nucleation of materials submitted to non-thermal plasma filaments *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **56** 24019
- [Bor2009] Borra J, Jidenko N and Bourgeois E Atmospheric pressure plasmas for aerosols processes in materials and environment *The European Physical Journal Applied Physics*, **47** 22804
- [Dob2013] Dobrynin D, Seepersad Y, Pekker M, Shneider M, Friedman G and Fridman A 2013 Non-equilibrium nanosecond-pulsed plasma generation in the liquid phase (water, PDMS) without bubbles: fast imaging, spectroscopy and leader-type model *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46** 105201 (9pp)

Chapitre VII
Diagnostics par
spectroscopie d'émission
optique et par
ombroscopie

Chapitre VII : Diagnostic par spectroscopie d'émission optique et par ombroscopie

Les diagnostics optiques d'une décharge électrique sont des méthodes très performantes permettant de remonter aux propriétés du plasma. La spectroscopie d'émission optique (OES : optical emission spectroscopy) est une méthode expérimentale non intrusive et non perturbatrice basée sur l'analyse des rayonnements émis par la décharge. C'est une méthode relativement simple à mettre en œuvre. A l'origine, l'OES a été développée dans le domaine de l'astronomie où l'étude du spectre d'émission du soleil et des autres étoiles a permis d'acquérir, entre autres, les premiers résultats de ce qui allait devenir la physique quantique. Au début des années soixante, c'est avec Baranger (1963) et Griem (1964) que les concepts de la spectroscopie des plasmas et de la théorie des profils de raies spectrales ont vu le jour. L'acquisition d'un spectre expérimental devient de plus en plus aisée grâce à l'évolution technologique. Toutefois, l'exploitation d'un spectre fait appel à des notions fondamentales et à des processus élémentaires et collectifs pour remonter aux informations recherchées¹.

D'autre part, l'ombroscopie est utilisée pour déterminer les propriétés spatiales liées à la décharge telles que la dynamique du plasma et la propagation de l'onde de choc.

L'OES et l'ombroscopie sont utilisées dans ce chapitre pour étudier la dynamique spatio-temporelle d'une décharge pointe-plan dans l'heptane à l'échelle nanoseconde à l'aide d'un détecteur iCCD permettant d'atteindre une telle résolution temporelle.

VII.1 – Présentation générale des résultats d'OES

Nous présentons dans cette partie les résultats OES obtenus pour une décharge dans l'heptane en géométrie pointe-plan. La pointe utilisée dans cette étude est soit en platine soit en aluminium. L'électrode plane est en aluminium. La distance interélectrodes est fixée à 100 μm ($\pm 10 \mu\text{m}$). Comme la pointe est un fil d'un diamètre généralement supérieur ou égal à 100 μm , il s'agit en réalité non pas d'une configuration pointe-plan, mais bien d'une configuration plan-plan. Comme cela a été indiqué dans le chapitre II, un délai constant de 250 ns est mesuré entre le signal de référence et le signal de haute tension. A ce délai, un délai supplémentaire de 100 ns s'ajoute, correspond à 60 ns pour observer le claquage de la

¹ Un bref rappel bibliographique sur les équilibres thermodynamiques et le profil d'une raie discrète est présenté en annexe A.3.

décharge qui a statistiquement lieu à cet instant et à 40 ns dus au décalage intrinsèque de l'iCCD. Toutefois, le claquage n'est pas parfaitement reproductible et on constate notamment une dispersion d'environ 50 ns sur l'instant du claquage. En raison de ce problème de reproductibilité, il existe donc une incertitude temporelle qui est constante et égale à 50 ns dans le cas des mesures d'OES. Sur toutes les figures présentées par la suite, le temps indiqué se réfère directement aux phénomènes observés (la référence de temps imposé sur l'iCCD est corrigée d'un décalage de 350 ns).

Dans un premier temps, en utilisant le réseau 100 traits mm^{-1} , on a pu étudier l'évolution globale de l'émission de la décharge sur la gamme de longueurs d'ondes 250-750 nm en fonction du temps.

Avant de rentrer dans les détails de cette étude, nous présentons figure VII.1 un spectre brut de la décharge ainsi que sa version corrigée de la réponse spectrale de l'appareil¹ correspondant.

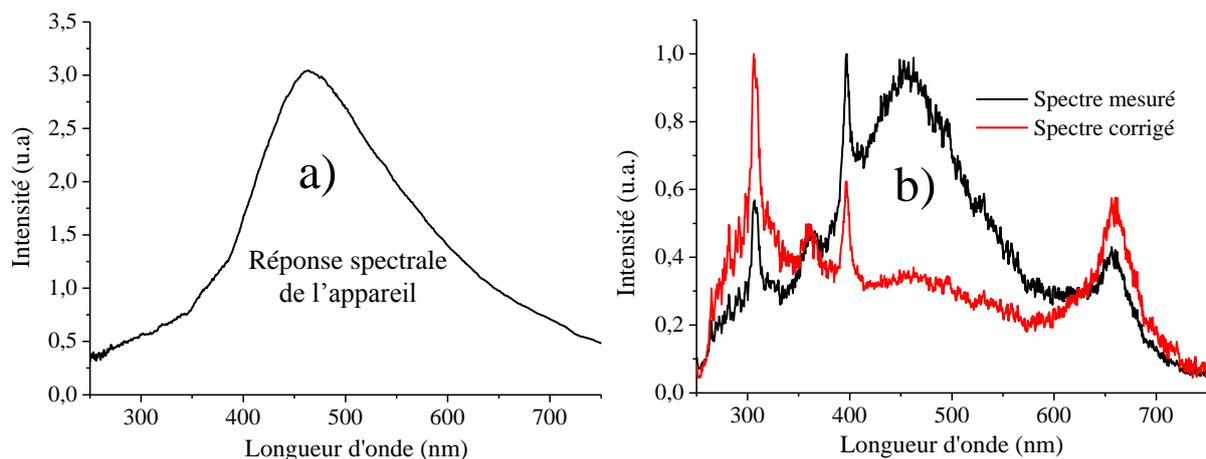


Figure VII.1 : a) Spectre d'une lampe (de type « halogen tungsten lamp LSB 020 », $I = 6,6 \text{ A} - U = 16,7 \text{ V}$) acquis en utilisant un réseau $100 \text{ traits mm}^{-1}$ et b) exemple d'un spectre brut (noir) et corrigé (rouge) d'une décharge en polarité positive.

Nous présentons figure VII.2 deux spectres typiques de décharges dans l'heptane. Le premier spectre (fig. VII.2 a) correspond à une décharge entre une pointe en platine et une électrode plane en aluminium tandis que le second (fig. VII.2 b) correspond à une décharge entre deux électrodes en aluminium. Les deux spectres ont été moyennés sur 50 évènements et intégrés entre 450 et 650 ns.

¹ La réponse spectrale de l'appareil a été déterminée à l'aide d'une lampe halogène à filament de tungstène (LSB 020, $I = 6,6 \text{ A} - U = 16,7 \text{ V}$) dont l'émissivité théorique est parfaitement connue sur la plage de longueur d'onde considérée.

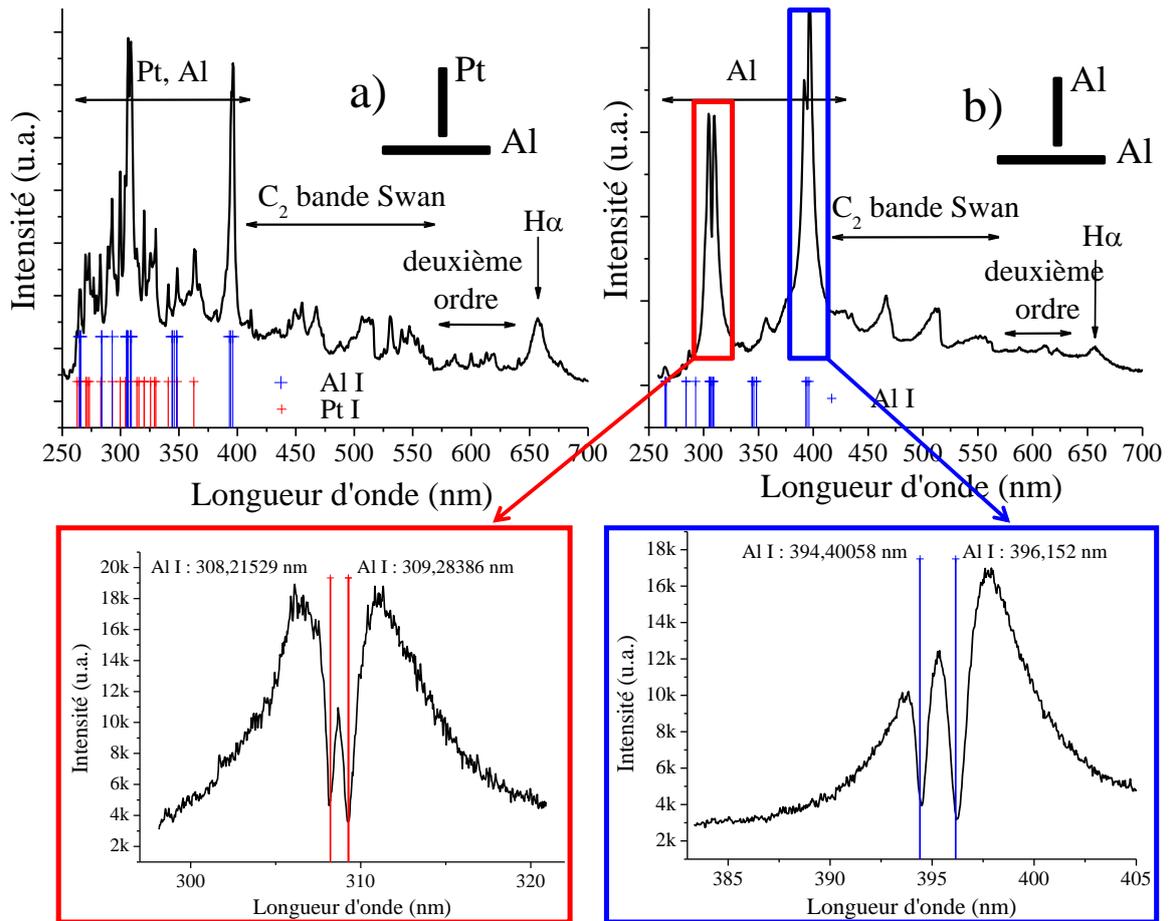


Figure VII.2 : Spectre typique (intégré entre 450 et 650 ns) d'un plasma de décharge en polarité positive dans une configuration a) Pt-Al et b) Al-Al. Zoom sur quelques raies d'Al auto-absorbées.

Tout d'abord, dans cet intervalle temporel, nous pouvons observer que les spectres obtenus sont constitués de deux types de composantes différentes : une composante continue et des composantes discrètes du rayonnement. Le rayonnement continu peut être une combinaison de plusieurs phénomènes tels que le rayonnement de corps noir (effet thermique), le rayonnement dû à la recombinaison radiative et le rayonnement Bremsstrahlung (dû au freinage des électrons) [Gia2010]. La part de chaque processus dans le rayonnement total mesuré peut varier avec le temps et la longueur d'onde, ce qui rend leurs quantifications assez complexes. Toutefois, une discussion générale est présentée dans la suite du texte sur ce sujet. Le rayonnement discret, quant à lui, est dû aux transitions électroniques des atomes et des molécules présentes. Dans la configuration où l'électrode pointe est en platine et l'électrode plan en aluminium, on remarque la présence de raies d'émission atomiques correspondant à l'aluminium et au platine. Dans la configuration où les deux électrodes sont en aluminium, seules les raies de l'aluminium sont présentes et elles sont donc nettement plus marquées, mais l'intensité globale d'un spectre est relativement plus faible (dans le cas d'électrodes Al-Al, il faut mettre un gain sur l'iCCD de 150 pour avoir la même intensité que dans le cas

d'électrodes Pt-Al où un gain est de 100). Les raies d'aluminium seront étudiées en détail par la suite. En effet, elles présentent une forme traduisant un phénomène d'auto-absorption, phénomène n'ayant pas lieu avec les raies du platine.

Soulignons aussi qu'aucune raie d'émission ionique n'a été détectée dans le spectre. Ceci apporte une information sur l'état peu énergétique du plasma dont nous supposons que la température d'excitation reste relativement faible. Ce point sera vérifié ultérieurement.

D'autre part, nous identifions aussi l'émission de la raie H_α ($n = 3 \rightarrow n = 2$) de l'hydrogène atomique. On remarque notamment que cette raie est très large. Sa largeur est fortement liée à la densité électronique (et faiblement à la température électronique) du plasma [Gig2003]. Ceci sera étudié plus loin. Par ailleurs, l'absence totale des autres raies de la série de Balmer telles que H_β ($n = 4 \rightarrow n = 2$), H_γ ($n = 5 \rightarrow n = 2$), H_δ ($n = 6 \rightarrow n = 2$), etc est à souligner. Cette absence peut être expliquée par la diminution de l'énergie du niveau d'ionisation de l'atome en raison de la forte densité d'espèces [Gia2010], ce qui l'on nomme couramment l'abaissement du potentiel d'ionisation. L'hypothèse d'une forte densité est requise pour observer le phénomène d'auto-absorption qui est visible sur certaines transitions atomiques de l'aluminium.

Enfin, nous avons identifié l'émission du système de Swan de la molécule de C_2 . Une étude simplifiée de cette émission est présentée en annexe (A.4). La présence de carbone et d'hydrogène montre donc bien que la molécule d'heptane (le liquide diélectrique) a été fortement fragmentée lors de la décharge.

VII.2 – Etude du rayonnement continu en fonction du temps

Dans cette partie, les spectres présentés sont moyennés sur 25 évènements et sont intégrés sur 50 ns. L'acquisition de l'évolution temporelle de l'émission de la décharge a été programmée à l'aide du logiciel pilotant l'iCCD : on réalise la moyenne de l'émission de 25 décharges pendant l'intervalle d'intégration de 50 ns à un instant défini par un délai constant par rapport au signal temporel de référence. Le délai est ensuite incrémenté de 50 ns pour réaliser l'acquisition de l'émission de 25 nouveaux évènements et ainsi de suite. De cette façon, nous obtenons le profil temporel d'émission de la décharge avec une résolution de 50 ns¹.

¹ L'iCCD nous permet de travailler jusqu'à une résolution temporelle de 2 ns. Toutefois le caractère aléatoire du claquage limite la résolution temporelle. En travaillant à une tension maximale (15 kV) et une distance interélectrodes de 100 μm , on arrive à minimiser la distribution temporelle du claquage sur une plage de 50 ns, conditionnant de ce fait la résolution temporelle que l'on peut atteindre compte tenu de notre dispositif expérimental. De plus, ce temps d'intégration de 50 ns est un bon compromis entre la résolution temporelle et l'intensité du signal mesuré.

Les résultats de l'évolution temporelle de l'émission de la décharge sont présentés figure VII.3 pour les deux configurations d'électrodes Al-Al et Pt-Al. Il est clair qu'une forte émission continue domine le spectre pendant les ~ 200 premières ns.

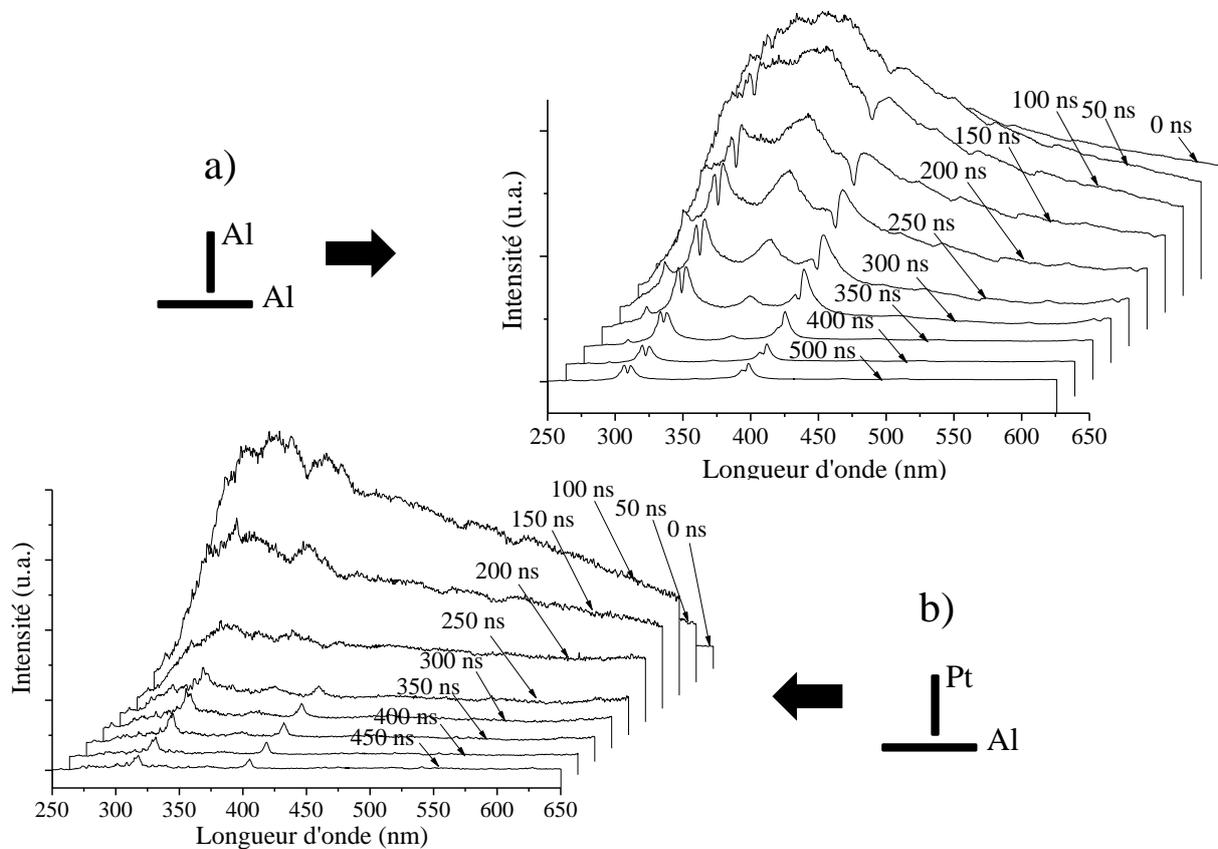


Figure VII.3 : Evolution temporelle du rayonnement émis par le plasma montrant la composante continue dans les premières 200 ns puis les composantes discrètes vers la fin de la décharge en polarité positive. a) Al-Al et b) Pt-Al

VII.2.1 – Corps noir, Bremsstrahlung et recombinaison radiative

L'émission d'un spectre continu sur la gamme des longueurs d'onde UV-visible (200 – 900 nm) a été principalement étudiée sur des procédés d'ablation laser et dans une moindre mesure, sur des décharges électriques dans un liquide. Le continuum d'émission peut être une combinaison de différents rayonnements tels que le rayonnement d'un corps noir, de Bremsstrahlung ou de recombinaison électron-ion.

1- **corps noir** : en supposant que le système est à l'équilibre thermodynamique, le rayonnement d'un corps noir est dû à l'agitation thermique des espèces. L'exploitation de ce phénomène est importante dans le domaine de l'astrophysique. En effet, un spectre émis par un corps chaud (une étoile par exemple) est alors modélisé par la loi de Planck pour déterminer sa température. La loi de Planck exprime l'émissivité ϵ_P [$\text{W m}^{-3} \text{m}^{-1}$] en fonction de la longueur d'onde λ [m] et de la température T_e [K]. Elle est donnée par :

$$\varepsilon_P(x, \lambda) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \left[\exp\left(\frac{hc}{\lambda k T_e(x)}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (1)$$

où h est la constante de Planck, c est la célérité de la lumière, k est la constante de Boltzmann et x est la dimension spatiale.

2- **Bremsstrahlung** : connu aussi sous la dénomination de rayonnement de freinage ou encore de rayonnement dû aux transitions libre-libre. Les électrons sont en mouvement dans le plasma et quand ils passent à proximité d'une espèce relativement lourde (ion ou atome neutre), ils subissent une décélération. L'énergie cinétique perdue est alors transformée en photons, et comme l'énergie perdue n'est pas quantifiée, un spectre continu est observé. Lorsqu'un électron est freiné par un ion, l'émissivité ε_B^{ei} [$\text{W m}^{-3} \text{ m}^{-1}$] est donnée par :

$$\varepsilon_B^{ei}(x, \lambda) = \frac{16\pi e^6}{3c^2 \sqrt{6\pi m_e^3 k}} \frac{n_e(x)n_i(x, T_e)}{\lambda^2 \sqrt{T_e}} \exp\left(-\frac{hc}{\lambda k T_e}\right) \frac{1}{c(4\pi\varepsilon_0)^3} Z^2 G_Z(\lambda, T_e) \quad (2)$$

où e et m_e sont la charge et la masse d'un électron, n_e et n_i sont les densités des électrons et des ions, Z est la charge de l'ion, ε_0 est la permittivité du vide et G_Z est le facteur correctif de Gaunt pour une transition libre-libre entre un électron et un ion.

Lorsque l'électron est freiné par un atome neutre, l'émissivité ε_B^{e0} [$\text{W m}^{-3} \text{ m}^{-1}$] est donnée par :

$$\varepsilon_B^{ea}(x, \lambda) = \frac{32e^3}{3c^3} \left(\frac{k}{2\pi m_e}\right)^{\frac{3}{2}} n_e(x)n_0 T_e^{\frac{3}{2}}(x) \frac{1}{c(4\pi\varepsilon_0)^3} G_0(\lambda, T_e) \quad (3)$$

où n_0 est la densité de neutres et G_0 est le facteur correctif de Gaunt pour une transition libre-libre entre un électron et un atome neutre.

3- **Recombinaison radiative** : connue aussi comme le rayonnement dû aux transitions libre-lié. Généralement, la recombinaison d'un électron avec un ion convertit une partie de l'énergie cinétique de l'électron en un rayonnement continu. Dans le cas d'un plasma de haute densité, le nombre de niveaux d'énergie diminue en raison du phénomène d'abaissement du potentiel d'ionisation et donc la composante de rayonnement continu devient de plus en plus importante. L'émissivité ε_R [$\text{W m}^{-3} \text{ m}^{-1}$] est donnée par :

$$\varepsilon_R(x, \lambda) = \frac{16\pi e^6}{3c^2 \sqrt{6\pi m_e^3 k}} \frac{n_e(x)n_i(x, T_e)}{\lambda^2 \sqrt{T_e}} \left[1 - \exp\left(-\frac{hc}{\lambda k T_e}\right) \right] \frac{1}{c(4\pi\varepsilon_0)^3} Z^2 \xi(\lambda, T_e) \quad (4)$$

où ξ est le facteur correctif de Biberman pour une recombinaison électron-ion.

Les facteurs correctifs de Gaunt et de Biberman pour une transition libre-libre et libre-lié dépendent de la longueur d'onde, de la température et du degré d'ionisation. A noter que les densités et la température ne sont pas constantes tout au long du plasma mais dépendent de

l'espace, ce qui introduit des difficultés supplémentaires dans l'étude de ce genre de rayonnements.

Dans le but d'avoir une idée sur ces différentes quantités, nous les calculons alors dans des conditions simplifiées. Les facteurs correctifs de Gaunt et de Biberman sont alors négligés ($G = \xi = 1$). En supposant que la densité électronique $n_e \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, la densité de neutres $n_0 \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ et la température $T_e \sim 10\,000 \text{ K}$ (ces valeurs seront justifiées par la suite de ce chapitre). L'émissivité donnée pour chaque contribution est alors présentée figure VII.4.

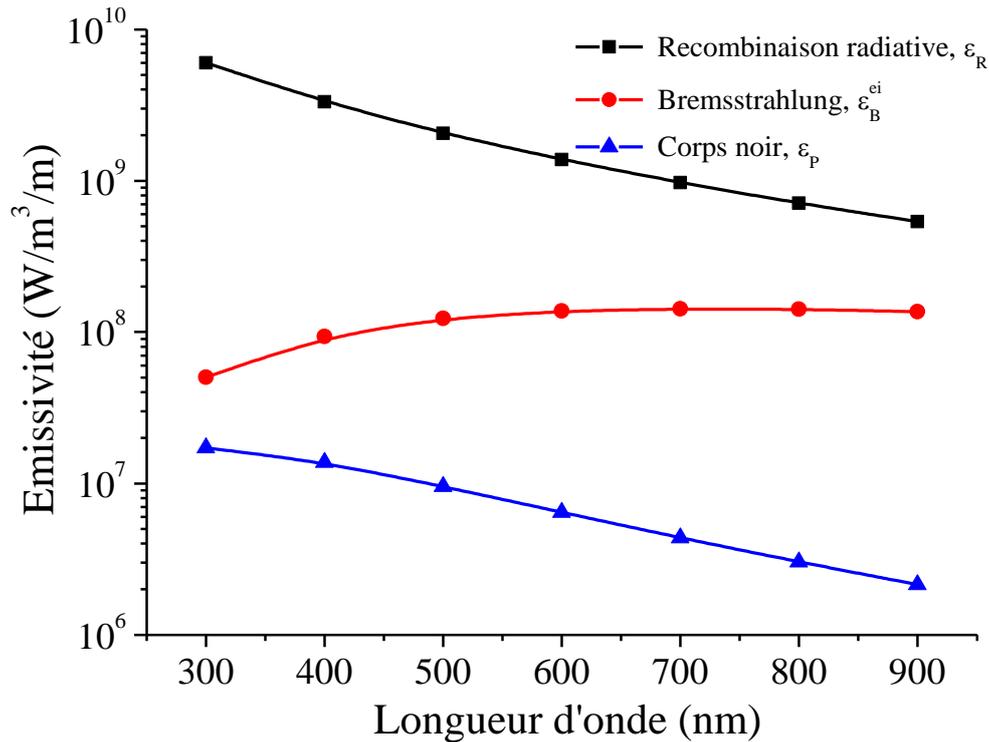


Figure VII.4 : Estimation de l'émissivité entre 300 et 900 nm pour les cas de recombinaison radiative, Bremsstrahlung et corps noir dans les conditions suivantes : $G = \xi = 1$; $n_e \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$; $n_0 \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$; $T_e \sim T_g \sim 10\,000 \text{ K}$.

Dans ces conditions, il est clair que le rayonnement dû à la recombinaison radiative électronique domine sur les rayonnements dus au Bremsstrahlung et au corps noir. Ceci est vrai sur toute la gamme de longueurs d'ondes entre 300 et 900 nm.

Le recours au processus de Bremsstrahlung pour expliquer l'allure des fonds continus est souvent justifié dans le cas des décharges électriques. Toutefois, cette démarche est discutable dans le cas où le gap devient inférieur à la taille de la gaine électrostatique. En revanche, les transitions libre-lié (recombinaisons radiatives) ont été totalement justifiées dans les plasmas induits par laser mais la décroissance temporelle de l'intensité du rayonnement n'est pas encore bien expliquée.

Giacomo *et al.* ont étudié l'importance relative de deux composantes, Bremsstrahlung et recombinaison radiative, d'un spectre continu. Le rapport R entre les densités de puissance P de perte par rayonnement pour les deux processus vaut [Gia2010] :

$$R = \frac{P_{\text{libre-lié}}}{P_{\text{libre-libre}}} = \frac{\varepsilon_R^i}{G_B^i} \left(\frac{E_\infty}{kT_e} \right) \quad (5)$$

E_∞ est l'énergie effective d'ionisation.

Dans les conditions présentées avant (les facteurs correctifs de Gaunt et de Biberman sont unitaires) et si $E_\infty > kT_e$, alors la contribution de transitions libre-lié domine sur la contribution de Bremsstrahlung sur le spectre continu. Ce cas est souvent rencontré dans les plasmas de laboratoire classiques ou encore dans les plasmas induits par laser dans leur phase de post-décharge ($\sim 2\mu\text{s}$ après l'initiation). Juste après la décharge, la température et la pression sont importantes et peuvent induire un abaissement de l'énergie d'ionisation et il est alors probable de se retrouver dans la situation où $E_\infty < kT_e$. Dans ce cas, les facteurs correctifs ne pourront plus être négligés et par conséquent, cela nécessite une étude plus approfondie et particulièrement complexe.

Généralement, le rayonnement continu d'un plasma est traité par une hypothèse d'ETL (équilibre thermodynamique local). Cette approximation conduit à traiter le continuum observé en fonction des densités électroniques et ioniques et de la température électronique. Or, l'application de cette approche sur des plasmas non-hydrogénéoïdes devient, encore une fois, délicate à cause du manque de données fondamentales (notamment ce qui a trait aux sections efficaces) et l'utilisation d'approximations fortes sur les facteurs de Gaunt et de Biberman. D'autre part, l'émission d'un fort continuum suggère que l'hypothèse d'un ETL peut être critiquée en raison des fortes pertes d'énergie radiative.

VII.2.2 – Pseudo-continuum Stark

L'élargissement Stark peut atteindre des valeurs assez importantes. Par exemple, sur la raie H_α nous avons observé un élargissement total à mi-hauteur pouvant aller jusqu'à 40 nm. Ces élargissements importants (pseudo-continuum) peuvent contribuer partiellement au rayonnement continu observé dans les spectres [Sak2000]. L'élargissement Stark résulte de l'interaction de l'atome émetteur avec le micro-champ électrique imposé par les espèces chargées au voisinage de l'émetteur. Pour cette raison, la densité des électrons (les espèces chargées en général) est un facteur déterminant de cet élargissement. Nous présentons figure VII.5 un exemple de profil de raie (émission et auto-absorption sur les transitions d'aluminium de $^2P_{1/2} - ^2S_{1/2}$ à 394,40 nm et de $^2P_{3/2} - ^2S_{1/2}$ à 396,15 nm) tel qu'il a été observé

expérimentalement et simulé pour différentes densités électroniques. Le but ici est de visualiser l'effet de la densité électronique et donc l'effet Stark correspondant sur le profil d'une raie.

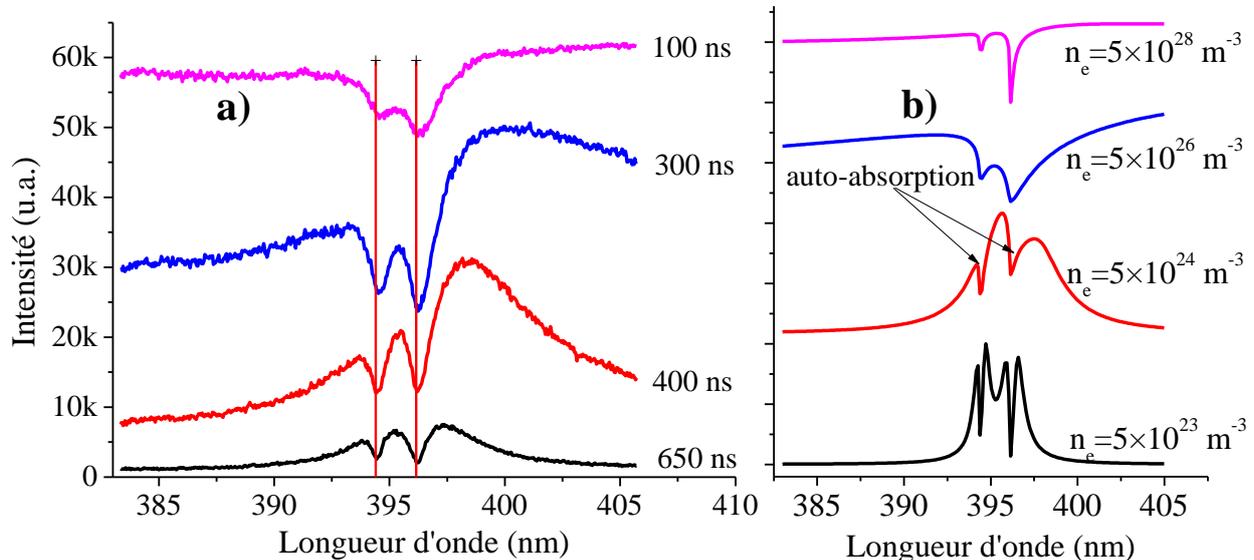


Figure VII.5 : Profils des raies d'émission d'Al (auto-absorbées) à 394,40 nm et 396,15 nm montrant le pseudo-continuum dû à l'effet Stark et donc à la densité électronique : a) expérimental et b) simulé.

L'élargissement d'une raie est très sensible à l'effet Stark qui s'amplifie en fonction de la densité électronique. La conséquence est donc une raie qui peut devenir très large (40 nm sur la raie H_α). Dans l'exemple présenté, les raies d'Al auto-absorbées sont bien définies à une densité électronique relativement faible (fig. VII.5 b à $5 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$) mais elles s'aplatissent fortement quand la densité électronique s'accroît (fig. VII.5 a à 100 ns, fig. VII.5 b à $5 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$).

L'évolution du plasma en fonction du temps ainsi que les évolutions des concentrations d'espèces et de leurs caractéristiques (températures, densités, etc.) rendent la quantification des composantes du rayonnement continu particulièrement complexe.

VII.3 – Elargissement Stark sur H_α et densité électronique

L'estimation de l'évolution de la densité d'électrons dans le plasma est possible par l'étude de l'évolution de la largeur totale à mi-hauteur de la raie H_α de l'hydrogène. L'évolution typique du profil de la raie est présentée figure VII.6 pour les deux systèmes d'électrodes utilisées.

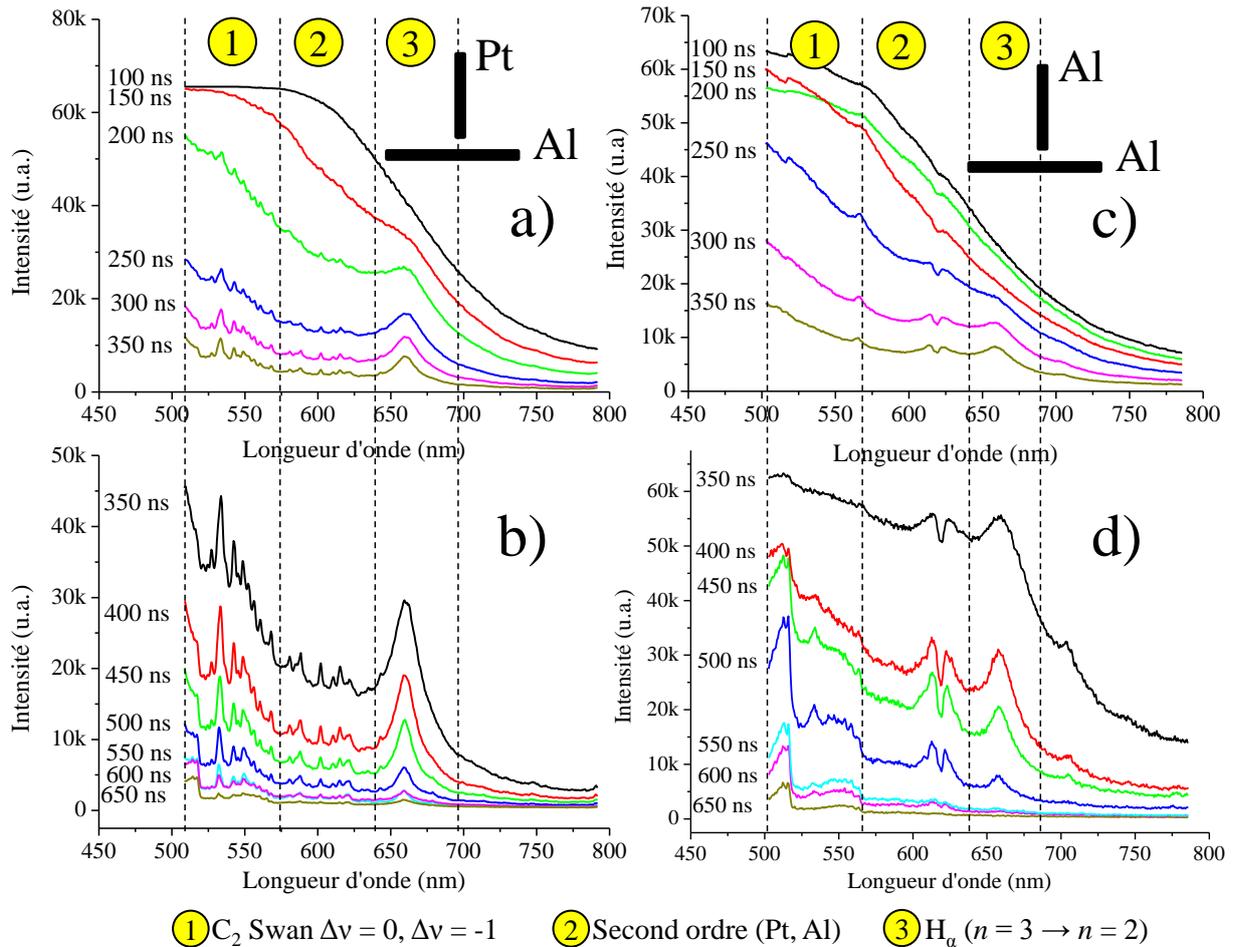


Figure VII.6 : Evolution de la raie H _{α} (et d'autres émissions) en fonction du temps en polarité positive.

Griem *et al.* [Gri2005] et Barmann *et al.* [Bar1996] ont démontré que la largeur totale à mi-hauteur de la raie H _{α} est fortement sensible à la densité électronique mais faiblement sensible à la température électronique. Par exemple, si la densité électronique passe de 1×10^{18} à 2×10^{18} cm⁻³ la largeur à mi-hauteur de la raie H _{α} augmente de $\sim 50\%$. En revanche, l'augmentation n'est que 5 % si la température augmente de 10 000 K à 20 000 K.

Comme toutes les autres raies, la raie H _{α} présente un élargissement qui peut avoir différentes origines : un élargissement naturel (qui est lié à la durée de vie de l'état excité), un élargissement Doppler (qui est lié à la distribution de vitesse, donc à la température des atomes émetteurs) et un élargissement dû à la pression. Dans notre cas, l'élargissement naturel ($\sim 10^{-5}$ nm) et l'élargissement Doppler ($\sim 5 \times 10^{-2}$ nm à 10 000 K) sont négligeables devant les valeurs de la largeur totale à mi-hauteur mesurée expérimentalement (entre 10 et 50 nm) pour la raie H _{α} . Par ailleurs, l'élargissement d'appareil lié à l'équipement utilisé dans notre cas,

vaut $\sim 1,5 \text{ nm}^1$ et est donc lui aussi négligeable. Le profil expérimental de la raie H_α résulte donc très majoritairement de l'élargissement dû aux collisions si bien que nous ne tiendrons pas compte des autres sources d'élargissement. Cet élargissement est alors lié à la perturbation des niveaux d'énergie de l'émetteur suite aux collisions avec les espèces voisines. Deux cas de figures se présentent suivant que l'on considère les collisions avec les espèces neutres ou les collisions avec les espèces chargées. Dans le premier cas, on définit un élargissement de type Van Der Waals qui, dans le cas d'une décharge dans un hydrocarbure où le filament de plasma est supposé contenir de l'hydrogène à 10 000 K et 30 bar typiquement, est inférieur à 1 nm [Bar1996]. Cette source d'élargissement peut donc elle aussi être considérée comme négligeable devant les valeurs mesurées expérimentalement. Dans le second cas, la collision de l'atome émetteur avec les espèces chargées conduit à un élargissement de type Stark qui est, a priori, le processus principal d'élargissement de la raie H_α observée lors de la décharge.

Deux types d'élargissements Stark peuvent exister : l'élargissement Stark statique et l'élargissement Stark dynamique. Dans le cas de l'application d'un champ électrique intense et constant, on parle alors d'un élargissement Stark statique. Ce dernier se traduit par l'apparition de sous-niveaux énergétiques et donc de nouvelles transitions discrètes.

Dans les plasmas de forte densité (plasmas d'arc, plasmas dans les liquides et plasmas induits par laser), les électrons et les ions se comportent de telle façon que le champ électrique externe est faible. Cela se voit notamment sur les caractéristiques électriques où la tension chute vers une valeur quasi-nulle. En revanche, les décharges en phase liquide (et en général, les plasmas à haute pression) créent une charge d'espace qui joue un rôle majeur sur le comportement des espèces dans le plasma. Le champ local induit entre les espèces chargées peut atteindre des valeurs très intenses ($> 1 \text{ MV cm}^{-1}$). L'inhomogénéité du plasma et donc de la distribution de la charge d'espace créent une inhomogénéité sur le micro-champ électrique. A priori, c'est cet effet, l'effet Stark dynamique, qui est la source prépondérante d'élargissement de la raie H_α .

Considérant que l'élargissement de la raie H_α est essentiellement lié à l'effet Stark et après soustraction d'un continuum linéaire, nous interpolons la raie H_α par une fonction

¹ L'élargissement d'appareil a été déterminé à l'aide d'une lampe basse pression Zn-Cd-Hg pour laquelle toutes les sources d'élargissement des raies de Hg sont supposées négligeables devant la largeur d'appareil (ceci est d'autant plus vrai que le réseau utilisé dans notre cas est un réseau 100 traits/mm de faible résolution spectrale). Ainsi la largeur des raies de Hg mesurée, dans des conditions d'acquisition identiques à celles utilisées pour la caractérisation de la décharge nous donne directement la valeur de l'élargissement d'appareil.

Lorentzienne. La figure VII.7 présente un exemple typique de raie H_α à différents instants de la décharge. De cette interpolation, nous obtenons les valeurs de la largeur totale à mi-hauteur ainsi que le déplacement du centre de la raie.

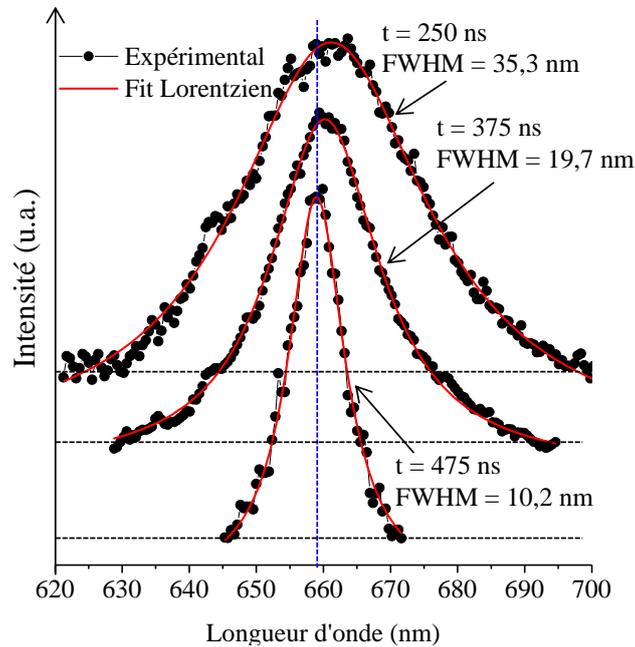


Figure VII.7 : Exemples typiques de raies H_α , à des instants différents au cours de la décharge en polarité positive (Pt-Al), corrigées par un fond continu linéaire et interpolées par une fonction Lorentzienne.

Ensuite nous déterminons son évolution au cours de la décharge. Cette évolution est présentée Figure VII.8.

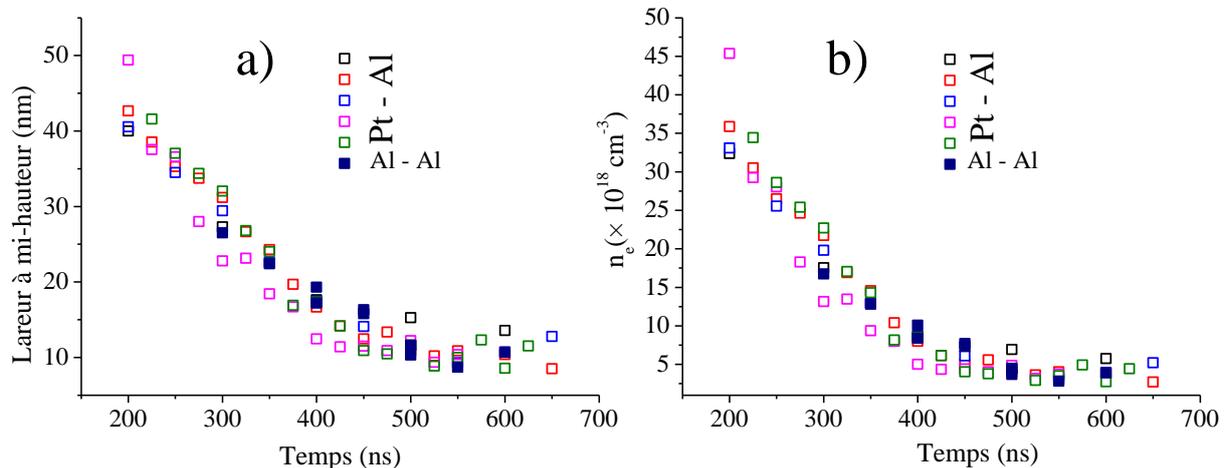


Figure VII.8 : Evolution en fonction du temps pour une décharge en polarité positive a) de la largeur totale à mi-hauteur de la raie H_α et b) de la densité électronique n_e évaluée à partir de la largeur totale à mi-hauteur.

Connaissant la largeur totale à mi-hauteur $\Delta\lambda_{FWHM}$, nous sommes capables de remonter à la densité électronique n_e . Pour une température entre 10^3 et 10^4 K, nous utilisons l'expression suivante [Des2006] :

$$n_e(cm^{-3}) = 8,8308 \times 10^{16} [\Delta\lambda_{FWHM}(nm)]^{1,6005} \quad (6)$$

Vu que le rayonnement continu domine sur le spectre pendant les premières 200 ns, la raie H_α n'apparaît pas dans cet intervalle temporel. Elle commence à sortir du fond continu à partir de 200 ns. Nous trouvons alors une densité électronique qui atteint $\sim 4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ et qui diminue linéairement d'un ordre de grandeur durant 200 ns avant de rester sensiblement constante ($\sim 4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) jusqu'à la disparition de la raie H_α à 700 ns.

Nous avons observé que l'intensité d'émission globale de la décharge en configuration Al-Al est relativement inférieure à l'intensité de la décharge Pt-Al. Ceci est également vrai pour la raie H_α . Nous remarquons que l'apparition de H_α est décalée de ~ 100 ns dans cette configuration d'électrode par rapport à la précédente. Toutefois, les valeurs de la densité électronique restent sensiblement identiques aux temps correspondants dans les deux situations.

La valeur de la densité électronique n_e peut également être estimée à partir du déplacement de la raie $\lambda_{\text{décalage}}$. Pour une température entre 10^3 et 10^4 K, nous utilisons l'expression suivante [Des2006] :

$$n_e(\text{cm}^{-3}) = 1,0 \times 10^{17} [1,3591 + 2,0757 \times \lambda_{\text{décalage}}(\text{nm}) + 0,0037 \times \lambda_{\text{décalage}}^2] \quad (7)$$

Les résultats présentés figure VII.9 correspondent au cas de décharge Al-Al et donnent l'ordre de grandeur de la densité électronique estimée à partir du déplacement mesuré.

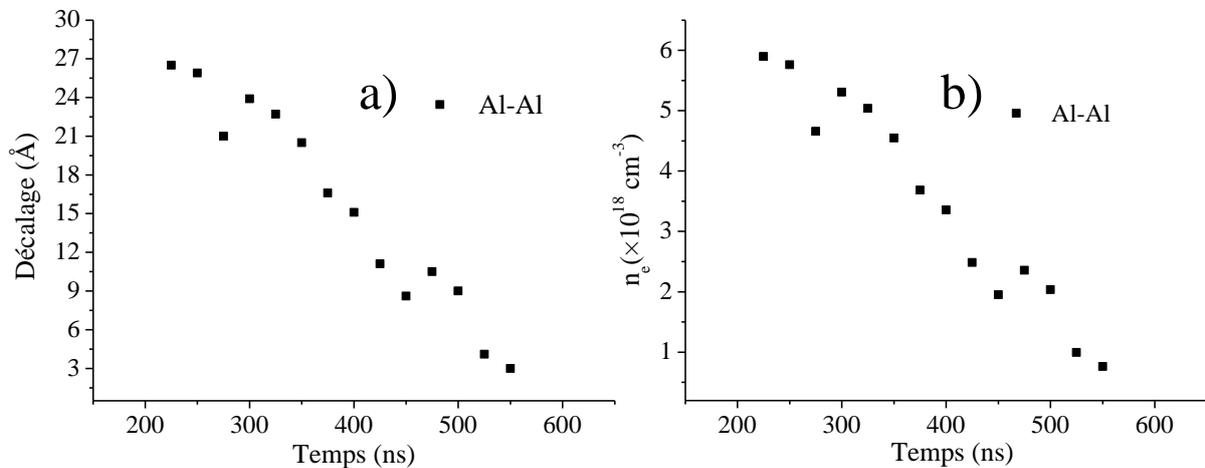


Figure VII.9 : Evolution en fonction du temps en polarité positive a) du déplacement du centre de la raie H_α et b) de la densité électronique évaluée à partir du déplacement.

Le changement de la polarité n'a aucun effet notable sur les spectres. Ceci est vrai sur toute la plage de longueur d'onde étudiée, aussi bien pour les rayonnements continus que pour les raies discrètes.

L'évolution de la densité électronique est également estimée dans ce cas par l'élargissement de la raie H_α . Nous retrouvons des résultats identiques à ceux présentés précédemment en polarité positive (figure VII.10).

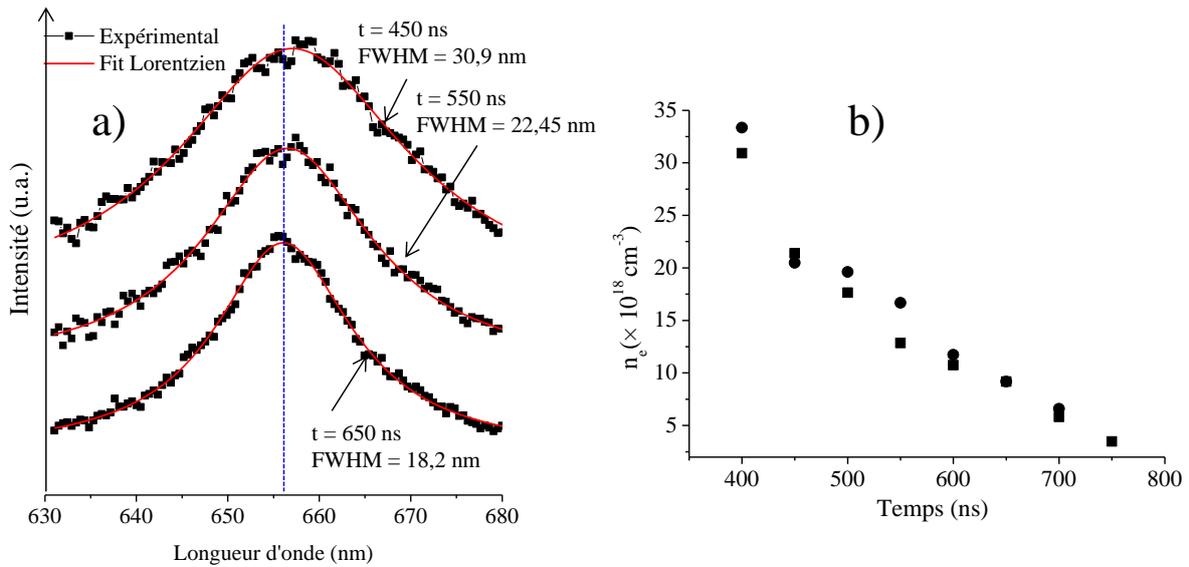


Figure VII.10 : a) Exemples typiques de raies H_{α} , à des instants différents en polarité négative, corrigées par un fond continu linéaire et interpolées par une fonction Lorentzienne. b) Evolution de la densité électronique en fonction du temps en polarité négative.

Cette situation est liée aux conditions particulières de claquage en « micro-gap ». En effet, pour les décharges habituelles avec des distances interélectrodes millimétriques ou supérieures, la polarité joue un rôle sur la phase d'initiation et de propagation des streamers [Bar1996]. Dans une configuration micro-gap, le streamer rejoint les deux électrodes en un temps très bref (< 2 ns). Ainsi les phénomènes physiques liés à la polarité ne sont pas observable avec la résolution temporelle dont nous disposons.

Les valeurs de la densité électronique mesurées confirment que le plasma dépasse la densité critique de McWhirter qui, pour l'hydrogène vaut $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, et donc la décharge se trouve probablement dans un état d'ETL [Gri2010]. Toutefois, ce résultat ne nous semble pas évident dans la mesure où tout équilibre requiert un temps minimal d'établissement, et il est parfaitement envisageable dans notre cas, que tous les phénomènes soient purement transitoires. Par exemple, la micro-réversibilité des mécanismes collisionnels est loin d'être évidente.

Avant que l'intensité d'émission de la décharge ne devienne trop faible pour être mesurable, la densité électronique est importante et constante. Ceci est dû à la pression du liquide qui entoure le plasma (plasma confiné). En effet, dans les premiers instants de création du plasma, la densité est très élevée ($\sim 4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$). Au cours du temps, le plasma se relaxe spatialement, ce qui conduit à une légère diminution de la densité d'électrons. Mais le liquide qui entoure le plasma effectue un travail de pression permanent et, par conséquent, la densité d'électrons reste constante et relativement élevée [Des2004]. Toutefois, pour une telle densité

électronique, il faut faire attention à l'autoabsorption qui peut contribuer à l'élargissement de la raie H_α [Gri1997].

La relation d'Inglis-Teller donne une estimation grossière de la densité électronique n_e si on connaît le nombre quantique principal n_{max} maximal de l'état émissif de l'hydrogène observable et vice versa, grâce à la relation suivante [Des2004] :

$$\text{Log } n_e = 23,26 - 7,5 \log n_{max} \quad (8)$$

Dans notre cas, seule la raie H_α est observée. Nous avons donc $n_{max} = 3$, la densité électronique correspondante est alors $n_e = 4,8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, ce qui est en très bon accord avec ce qui a été déterminé précédemment par l'élargissement Stark de H_α .

VII.4 – Etudes des raies d'Al auto-absorbées

Par définition, l'auto-absorption, ou encore l'auto-inversion, d'une raie spectrale est due à l'absorption de la lumière émise par des atomes relativement froids localisés à la périphérie du plasma. La différence de température entre le cœur du plasma et sa périphérie est la principale cause de cette inversion. L'auto-absorption a été observée et étudiée pour différents domaines de longueurs d'ondes allant des rayons-X [Yaa1979, Sor2000], jusqu'à l'infrarouge [Kem1995].

L'auto-absorption résulte d'une distribution en densité des espèces différente entre le centre et le bord du plasma. En termes de densité, les atomes sur les niveaux d'excitation inférieurs sont plus nombreux au bord qu'au cœur du plasma. A l'inverse, la densité électronique au bord du plasma est plus faible qu'au cœur du plasma. Une densité d'électrons forte et inhomogène introduit un décalage Stark qui est plus important sur le profil d'émission que sur le profil d'absorption, ce qui introduit une asymétrie sur la raie.

Le phénomène d'auto-absorption a été observé dans le cas des plasmas induits par laser, des plasmas dans les liquides ou encore des plasmas de fusion (tokamaks par exemple). Cette situation est souvent traitée par des modèles dits à deux zones. En découplant la région du bord de la région centrale, chaque zone est alors caractérisée par une densité électronique, des densités d'espèces et une température uniforme [Her1998, Meu1994]. Sakka *et al.* [Sak2002] ont étudié l'auto-absorption en utilisant un modèle continu de distribution spatiale entre les deux régions. Le modèle a été appliqué à l'auto-absorption observée sur des raies de l'aluminium (396,152 et 394,401 nm) en ablation laser.

VII.4.1 – Présentation des résultats

Dans nos conditions expérimentales, en réalisant des décharges dans l'heptane entre deux électrodes en aluminium, nous avons pu constater la présence d'auto-absorption¹. La forme de certaines raies d'aluminium évolue en fonction du temps. Une telle évolution est présentée figure VII.11 pour les raies les plus intenses.

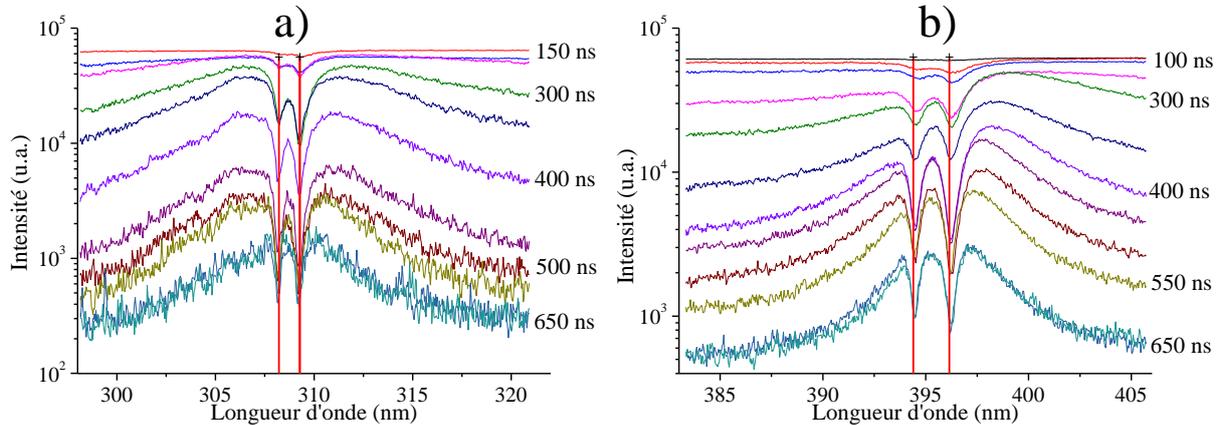


Figure VII.11 : Evolution en fonction du temps de la décharge en polarité positive des raies d'aluminium auto-absorbées à a) 308,2 et 309,2 nm et b) 394,4 et 396,1 nm.

L'émission du doublet de l'aluminium à 394,4 et 396,1 nm n'est pas perturbée par la présence d'autres raies d'émission sur cet intervalle de longueurs d'ondes et, c'est pour cette raison que ces raies ont été sélectionnées pour la modélisation de l'auto-absorption.

VII.4.2 – Modèle : transitions à 394,4 et 396,1 nm

En se basant sur les travaux de Sakka *et al.* [Sak2002], nous avons modélisé l'auto-absorption de l'aluminium de la façon suivante.

La densité spectrale de flux radiatif est définie en fonction de la fréquence ν des photons et de la distance x au centre de la décharge par l'équation suivante :

$$dI(x, \nu) = [\epsilon(x, \nu) - \kappa(x, \nu)I(x, \nu)]dx \quad (9)$$

où $\epsilon(x, \nu)$ est le coefficient d'émission spectral et $\kappa(x, \nu)$ est le coefficient d'absorption.

L'intensité du flux radiatif $I(\nu)$ est obtenue en intégrant l'équation précédente sur x :

$$I(\nu) = \frac{1}{\exp[\int \kappa(x, \nu)dx]} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[\int \kappa(x, \nu)dx] \epsilon(x, \nu) dx \quad (10)$$

Les coefficients d'émission $\epsilon(x, \nu)$ et d'absorption $\kappa(x, \nu)$ sont déterminés à partir des coefficients d'Einstein pour l'émission spontanée A , l'émission stimulée B_{21} et l'absorption B_{12} grâce aux relations suivantes :

¹ L'auto-absorption a été observée aussi dans le cas des décharges entre pointe Pt et plan Al. Or, le spectre de Pt comporte un nombre important de raies et certaines d'entre elles sont émises à des longueurs d'ondes voisines des raies de l'Al. Pour éviter cette 'perturbation' causée par le platine, nous avons donc réalisé des décharges en Al-Al afin d'étudier proprement l'auto-absorption.

$$\epsilon(x, \nu) = \frac{An_2(x)h\nu f(x, \nu)}{4\pi} \quad (11)$$

$$\kappa(x, \nu) = \frac{[B_{12}n_1(x) - B_{21}n_2(x)]h\nu f(x, \nu)}{c} \quad (12)$$

où $n_1(x)$ et $n_2(x)$ sont les densités de populations sur les niveaux inférieur et supérieur de la transition considérée, respectivement. h est la constante de Planck, c est la vitesse de la lumière. La fonction $f(x, \nu)$ détermine la distribution spectrale pour une transition atomique à une position x donnée. Cette fonction est normalisée si bien que $\int_{-\infty}^{\infty} f(x, \nu) d\nu = 1$. La probabilité de transition d'émission stimulée est donnée par $B_{21} = (c/\nu)^3(A_{21}/8\pi h)$ et elle est liée à B_{12} et aux dégénérescences g_1 et g_2 des niveaux inférieur et supérieur par la relation : $B_{12} = B_{21}g_2/g_1$.

L'effet Stark joue un rôle important sur l'asymétrie du profil de la raie. Comme nous l'avons vu précédemment, l'effet Stark conduit à un élargissement $\Delta\lambda_{FWHM}$ de la raie et au déplacement de son maximum $\lambda_{décalage}$ en fonction de la densité électronique. Ces paramètres sont donnés par les relations suivantes :

$$\Delta\lambda_{FWHM}(m) = 2[1 + 1,75 \cdot 10^{-4} N_e^{1/4} a(1 - 0,068 \cdot N_e^{1/6} T_e^{-1/2})] \times 10^{-16} N_e \omega \quad (13)$$

$$\lambda_{décalage}(m) = [d_e / \omega_e \pm 2,01 \cdot 10^{-4} N_e^{1/4} a(1 - 0,068 \cdot N_e^{1/6} T_e^{-1/2})] \times 10^{-16} N_e \omega \quad (14)$$

Malgré la dépendance non-linéaire de l'élargissement et du déplacement vis-à-vis de la densité électronique, on peut toutefois considérer une approximation linéaire valable sur la gamme de densité électronique entre 10^{17} et 10^{19} cm^{-3} [Sak2002, Kon1999] :

$$\Delta\lambda_{FWHM}(x) = w \times n_e(x) \quad \text{et} \quad \lambda_{décalage}(x) = d \times n_e(x) \quad (15)$$

w et d sont des constantes disponibles dans la littérature [Gri1964].

Cette approximation conduit à une distribution spectrale Lorentzienne, telle que :

$$f(x, \nu) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta\nu_{FWHM}(x)/2}{[\Delta\nu_{FWHM}(x)/2]^2 + [\nu - \nu_0 + \nu_{décalage}]^2} \quad (16)$$

avec $\nu_0 = c/\lambda_0$ et donc $\Delta\nu_{décalage} = (\frac{c}{\lambda_0^2})\Delta\lambda_{décalage}$ et $\Delta\nu_{FWHM} = (\frac{c}{\lambda_0^2})\Delta\lambda_{FWHM}$.

Pour décrire la distribution spatiale des espèces, nous supposons que la décharge est un canal de plasma cylindrique entre les deux électrodes. En première approximation, nous supposons que les espèces ont une distribution spatiale gaussienne (c'est sensiblement la situation rencontrée pour des gaps interélectrodes de 50 μm et de tension de 5 kV – cf § VII-5-1). Nous décrivons alors la densité électronique $n_e(x)$, la densité des atomes sur le niveau inférieur $n_1(x)$ et la densité des atomes sur le niveau supérieur $n_2(x)$ par :

$$n_e(x) = N_{e0} \exp\left(-\frac{x^2}{\sigma_e^2}\right) ; \quad n_1(x) = N_{10} \exp\left(-\frac{x^2}{\sigma_1^2}\right) ; \quad n_2(x) = N_{20} \exp\left(-\frac{x^2}{\sigma_2^2}\right) \quad (17)$$

σ_e , σ_1 et σ_2 sont les largeurs des distributions des électrons, des atomes sur le niveau inférieurs et des atomes sur le niveau supérieur, respectivement. N_{e0} , N_{10} et N_{20} correspondent à leurs densités maximales au centre du plasma (en $x = 0$). Le fait que σ_1 et σ_2 soient différents résulte du gradient de température dans la décharge.

Nous appliquons ce modèle aux raies présentées figure VII.11 b, c'est-à-dire à la transition $3s^24s (^2S) \rightarrow 3s^23p (^2P)$ de l'atome d'aluminium. Le niveau 2P a une structure fine définie par le doublet $^2P_{1/2}$ et $^2P_{3/2}$, conduisant aux deux transitions que nous observons à 394,401 nm et 396,152 nm provenant des transitions entre $^2P_{1/2} \rightarrow ^2S_{1/2}$ et $^2P_{3/2} \rightarrow ^2S_{1/2}$.

Le problème posés et les liens existant entre paramètres sont schématisés figure VII.12.

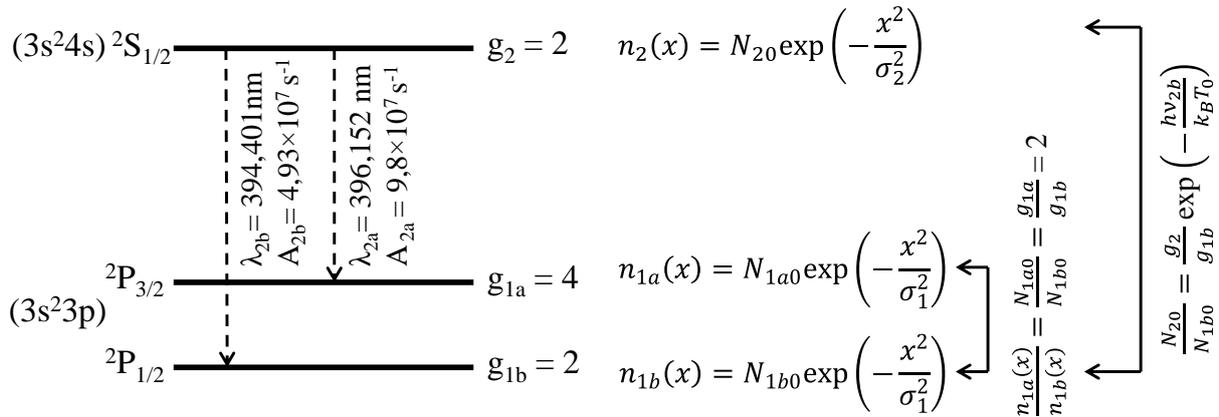


Figure VII.12 : Schéma du modèle d'auto-absorption du doublet de l'Al et présentation des propriétés associées à chaque niveau.

Nous supposons que les largeurs des distributions spatiales (σ_{1a} et σ_{1b}) des espèces sur les niveaux $^2P_{3/2}$ et $^2P_{1/2}$ sont égales et valent σ_1 , ce qui entraîne que les densités d'espèces maximales sur ces deux niveaux sont liées par la relation $N_{1a0} = 2 \times N_{1b0}$. D'autre part, nous supposons que le niveau supérieur et le niveau inférieur suivent une distribution de Boltzmann et sont donc liés par l'expression :

$$\frac{N_{20}}{N_{1b0}} = \frac{g_2}{g_{1b}} \exp\left(-\frac{h\nu_{2b}}{k_B T_0}\right) \quad (18)$$

où T_0 est la température des atomes d'aluminium au centre du plasma ($x = 0$). Cette grandeur influe peu sur le profil spectral de la raie sur une large gamme de valeurs comprises entre 5000 et 20 000 K.

Compte tenu de ces relations entre les paramètres, le problème se réduit à l'ajustement de cinq d'entre eux : la largeur de la distribution spatiale σ_e , la densité des électrons N_{e0} , la largeur de la distribution spatiale σ_1 ($\sigma_1 = \sigma_{1a} = \sigma_{1b}$), la densité N_{1b0} des atomes d'aluminium sur le niveau inférieur et la largeur de la distribution spatiale σ_2 des atomes d'Al sur le niveau supérieur.

VII.4.3 – Résultats de modèle

Figure VII.13, nous représentons les profils de raies d'aluminium modélisés et expérimentaux en fonction du temps.

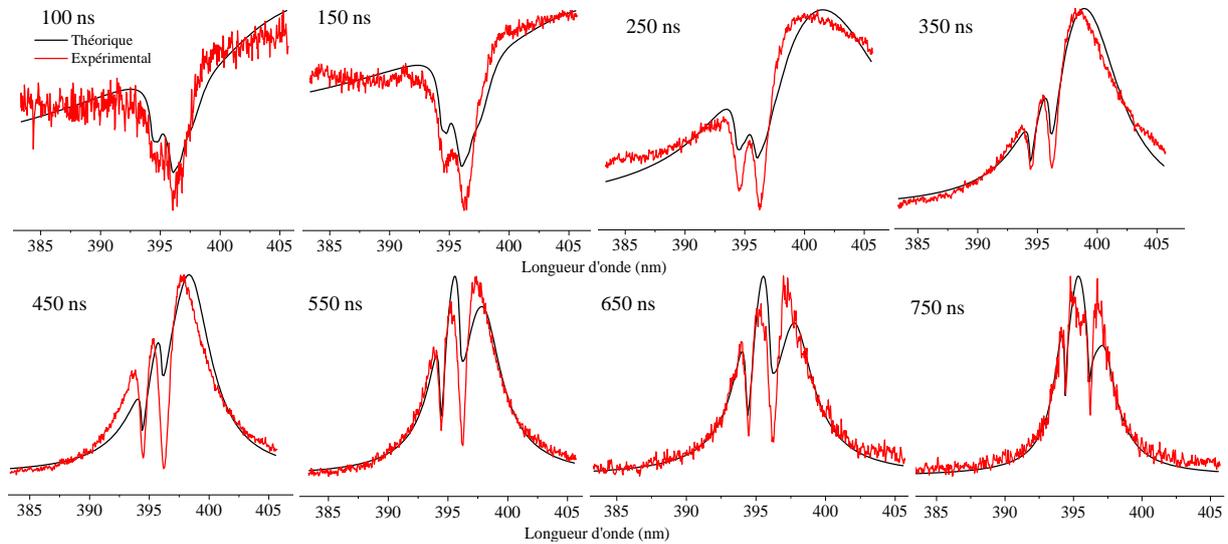


Figure VII.13 : Superposition de spectres expérimentaux et simulés pour les raies d'Al auto-absorbées à différents instants au cours de la décharge en polarité positive en configuration Al-Al.

Dans cet exemple, nous avons supposé que toutes les distributions spatiales sont centrées sur l'axe du plasma (en $x = 0$). On détermine ainsi les valeurs des densités maximales et des largeurs des distributions spatiales permettant d'obtenir le meilleur ajustement pour chaque instant. Leur évolution en fonction du temps est représentée figure VII.14.

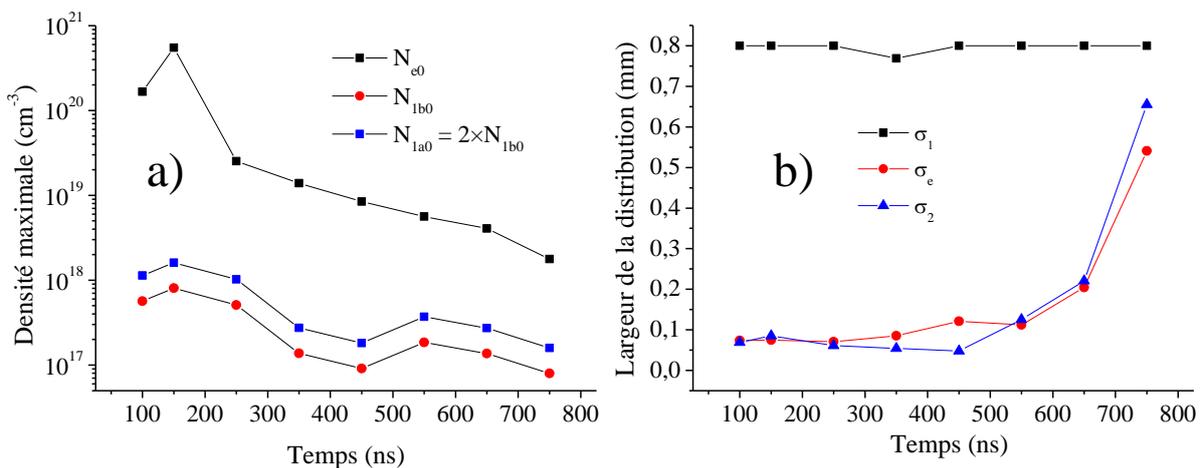


Figure VII.14 : Evolution en fonction du temps des paramètres ajustés par le modèle : a) densités des espèces et b) largeurs des distributions spatiales.

Remarquons d'emblée que les simulations effectuées rendent compte de manière assez satisfaisante des comportements attendus. Toutefois, l'accord est loin d'être parfait.

Les valeurs de la densité électronique prédites par cette simulation sont de l'ordre de grandeur de celles déterminées à partir de l'estimation Stark sur H_{α} . En regardant l'évolution de la

largeur de la distribution spatiale des électrons en fonctions de temps, nous remarquons que sa valeur est relativement constante et se situe autour de 100 μm entre 100 et 550 ns. Ceci est en accord avec les résultats des observations par ombroscopie qui seront présentés dans la seconde partie de ce chapitre. A partir de 550 ns, la largeur augmente pour atteindre 700 μm . Ceci peut être expliqué par la forte diminution de pression du plasma dans la bulle de gaz qui se forme dans le milieu (voir figure VII.21 plus loin). Une évolution similaire de la largeur de la distribution spatiale du niveau supérieur $^2\text{S}_{1/2}$ de l'Al a été observée. Ceci tend à montrer que l'excitation de ce niveau se produit essentiellement par collisions électroniques. D'autre part, les densités des niveaux inférieurs $^2\text{P}_{1/2}$ et $^2\text{P}_{3/2}$ ont une valeur relativement importante à 100 ns (de l'ordre de $\sim 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ pour le niveau $^2\text{P}_{3/2}$) qui diminue d'environ un ordre de grandeur à 750 ns ($\sim 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ pour ce même niveau). Ceci est également dû à la variation de pression (voir figure VII.21). En revanche, les valeurs de la largeur de distribution spatiale des niveaux inférieurs restent quasiment constantes en fonction du temps et les valeurs prédites, situées autour de 800 μm , semblent être surévaluées par rapport au diamètre du plasma que nous estimons à $\sim 200 \mu\text{m}$ sur les images obtenues par ombroscopie (voir paragraphe suivant). A priori une distribution spatiale gaussienne, centrée en $x = 0$, des niveaux inférieurs de l'Al n'est pas une bonne représentation.

Nous avons alors introduit un paramètre additionnel dans notre modèle de façon à prendre en compte le décalage de la distribution gaussienne par rapport à l'axe de la décharge pour les niveaux inférieurs de la transition. Les résultats des ajustements réalisés avec ce paramètre supplémentaire ne donnent pas de résultats satisfaisants.

Malgré l'impossibilité de reproduire parfaitement les spectres expérimentaux par notre modèle, les valeurs des densités d'espèces semblent être réalistes par rapport à celles estimées par d'autres techniques. Le second résultat important obtenu à l'aide de ce modèle résulte de ce que le niveau supérieur de la transition suit une distribution équivalente à celle des électrons, et que nous pouvons donc émettre l'hypothèse que ce niveau est essentiellement peuplé par collisions électroniques comme Sakka *et al.* l'ont également supposé [Sak2002].

Du point de vue pratique, vu que les conditions d'un équilibre thermodynamique local (ETL) sont vérifiées, il serait utile de tester un modèle basé sur l'ETL. Une étude de ce genre a été réalisée par Bonifaci *et al.* sur l'autoabsorption observée sur les raies d'Al pendant le « self-healing » d'une couche de polypropylène métallisée [Tor2005].

VII.5 – Diagnostic par ombroscopie

Afin d'étudier l'évolution de la lumière émise par le plasma au cours du temps, il est indispensable de réaliser une étude photographique résolue en temps. L'ombroscopie, couplée avec un détecteur iCCD, est une technique qui nous permet d'observer le claquage de la décharge dans le liquide et l'onde de choc associée avec une résolution temporelle de l'ordre de la nanoseconde. Dans cette partie, nous traitons deux cas : i) faible tension de claquage, et donc faible gap [5 kV, 50 μm] et ii) haute tension de claquage, et donc grand gap [15 kV, 150 μm]. Une spécificité du dispositif expérimental est qu'à partir d'une tension supérieure à 10 kV, le générateur délivre une double impulsion de haute tension séparée de ~ 200 ns. Ceci génère à la première impulsion un claquage direct dans le liquide et à la seconde impulsion un claquage dans la bulle de gaz formée par la première décharge.

A faible tension (< 10 kV), une seule impulsion haute tension est délivrée et donc un claquage unique est généré dans le liquide.

VII.5.1 – Initiation et propagation

Figure VII.15, nous présentons un exemple typique de caractéristiques électriques lors de claquages à 5 kV et à 15 kV.

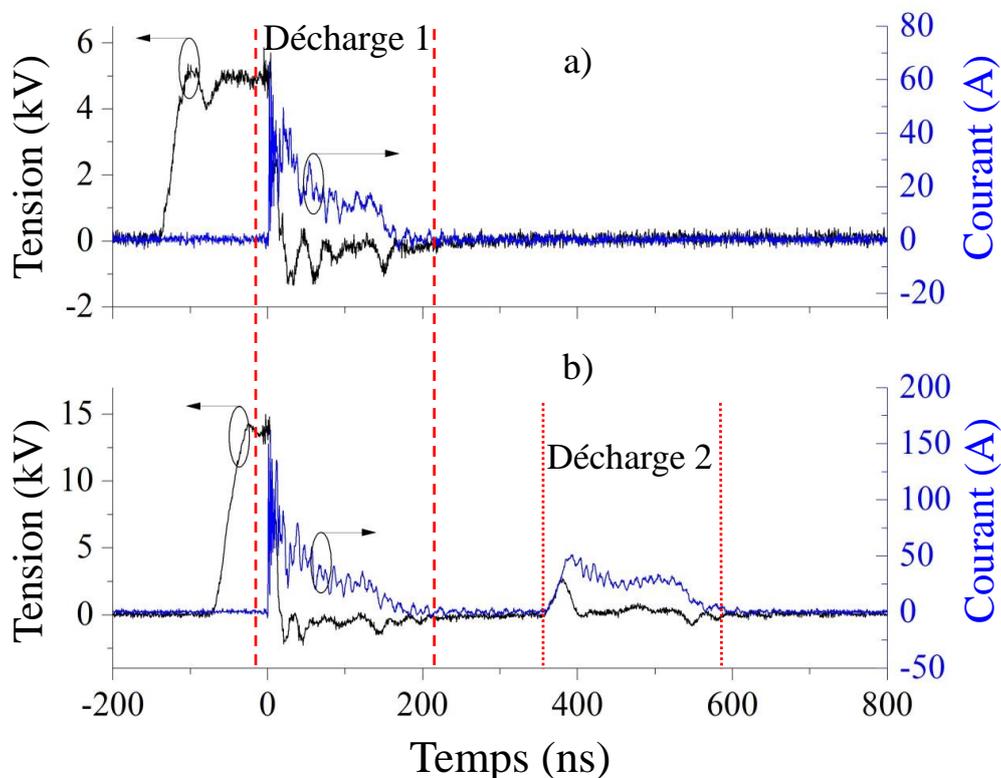


Figure VII.15 : Caractéristiques électriques, tension et courant, d'une décharge a) à 5 kV et b) à 15 kV en configuration Pt (pointe) - Cu (plan).

Comme cela a été vu, nous rappelons que la durée de passage du courant est ~ 200 ns pour toute tension entre 1 et 15 kV, mais le milieu continu à rayonner pendant une durée relativement longue (~ 1000 ns à 15 kV et ~ 300 ns à 5 kV comme on le verra juste après). En prenant l'instant du claquage comme référence temporelle et connaissant le décalage induit par le logiciel de l'iCCD, nous pouvons alors classer les images en fonction du temps avec une résolution d'une nanoseconde, sachant que les images sont intégrées sur 2 ns. Tout d'abord, nous présentons figure VII.16 les résultats obtenus pour des claquages à [5 kV ; 50 μm].

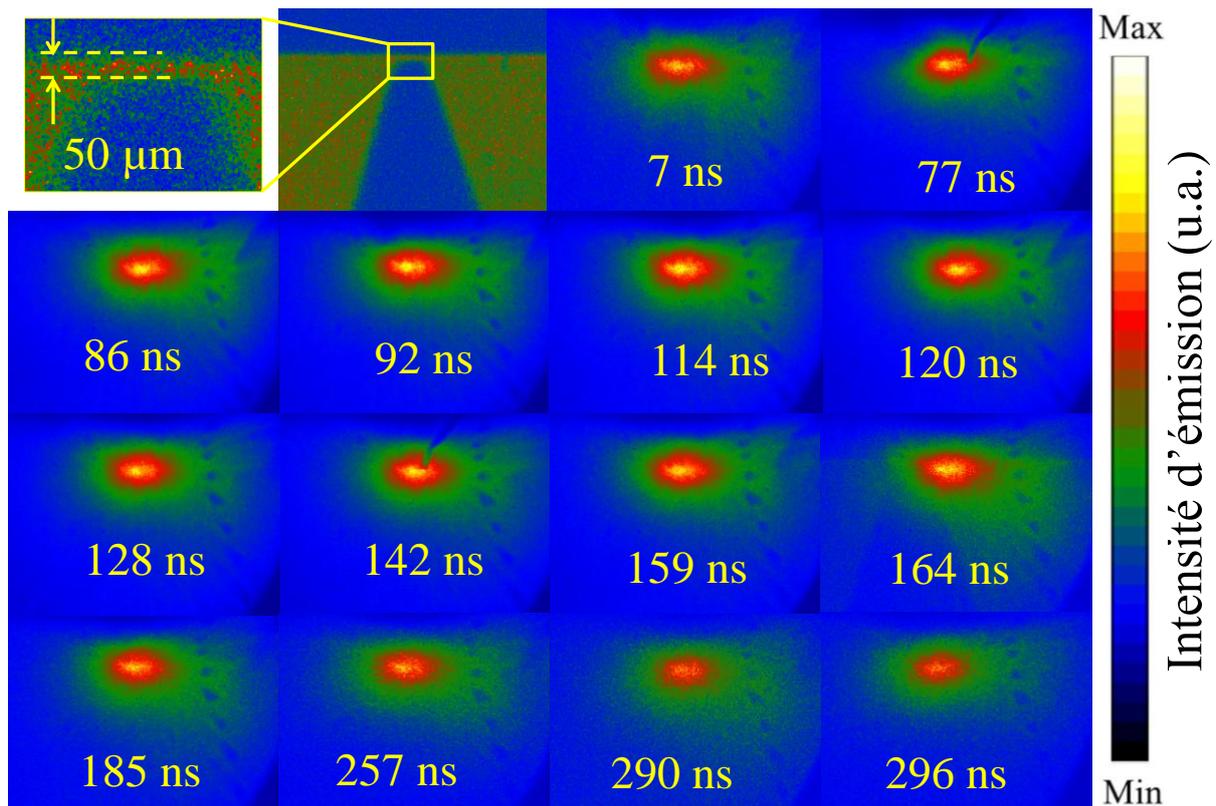


Figure VII.16 : Evolution du plasma d'une décharge en polarité positive à [5 kV ; 50 μm] en fonction du temps.

Le rayonnement émis par le plasma a une forme ellipsoïdale qui évolue peu en fonction du temps. La spécificité de cette décharge (et de toutes les décharges à faible distance interélectrodes, *i.e.* < 100 μm) est que le streamer rejoint les deux électrodes en un temps très bref. Si nous prenons une vitesse moyenne de propagation de streamer de 6×10^{10} $\mu\text{m s}^{-1}$ (comme c'est le cas d'un streamer dans l'eau [Sch2008]), alors le temps nécessaire au streamer pour parcourir 50 μm est de 833 ps. Ce temps est bien inférieur à la résolution temporelle de l'iCCD (son temps d'ouverture minimal est de 2 ns). La décharge forme alors une « boule de plasma » entre les électrodes. L'intensité maximale d'émission est toujours localisée au centre de la boule et devient négligeable après ~ 300 ns. Dans ce cas, à 5 kV et 50

μm , le courant traversant l'espace interélectrodes n'est non nul que pour une durée de ~ 200 ns. Nous pouvons donc identifier une durée de 100 ns pendant laquelle le plasma continue à rayonner.

Pour une distance interélectrodes de $150 \mu\text{m}$, le temps nécessaire au streamer pour parcourir l'espace interélectrodes est de 2,5 ns. Dans ce cas, lors d'un claquage à 15 kV, une phase d'initiation du plasma est effectivement observée (figure VII.17).

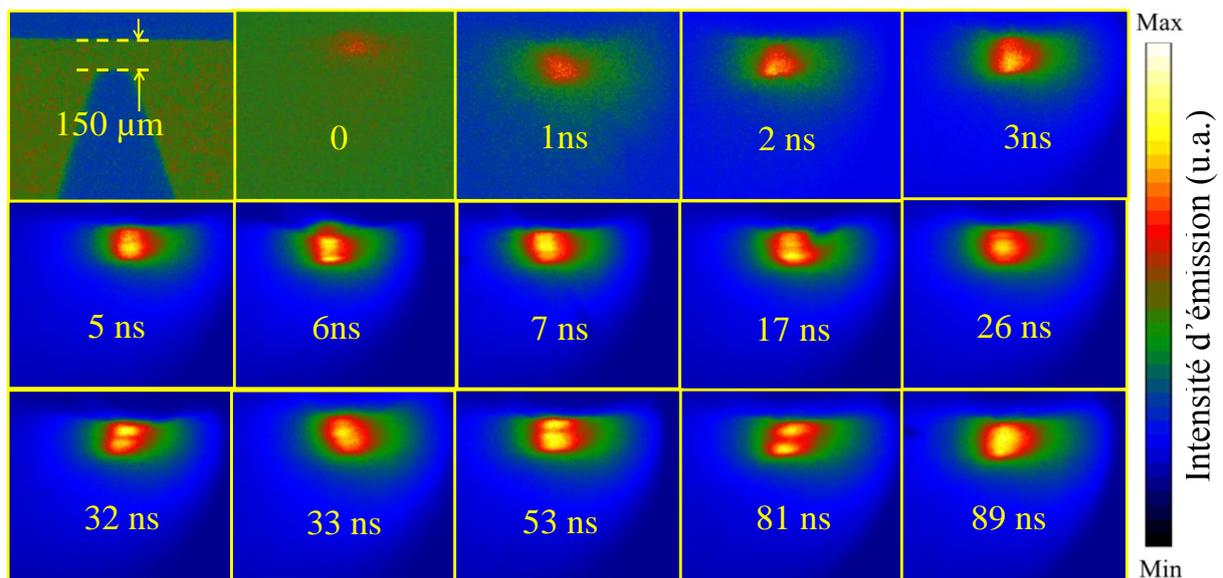


Figure VII.17 : Evolution du plasma d'une décharge en polarité positive à [15 kV ; $150 \mu\text{m}$] en fonction du temps.

À 1, 2, 3 et 5 ns, nous pouvons observer que le plasma a une intensité maximale au niveau de la pointe et que le streamer se propage de l'électrode pointe (anode) vers l'électrode plane (cathode). À 6 et 7 ns, la zone intense d'émission du plasma prend une forme rectangulaire laissant supposer que la géométrie du plasma est alors cylindrique. La forme géométrique change ensuite au cours du temps en passant par un ellipsoïde (26 et 33 ns). L'intensité d'émission du plasma reste assez importante et nous ne pouvons pas observer la transition entre le premier et le second claquage. Toutefois, si l'on compare la durée pendant laquelle le plasma reste lumineux par rapport à la durée du passage de courant dans le gap (~ 200 ns), celle-ci est bien supérieure aux 200 ns correspondant au temps séparant les deux impulsions. Cela permet d'expliquer le fait que l'on ne puisse pas observer l'extinction de la première décharge, la seconde décharge s'amorçant avant.

Une autre remarque concernant la distribution de l'intensité émise par la décharge est qu'à certains instants, des maxima et des minima localisés apparaissent dans l'espace interélectrodes. On les observe notamment sur les images à 17, 32, 53 et 81 ns. L'origine de ses minima (maxima) peut être attribuée à des zones de charges d'espace. Cette dernière

remarque est appuyée par les images obtenues en ajoutant devant l'iCCD un filtre (à 656 nm) permettant d'observer la distribution spatiale de l'émission due à la recombinaison électron-ion et non de l'émission de la raie H_α (figure VII.18). En effet, comme nous l'avons montré précédemment, à des temps très courts, le spectre d'émission de la décharge est dominé par le fond continu et non par les raies atomiques. L'utilisation d'un filtre à 656 nm revient donc à observer le comportement des électrons, qu'il soit lié à la recombinaison électron-ion ou au Bremsstrahlung. Plusieurs zones d'intensités maximales apparaissent, permettant ainsi de localiser, à un instant donné, la distribution des espèces chargées.

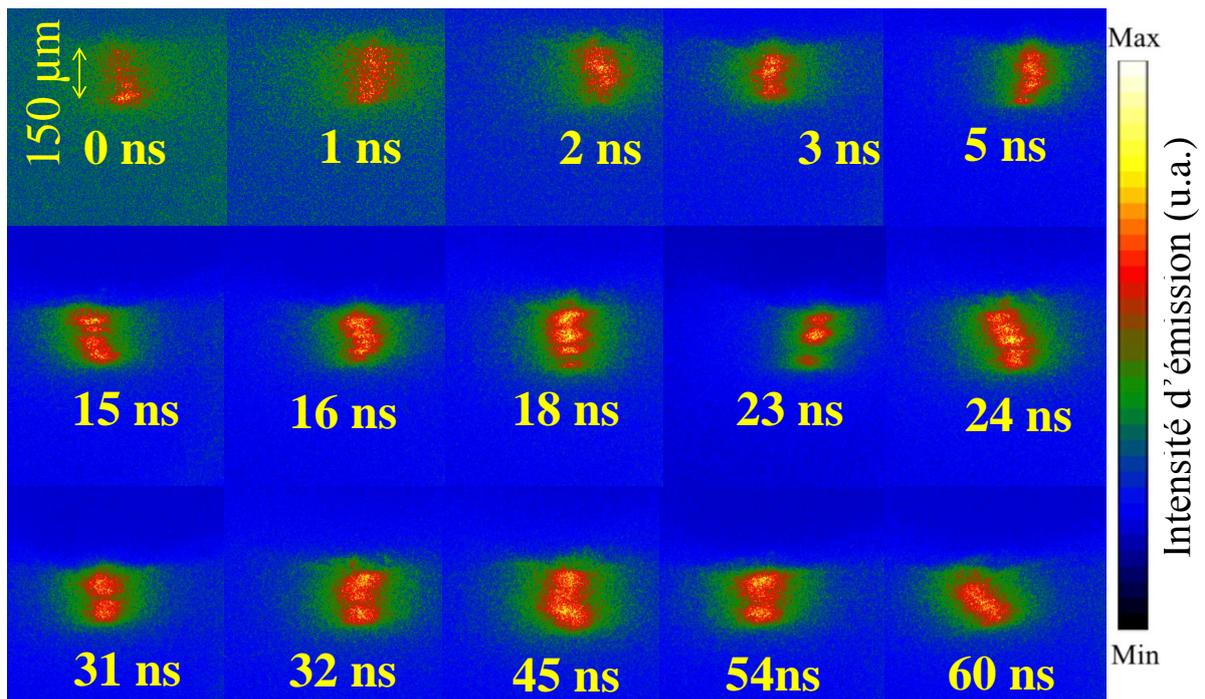


Figure VII.18 : Evolution de l'intensité à 656 nm (H_α) d'une décharge en polarité positive [15 kV ; 150 μm] en fonction du temps.

VII.5.2 – Onde de choc

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés à l'étude de la propagation de l'onde de choc qui apparaît après le claquage du liquide. Cette étude a été réalisée pour les claquages à 5 kV et à 15 kV.

Figure VII.19, nous présentons une série d'images montrant l'évolution de l'onde de choc après claquage dans les conditions 5 kV - 50 μm .

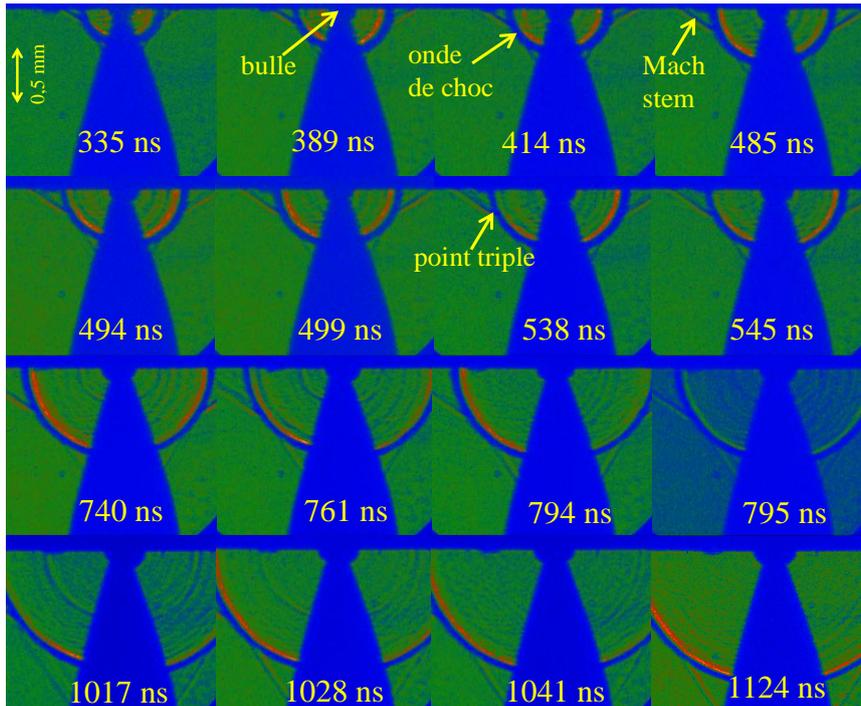


Figure VII.19 : Evolution de l'onde de choc émise lors d'une décharge en polarité positive à [5 kV ; 50 μ m] en fonction du temps.

La réflexion de l'onde de choc sur une surface forme ce que l'on appelle en anglais un « Mach stem » [Yan1996]. Le point triple est bien visible sur la figure VII.20 a. Ce point correspond à l'intersection de trois régions différentes : 1) celle se situant avant le front de l'onde de choc incidente, 2) celle se trouvant après et 3) celle localisée entre le front de l'onde incidente et le front de l'onde réfléchi sur la surface de l'obstacle. Sur la même figure, nous identifions le centre de deux cercles se trouvant en dessous de l'électrode plane. En fait, le centre devrait se trouver à la surface de l'électrode mais il apparaît décalé en hauteur d'environ 50 μ m.

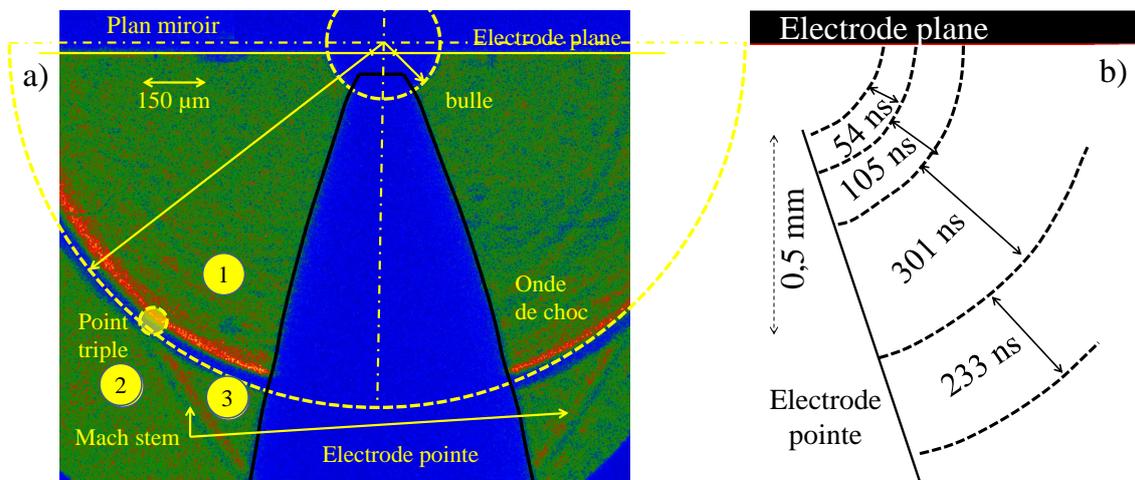


Figure VII.20 : a) Image détaillée montrant la bulle, l'onde de choc, le Mach et le point triple et b) convolution de fronts de l'onde de choc à des différents instants.

En suivant le déplacement de l'onde de choc en fonction du temps, nous calculons sa vitesse de propagation qui vaut $1190 \pm 50 \text{ m s}^{-1}$ (figure VII.20 b). Cette vitesse est sensiblement constante. Par interpolation nous déterminons que l'origine de l'onde de choc se situe au même instant que le claquage. D'autre part, connaissant les propriétés thermodynamiques de l'heptane ([Mur1985]) (voir chapitre III), nous pouvons déduire alors de la fonction suivante :

$$C[\text{m s}^{-1}] = 1132.60499 \left(\frac{P + 532.10684}{P_0 + 532.10684} \right)^{\frac{1}{2.94956}}$$

la pression dans le liquide qui est d'environ 84 bar.

Cette valeur est en bon accord avec les résultats obtenus en modélisant la dynamique de la bulle (chapitre III). Sur les images, nous pouvons identifier et suivre la croissance de la bulle après décharge et nous estimons une vitesse de déplacement de l'interface liquide-gaz à $105 \pm 15 \text{ m s}^{-1}$ qui reste quasiment constante après $\sim 500 \text{ ns}$.

VII.5.3 – Discussion

Sachant que le rayon de la bulle est de l'ordre de $140 \text{ }\mu\text{m}$ après 250 ns du claquage, la vitesse moyenne de croissance sur cet intervalle est alors de 560 m s^{-1} . A priori, la bulle croit avec une vitesse proche de celle du son dans l'heptane à l'instant du claquage et décroît rapidement pour atteindre environ 100 m s^{-1} à la fin du plasma.

Dans le chapitre III, nous avons étudié la dynamique de la bulle en utilisant le modèle de Gilmore. Nous faisons appel à ce modèle ici pour décrire la première phase d'expansion de la bulle afin d'étudier la transition plasma-bulle. En effet, l'un des paramètres d'entrée du modèle est le rayon de la bulle à $t = 0$. Dans cet exemple, pour reproduire la vitesse et la taille de la bulle observées après la décharge, le rayon initial a été fixé à $100 \text{ }\mu\text{m}$. Les résultats sont présentés figure VII.21 où nous observons que les valeurs expérimentales se superposent aux courbes de l'évolution prédite par le modèle. Cette valeur, $R(t=0) = 100 \text{ }\mu\text{m}$, n'a pas de sens physique mais indique simplement que la bulle croît rapidement juste après le claquage avec une vitesse qui décroît fortement dans les premiers instants.

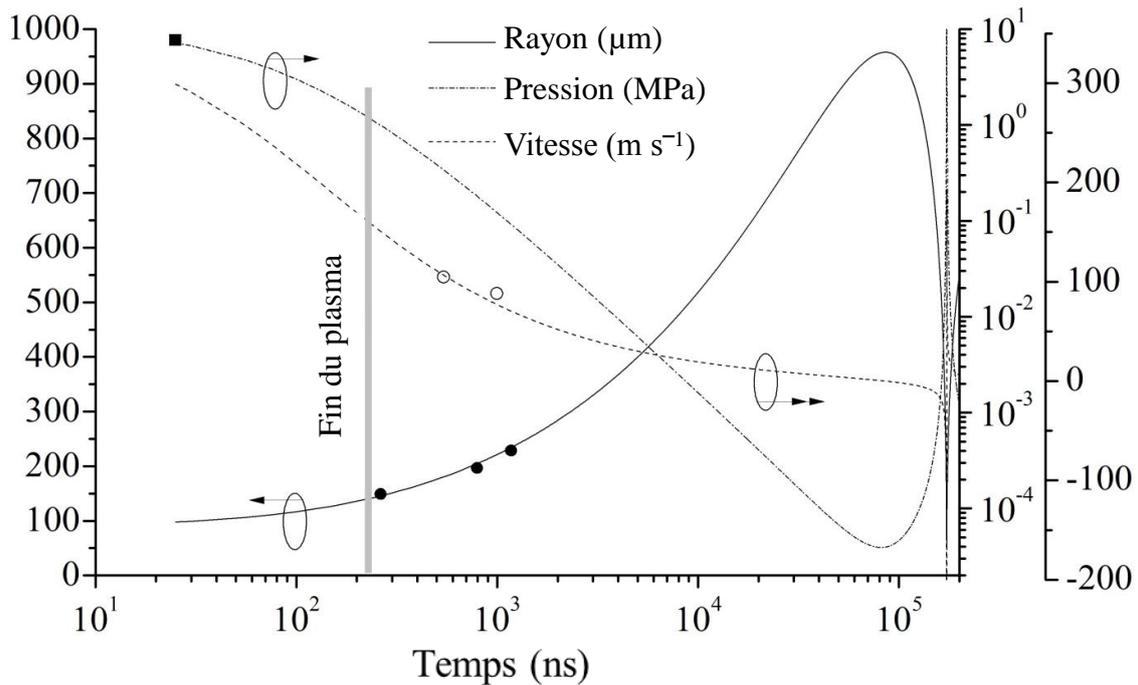


Figure VII.21 : Evolution du rayon de la bulle, de la pression et de vitesse de l'interface liquide-gaz prédite par le modèle de Gilmore.

Il est probable que, pendant la décharge (qui dure au moins 200 ns) le plasma et la bulle ne constituent qu'un seul et même objet. Toutefois, il n'y a pas possibilité d'observer la transition plasma-bulle avec le dispositif utilisé.

Comme cela a été mentionné avant, les décharges à 15 kV sont caractérisées par une double impulsion. La première impulsion crée le plasma que nous avons étudié jusqu'à présent et la deuxième crée une décharge dans la bulle de gaz existant dans le gap (créée par la première décharge). La seconde décharge elle-même n'a pas un comportement particulier en intensité et en taille si ce n'est qu'il n'y a pas d'émission d'onde de choc. En revanche, la phase de post-décharge montre que le plasma n'occupe pas tout le volume de la bulle et qu'il est attaché à l'interface liquide-bulle (figure VII.22, 792, 809 et 810 ns). Ce résultat peut être un cas équivalent à ce qui a été étudié par Babaeva *et al.* sur la propagation d'un streamer dans un liquide en présence d'une bulle [Bab2009]. Ils ont démontré que le streamer se propage à l'interface liquide-gaz quand la différence de permittivité diélectrique entre le gaz et le liquide est grande.

L'intensité du plasma dans la phase de post-décharge dépend de la taille de la bulle. Toutefois, la taille de la bulle est liée à la pression du gaz dans la bulle. Figure VII.22, nous pouvons deviner une post-décharge plus ou moins intense suivant la taille de la bulle.

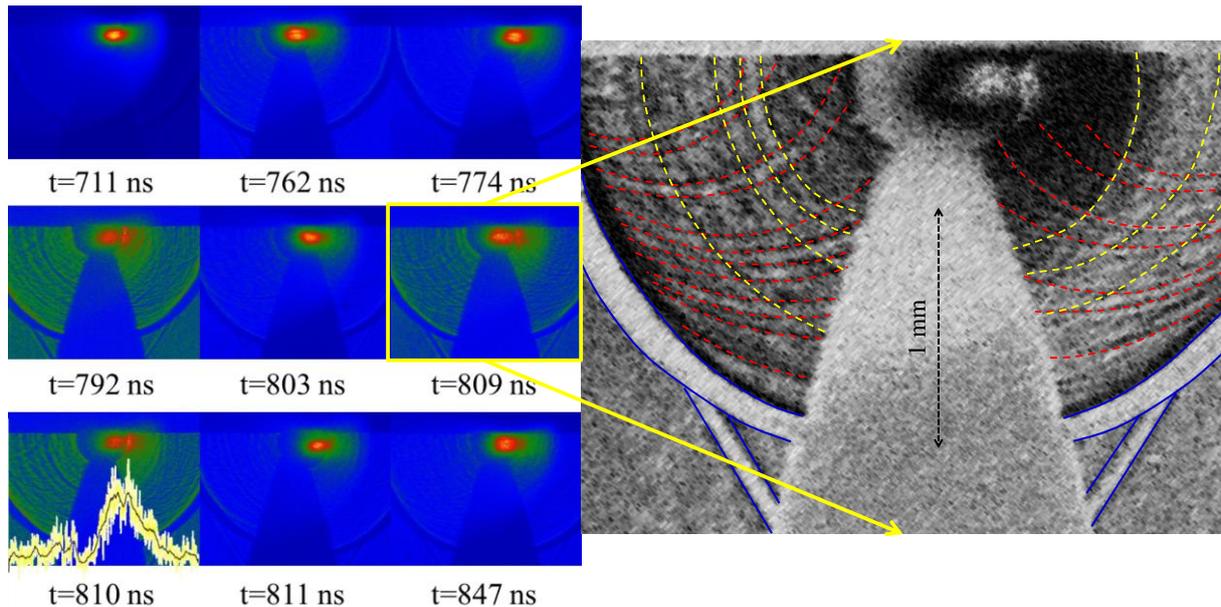


Figure VII.22 : Evolution du second plasma [15 kV ; 150 μm] en fonction du temps et zoom montrant les interférences dans la zone entre la bulle et l'onde de choc.

La réflexion de l'onde de choc sur les électrodes (pointe et plane) conduit à la propagation des ondes dans la région limitée par l'onde de choc et les électrodes. Figure VII.22, nous pouvons identifier des franges d'interférences équivalentes à celles obtenues à la surface de l'eau, par exemple.

VII.6 – Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté quelques résultats préliminaires sur la caractérisation des micro-décharges dans l'heptane par spectroscopie d'émission optique et par ombroscopie résolues en temps.

A travers les paragraphes de ce chapitre, nous avons vu les difficultés liées au diagnostic et à l'exploitation des résultats, notamment en OES. La technologie, en termes de résolution spatiale et temporelle, atteint ses limites pour nous permettre d'observer avec plus de détails ce genre de décharges. Malgré cette difficulté, les analyses statistiques moyennes ont pu révéler une tendance que nous avons présentée, nous apportant un certain nombre d'informations concernant ces décharges dont la physique est assez mal appréhendée.

Nous avons vu que les décharges sont dynamiques sur une échelle de 1000 ns où la densité et la température des espèces évoluent dans le temps. Les spectres d'émission ont montré une dominance du rayonnement continu au début de la décharge (pendant les premières 200 ns) qui diminue ensuite pour laisser apparaître un rayonnement discret composé de raies d'émission atomiques et moléculaires jusqu'à la fin de la décharge.

Nous avons étudié les élargissements de la raie H_α pour estimer la densité électronique. Elle a une valeur de $\sim 4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ sur 200 ns puis diminue linéairement d'un ordre de grandeur à 400 ns ($\sim 4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) et reste finalement constante jusqu'à son extinction à ~ 1000 ns.

L'émission des raies d'aluminium a montré une forte auto-absorption. En modélisant ce phénomène sur les raies à 394,4 et 396,1 nm de l'aluminium, nous avons déterminé une distribution spatiale des électrons, des atomes d'Al dans le niveau inférieur et dans le niveau supérieur. Nous avons pu démontrer aussi que le niveau supérieur est peuplé par collision électronique.

Dans une deuxième partie, nous avons diagnostiqué le plasma par ombroscopie. Deux cas ont été présentés : faible et haute tensions. Nous avons vu qu'à faible tension, le plasma a une forme ellipsoïdale de l'initiation jusqu'à l'extinction. En revanche, à 15 kV, le plasma s'initie à partir de l'électrode pointe (anode) et se propage vers l'électrode plane (cathode) avec une vitesse de $\sim 6 \times 10^{10} \text{ } \mu\text{m s}^{-1}$. Dans ce cas (15 kV), nous avons pu observer une distribution spatiale de l'émission du plasma en des zones intenses qui constituent une image locale des recombinaisons électron-ion.

En se basant sur l'ombroscopie, nous avons pu valider les ordres de grandeurs de certaines quantités comme la pression (quelques dizaines de bar) et vérifier que la propagation de l'interface gaz-liquide est subsonique.

VII.7 – Références

- [Bab2009] Babaeva N Yu and Kushner M J 2009 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 132003.
- [Bar1996] Barmann P, Kroll S and Sunesson A 1996 Spectroscopic measurements of streamer filaments in electric breakdown in a dielectric liquid *J. Phys. D: Appl. Phys.* **29** 1188 – 1196.
- [Bon2006] Bonifaci N, Denat A and Frayssines P 2006 Application de la spectroscopie d'émission à l'étude des décharges électriques dans les liquides *Journal of Electrostatics* **64** 445-449.
- [Des2004] Descoedres A, Hollenstein Ch, Demellayer R and Walder G 2004 Optical emission spectroscopy of electrical discharge machining plasma *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37** 875 – 882.
- [Des2006] Descoedres A 2006 Thèse N° **3542** “Characterization of electrical discharge machining plasmas”, *Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse*.
- [Fli2003] Flih S, Oks E and Vitel Y 2003 Comparison of the Stark widths and shifts of the H-alpha line measured in a flash tube plasma with theoretical results *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **36** (2) 283 – 296.
- [Gia2010] Giacomo A, Gaudio R, Dell'Aglio M and Santagata A 2010 The role of continuum radiation in laser induced plasma spectroscopy *Spectrochimica Acta Part B* **65** 385 – 394.
- [Gig1996] Gigosos M and Cardenoso V 1996 New plasma diagnosis tables of hydrogen Stark broadening including ion dynamics *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **29** (20) 4795 – 4838.
- [Gig2003] Gigosos M, Gonzalez M, Cardenoso V 2003 Computer simulated Balmer-alpha, -beta and -gamma Stark line profiles for non-equilibrium plasmas diagnostics *Spectrochimica Acta Part B* **58** 1489 – 1504.
- [Gri1964] Griem H 1964 *Plasma spectroscopy*.
- [Gri1997] Griem H 1997 *Principles of Plasma Spectroscopy*. Cambridge Monographs on Plasma Physics. Cambridge University Press, ISBN 9780521619417.
- [Gri2005] Griem H, Halenka J and Olchawa W 2005 Comparison of hydrogen Balmer-alpha Stark profiles measured at high electron densities with theoretical results *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **38** 975 – 1000.
- [Gri2010] Gristoforetti G, Giacomo A, Dell'Aglio M, Legnaioli S, Tognomi E, Palleschi V and Omenetto N 2010 Local thermodynamic equilibrium in laser-induced Breakdown Spectroscopy: Beyond the McWhirter criterion *Spectrochimica Acta Part B* **65** 86 – 95.

- [Her1998] Hermann J, Boulmer-Leborgne C and Hong D 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 691.
- [Kem1995] Kemsley E and Belton P 1995 *Spectrochim. Acta, Part A* **51** 371.
- [Kon1999] Konjevic N 1999 Plasma broadening and shifting of non-hydrogenic spectral lines: present status and applications *Physics Reports* **316** 339-401
- [Meu1994] Meulenbroeks R, van der Heijden P, M van de Sanden and Schram D 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 2775.
- [Mur1985] Muringer M J P, Trappeniers N J and Biswas S N 1985 *Phys. Chem. Liq.* **14** 273.
- [Phy1988] Phyllips H, Lancaster H, Denton M, Rozsa K and Apai P 1988 *Appl. Spectrosc* **42** 572.
- [Sak2000] Sakka T, Iwanaga S and Ogata Y 2000 Laser ablation at solid-liquid interfaces: An approach from optical emission spectroscopy *J. Chem. Phys.* **112** (19) 8645 – 8653.
- [Sak2002] Sakka T, Nakajima T and Ogata Y 2002 Spatial population distribution of laser ablation species determined by self-reversed emission line profile *J. Appl. Phys.* **92** (5) 2296 – 2303.
- [Sch2008] Schoenbach K, Kolb J, Xiao S, Katsuki S, Minamitani Y and Joshi R 2008 *Plasma Sources Sci. Technol.* **17** 024010.
- [Sor2000] Sorge S, Wierling A, Ropke G, Theobald W, Sauerbrey R and Wilhein T 2000 *J. Phys. B* **33** 2983.
- [Spe] <http://www.specair-radiation.net/>
- [Tor2005] Tortai J.H, Bonifaci N and Denat A 2005 Diagnostic of the self-healing of metallized polypropylene film by modeling of the broadening emission lines of aluminum emitted by plasma discharge *J. Appl. Phys.* **97** 053304.
- [Yaa1979] Yaakobi B, Steel D, Thorsos E, Hauer A, Perry B, Skupsky S, Geiger J, Lee C, Letzring S, Rizzo J, Mukaiyama T, Lazarus E, Halpern G, Deckman H, Delettretz J, Soures J and McCrory R 1979 *Phys. Rev.A* **19** 1247.
- [Yan1996] Yang J, Sasoh A and Takayama K 1996 *Shock Waves* **6** 267–273.

Conclusion générale et Perspectives

Conclusion générale

Les décharges dans les liquides constituent un sujet de recherche qui offre de nouvelles perspectives, que ce soit pour la synthèse de nanoparticules, pour les applications médicales ou pour la stérilisation des eaux usées. L'étude de ce genre de milieux nécessite toutefois des technologies de pointe offrant des résolutions spatiales et temporelles très élevées.

Dans ce manuscrit, nous avons fait état de nos travaux sur les décharges électriques formées entre une électrode pointe et une électrode plane immergées dans l'heptane. L'une des conditions spécifiques retenue dès l'origine pour mener ces études est le choix d'une distance interélectrodes micrométrique. Typiquement, nous avons travaillé avec des gaps compris entre 10 et 150 μm qui correspondent à des tensions de claquage comprises entre 1 et 15 kV typiquement. Nous sommes parvenus à un certain nombre de conclusions que nous présentons ici.

En ce qui concerne l'interaction de la décharge avec la surface, les résultats suivants ont été établis :

1. La taille de l'impact créé sur l'électrode après la décharge est totalement déterminée par la quantité de charges délivrée par le générateur et non par la quantité d'énergie déposée.
2. Dans nos conditions expérimentales, haute tension et faible courant, les impacts sont caractérisés par un taux d'éjection de la matière négligeable. La surface est alors simplement modifiée par le plasma.
3. Les impacts obtenus sur des matériaux en couche mince ou sur des matériaux nanostructurés, montrent que les propriétés thermiques et structurales jouent un rôle essentiel sur le comportement de l'impact.
4. La morphologie de l'impact obtenue après un cycle chauffage-refroidissement par le plasma peut être modélisée. Deux phénomènes principaux dominent dans des proportions relatives qui dépendent de la taille de l'impact : l'effet Thomson-Marangoni et l'effet dû à la pression. Pour des impacts de petite taille ($r < 5 \mu\text{m}$), les deux phénomènes interviennent d'une façon comparable. Pour des impacts de taille moyenne ($5 < r < 10 \mu\text{m}$), l'effet Marangoni devient négligeable devant l'effet de la pression. Pour des impacts de grande taille ($r > 10 \mu\text{m}$), la pression peut alors s'exercer sur la surface d'une manière asymétrique, ce qui permet d'expliquer la géométrie spécifique de certains impacts formés avec des tensions supérieures à 10–12 kV.

En ce qui concerne la synthèse de nanomatériaux :

1. Les décharges dans l'heptane entre deux électrodes en platine ont montré la possibilité de synthétiser des nanoparticules de platine ($\varnothing \sim 5$ nm) insérées dans une matrice de carbone hydrogéné présentant un ordre à courte distance.
2. Nous avons démontré la possibilité d'assembler les particules en fils de dimension macroscopique sous l'action d'un champ électrique. Les fils contiennent essentiellement du carbone et sont électriquement isolants.

En ce qui concerne la dynamique du plasma :

1. L'ombroscopie a permis d'étudier la dynamique du plasma entre 0 et 1 μ s. En effet, à de faibles distances interélectrodes (< 70 μ m), la décharge se crée et forme une boule de plasma entre les électrodes. Pour une distance interélectrodes plus importante (> 120 μ m), il a été possible de visualiser l'initiation du plasma à partir de l'électrode pointe (anode) et son développement vers l'électrode plane (cathode) avec une vitesse de quelques dizaines de kilomètres par seconde. Au cours du temps, la forme de la décharge évolue et présente des maxima locaux d'émission. Nous avons associé ces phénomènes aux développements de charges d'espaces et aux mécanismes électroniques. Enfin, nous avons montré qu'en double impulsion, l'émission d'un second plasma créé dans la post-décharge d'un premier plasma est contrôlable en fonction de la dynamique de la bulle de gaz.
2. A partir de ~ 500 ns, l'intensité du plasma diminue et une bulle de gaz se forme alors dans la zone interélectrodes. La dynamique de la bulle a été étudiée par imagerie rapide et nous avons mis en évidence des séries d'oscillations de type expansion-implosion de la bulle avant qu'elle se propage librement dans le liquide. La dynamique de la bulle a été décrite par le modèle de Gilmore, ce qui nous a permis d'accéder à la vitesse de l'interface et à la pression initiale.
3. Nous avons proposé une nouvelle méthode pour estimer la pression du plasma. La technique est basée sur la réponse d'une 'bulle test' qui se trouve dans le champ acoustique lorsque une nouvelle décharge est déclenchée. Grâce au modèle de Shima et Tomita, il a été possible de discriminer les différents jeux de conditions initiales donnant avec le modèle de Gilmore des solutions quasi-identiques au-delà de la microseconde.
4. La spectroscopie d'émission optique a montré une spécificité de comportement des plasmas en phase liquide. Dans les premiers instants (200 ns), le rayonnement continu domine tout le spectre qui est dû à la recombinaison électron-ion. Après 200 ns, les raies

d'émission commencent à émerger du fond continu avec une largeur spectrale très importante. La largeur de la raie H_α de l'hydrogène nous a permis d'estimer la densité électronique n_e qui est de l'ordre de 10^{19} cm^{-3} . Certaines raies métalliques sont fortement auto-absorbées. La modélisation de leur profil spectral fournit le même ordre de grandeur de densité électronique que celui issu de la raie H_α . Elle prédit une densité des atomes absorbants de deux ordres de grandeur plus faible que n_e (soit $\sim 10^{17} \text{ m}^{-3}$)

On peut à présent dresser un bilan d'énergie détaillé grâce à ce travail. Tout d'abord, nous représentons dans l'espace des phases, la dynamique d'une bulle obtenue lors d'une décharge dans l'heptane (fig. 1), et nous la comparons avec celle obtenue par Qotba¹ pour une décharge dans le pentane.

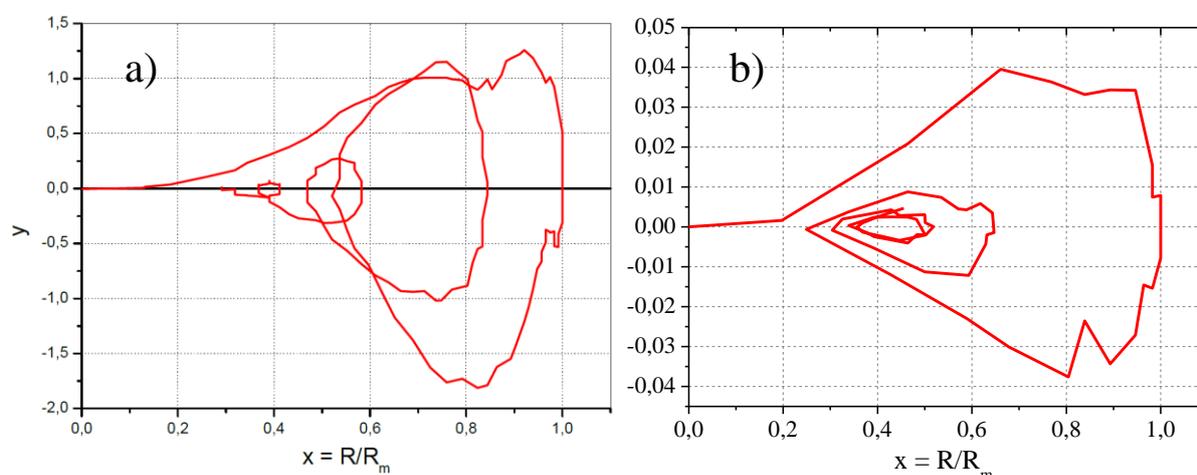


Figure 1 : Espace de phase (y, x) . $y = 3x^3(dx/dt)$. x est le rayon de la bulle normalisé par rapport à son maximum R_m . a) Résultat de Qotba¹ et b) résultat obtenu dans cette thèse.

Chez Qotba, un cycle limite n'existe pas en raison d'effets dissipatifs dans le milieu dus essentiellement à la viscosité et à la tension de surface du pentane. En revanche, dans notre situation, nous pouvons définir un rayon d'équilibre qui est, dans cet exemple, situé aux alentours de 40 % du rayon maximal atteint par la bulle.

Nous utilisons les mêmes expressions que celles données par Qotba¹ pour effectuer un bilan d'énergie qui intègre les effets de l'onde de choc, de la bulle, des impacts et du plasma sachant que l'énergie totale injectée, dans cet exemple précis, est de 6,74 mJ.

¹ [Qot2005] Qotba R 2005 Thèse « Etude expérimentale des phénomènes induits dans un liquide par une injection fortement localisée d'énergie » LEMD-France.

1. L'énergie associée à l'onde de choc est estimée par $1,75 \mu\text{J}$ pour une bulle de rayon initiale $100 \mu\text{m}$ et une pression maximale de 80 bar.
2. L'énergie associée à la bulle est alors obtenue en estimant son énergie potentielle lorsqu'elle atteint son rayon maximal, soit $1000 \mu\text{m}$. On obtient $0,42 \text{ mJ}$.
3. L'énergie associée aux impacts créés sur l'anode et sur la cathode est estimée, en utilisant le modèle développé au chapitre V, à $2 \times 20 \mu\text{J}$.
4. L'énergie dissipée par la décharge est alors déduite en retranchant l'énergie correspondant à chaque phénomène et nous retrouvons alors $6,28 \text{ mJ}$.

En pourcentage et de façon approximative, l'énergie est partagée de la façon suivante :

$0,026 \%$ pour l'onde de choc, $0,6\%$ pour les impacts, $6,2\%$ pour la bulle et 93% pour le plasma.

Comme on peut le remarquer, la plupart de l'énergie (93%) est dissipée par le plasma. Ceci peut donner des pistes de réflexion quant aux orientations souhaitables pour l'usage d'un tel procédé. Former des nanoparticules à partir des électrodes est certainement peu efficace, tandis que les créer par transformation du liquide est au contraire, particulièrement intéressant. Il s'avère tout de même que la synthèse de nanoparticules à partir des électrodes permet de produire de grande quantité de matière en peu de temps, mais au prix d'une dépense énergétique importante. De même, faire du micro-EDM nécessiterait de modifier le bilan énergétique en faveur des processus aux électrodes. Ceci pourrait être réalisé en jouant par exemple sur le choix du liquide. L'usage d'une anode en tungstène favorise également l'usure de matériaux moins réfractaires à la cathode. Enfin, l'effort principal devra porter sur la maîtrise du courant au cours du temps. L'électrotechnique du procédé est un aspect clé qu'il faudra optimiser à l'avenir en fonction de l'application visée.

Tout ce que nous avons vu indique que les plasmas en phase liquide sont des milieux passionnants par la richesse des phénomènes physiques mis en jeu. La variété des disciplines requises pour mieux les comprendre induit des difficultés tant sur le plan expérimental (pour les diagnostics surtout) que sur le plan théorique, les bases de données devenant relativement pauvres à ce niveau. Cela devrait encourager des recherches de base visant à produire les données nécessaires à la description de ces plasmas et à améliorer la compréhension de leur comportement sous haute pression.

Perspectives

Nous avons volontairement limité cette thèse à l'étude d'un seul liquide diélectrique (l'heptane) et à deux matériaux d'électrodes (l'aluminium et le platine). A partir de là, de nombreuses perspectives peuvent alors être envisagées.

Bien que nous n'en ayons pas fait état, en raison de la taille déjà importante de l'ouvrage produit, nous avons étudié ce qu'il advenait dans d'autres types de liquides, à savoir l'eau et l'azote liquide pour l'essentiel¹. Dans le cas d'électrodes en aluminium, le fait de réaliser les décharges dans l'heptane, dans l'eau et dans l'azote liquide donne différents types de nanomatériaux (fig. 2). Dans le cas de l'heptane, les particules d'Al synthétisées ont une distribution de taille très étroite (1–2 nm) et sont insérées dans une matrice en carbone. Dans l'azote liquide, le même genre de nanoparticules a été observée mais sans matrice de carbone cette fois. Dans l'eau, deux distributions ont été observées : l'une est équivalente à celle obtenue dans les deux autres cas (1–2 nm), l'autre est constituée de nanoparticules d'alumine d'un diamètre moyen de l'ordre de 200 nm.

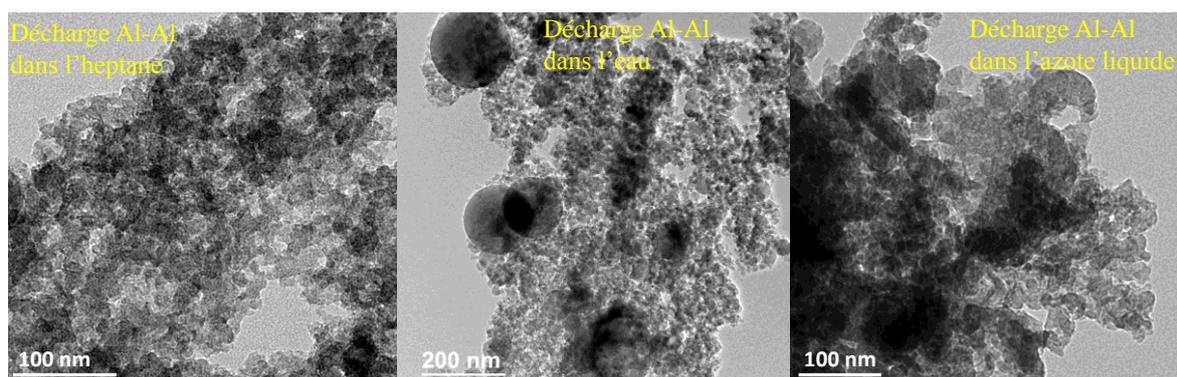


Figure 2 : Décharge entre deux électrodes d'aluminium dans l'heptane liquide, dans l'eau et dans l'azote liquide.

En ce qui concerne la nature des électrodes, l'utilisation d'électrodes en plomb dans l'azote liquide a permis d'obtenir des nanostructures originales de (fig. 3).

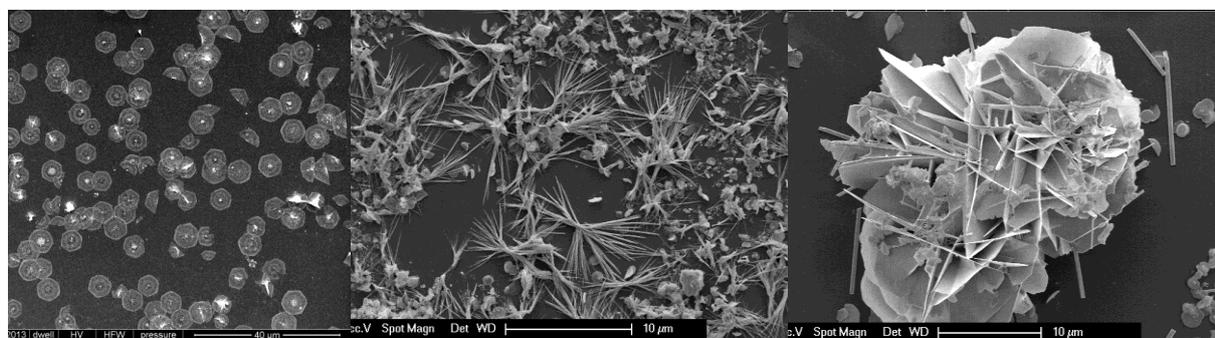


Figure 3 : Décharge entre deux électrodes d'aluminium dans l'heptane liquide, dans l'eau et dans l'azote liquide.

¹ Nous avons aussi essayé l'huile d'olive avec un succès très relatif.

En ce qui concerne la compréhension de la physique du plasma, l'utilisation d'une caméra Streak nous permettrait d'obtenir la dynamique d'une seule décharge avec une résolution temporelle de l'ordre de la nanoseconde. Cela pourrait être intéressant pour relier les caractéristiques géométriques du plasma aux caractéristiques électriques (oscillations volumique de plasma à rapprocher des oscillations de courant observées ?).

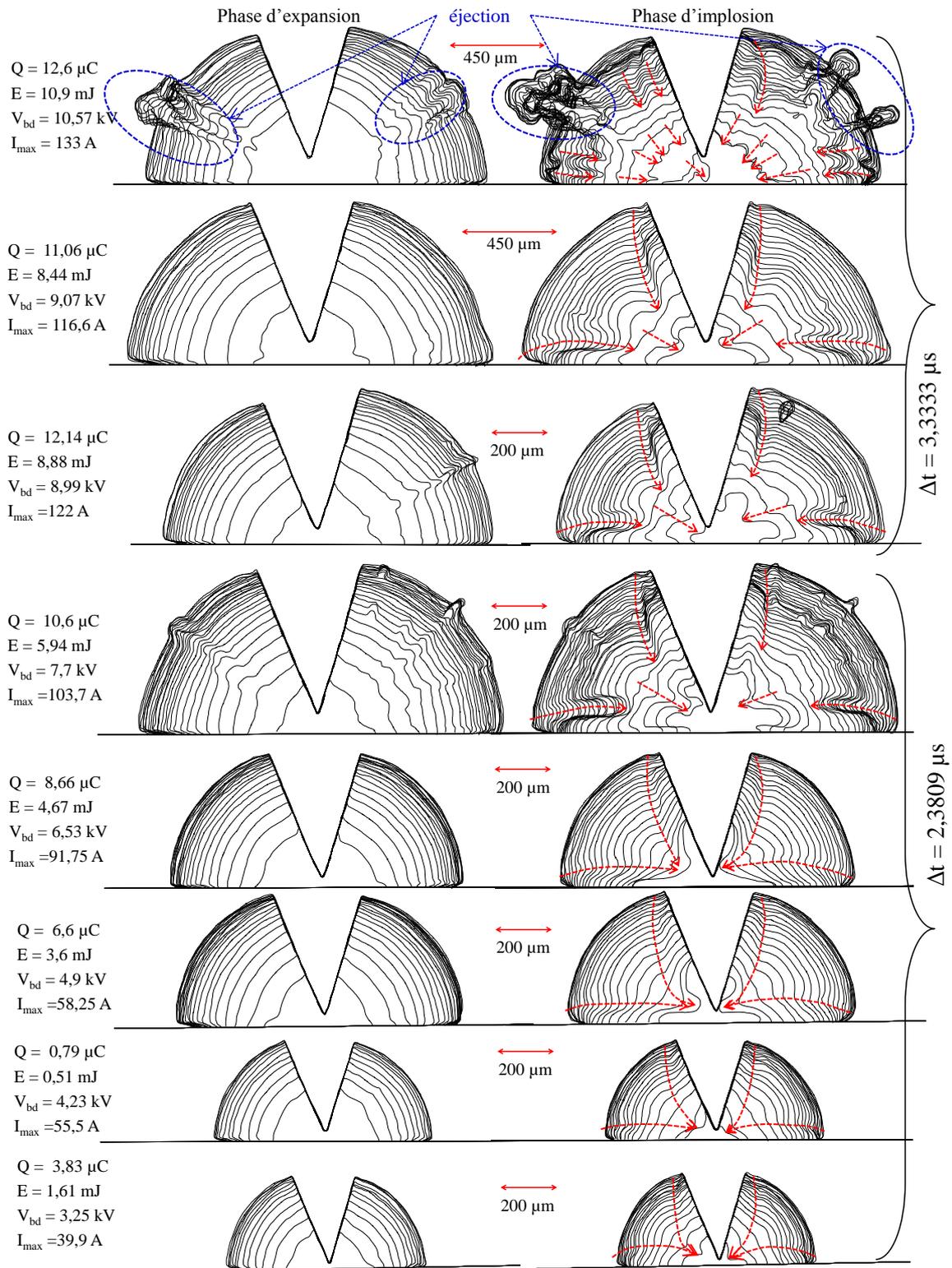
Modéliser la décharge est une approche indispensable pour progresser dans la quantification des phénomènes physiques lors de l'amorçage. L'étude des post-décharges mérite également d'être approfondie, notamment en condition de double impulsion, car cela permettrait d'optimiser les mesures de spectroscopie d'émission optique et la détection d'espèces à l'état de traces dans le liquide. Bref, les plasmas en phase liquide offriront encore de belles études pour les passionnés de ces milieux étonnants et incroyablement riches.

Annexes

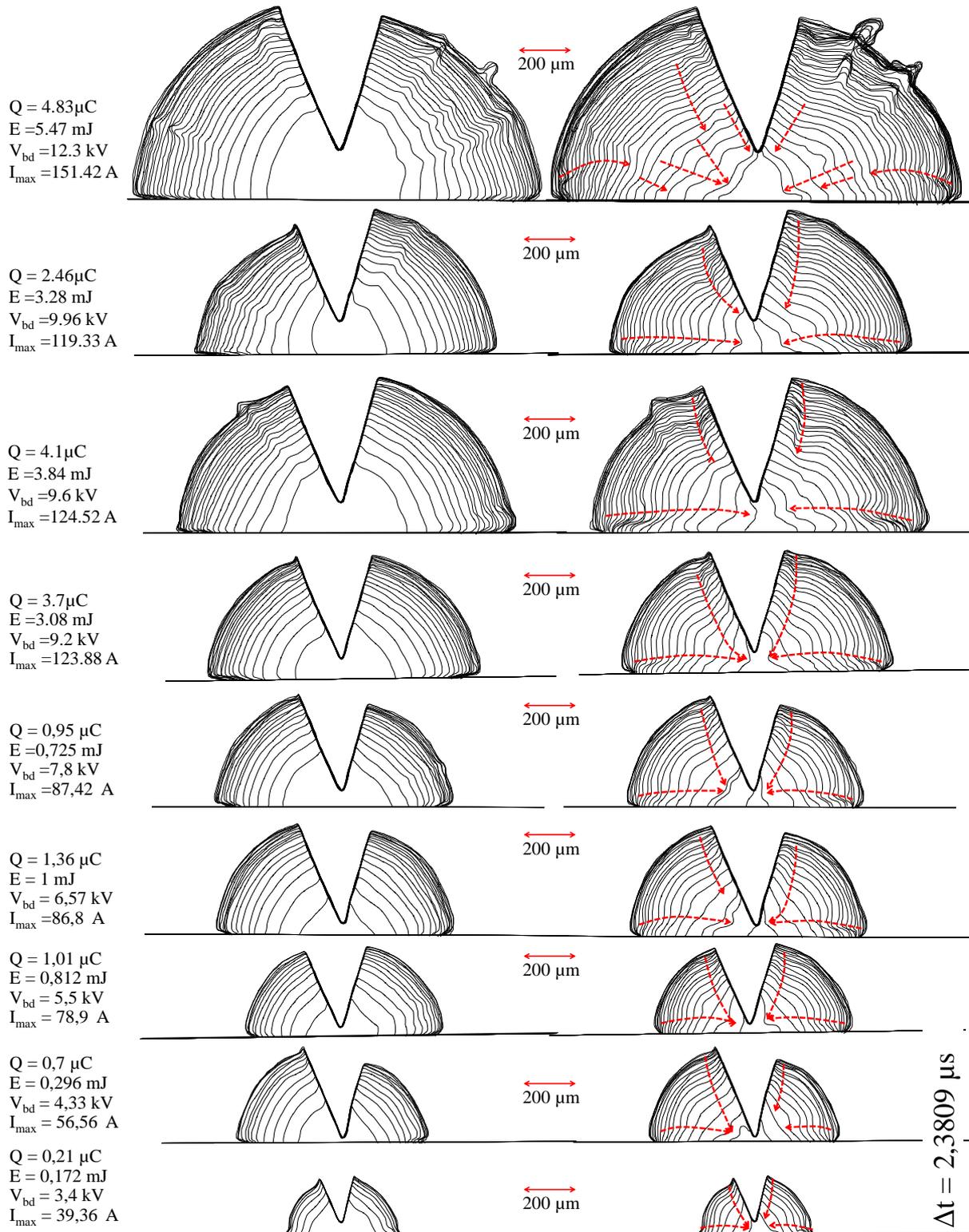
Annexes

A.1 – Annexe 1

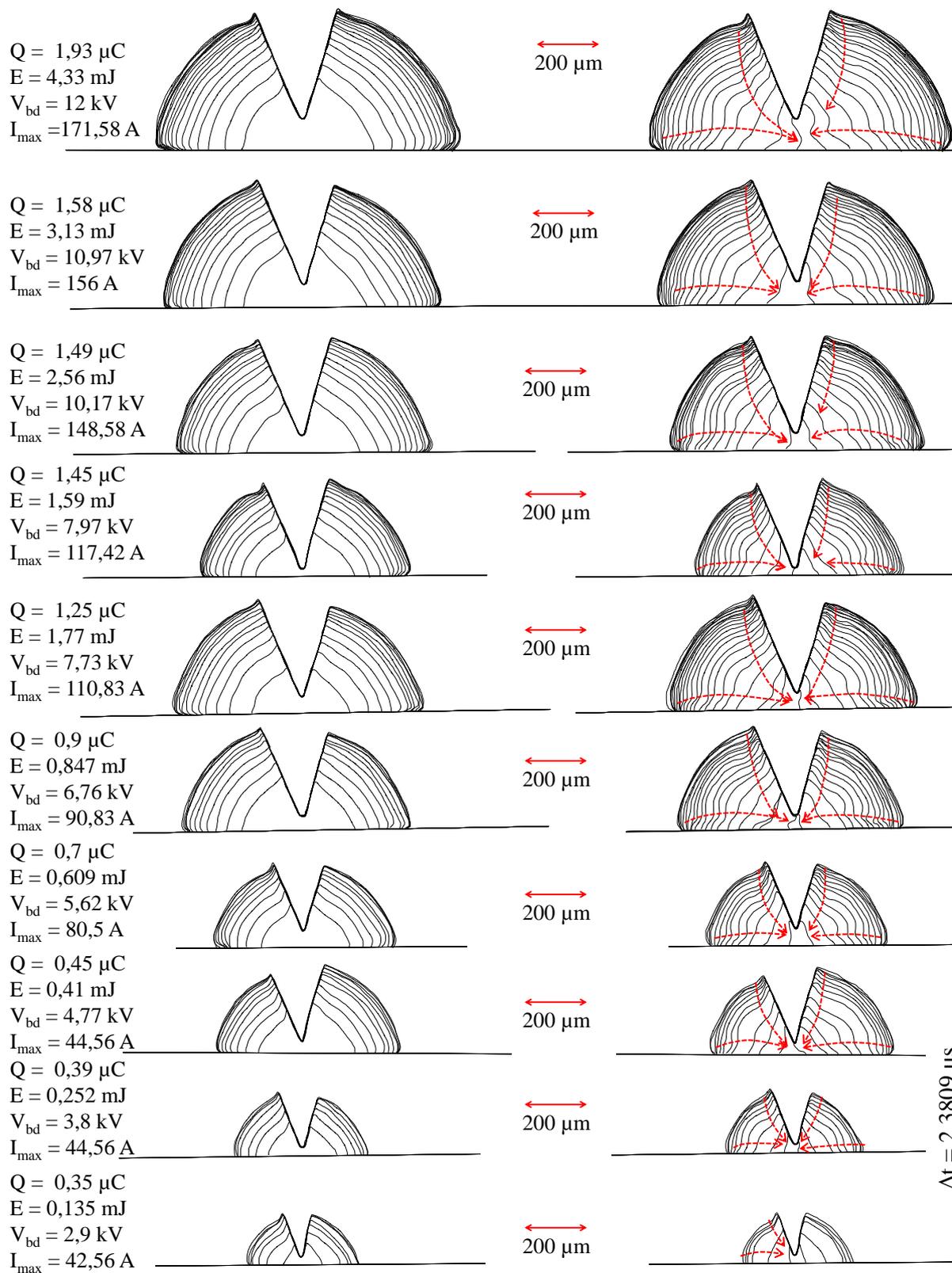
Evolution de l'interface gaz-liquide en fonction du temps pour différentes énergies et charges injectées : résistance de ballast = 120 Ω.



Evolution de l'interface gaz-liquide en fonction du temps pour différentes énergies et charges injectées : résistance de ballast = 350 Ω .



Evolution de l'interface gaz-liquide en fonction du temps pour différentes énergies et charges injectées : résistance de ballast = 4 k Ω .



A.2 – Annexe 2

Structure Al / Cu / Si

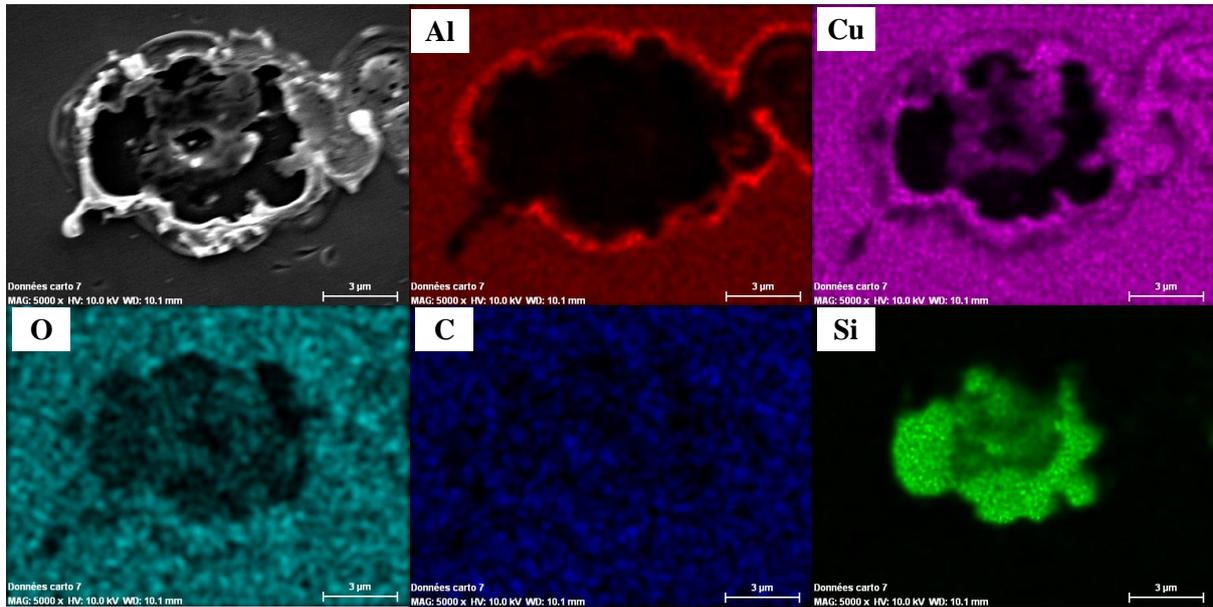


Figure A.1 : analyse chimique EDX pour un impact obtenu sur une structure Al/ Cu/ Si.

Structure Cu / Al / Si

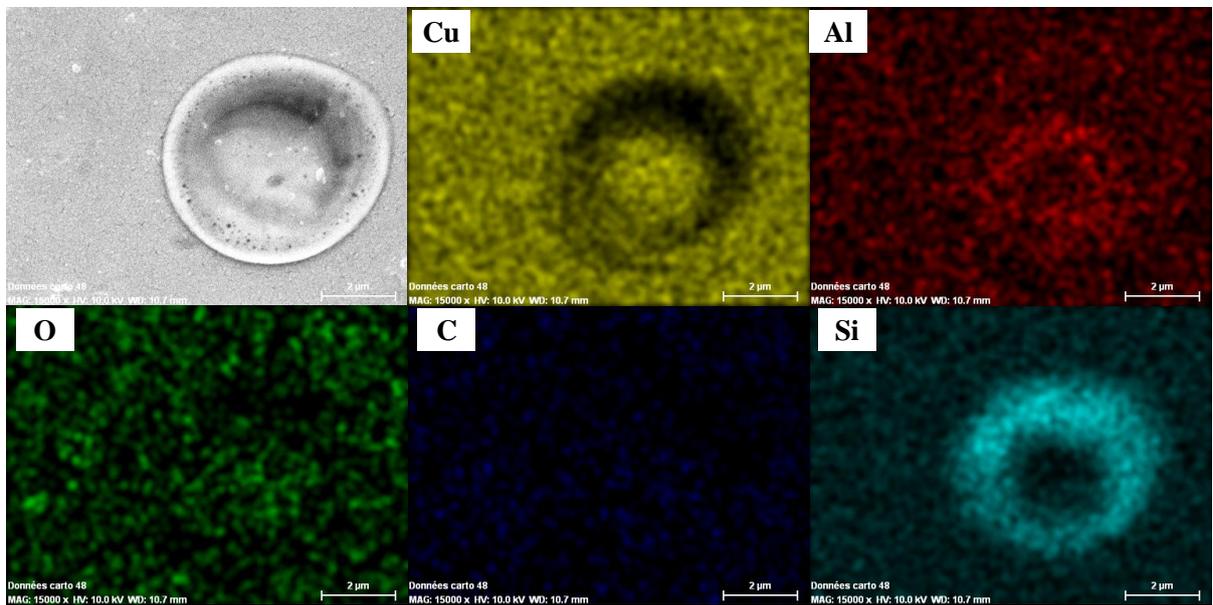


Figure A.2 : analyse chimique EDX pour un impact obtenu sur une structure Cu/ Al/ Si.

Structure Cu / Fe / Si

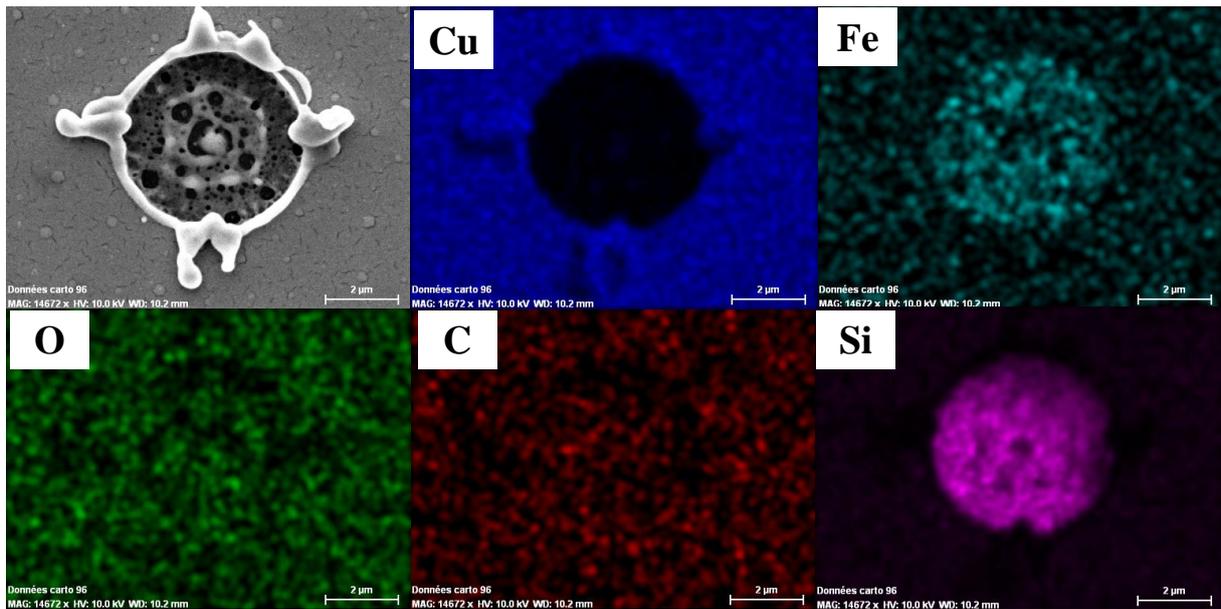


Figure A.3 : analyse chimique EDX pour un impact obtenu sur une structure Cu/ Fe/ Si.

Structure Fe / Cu / Si

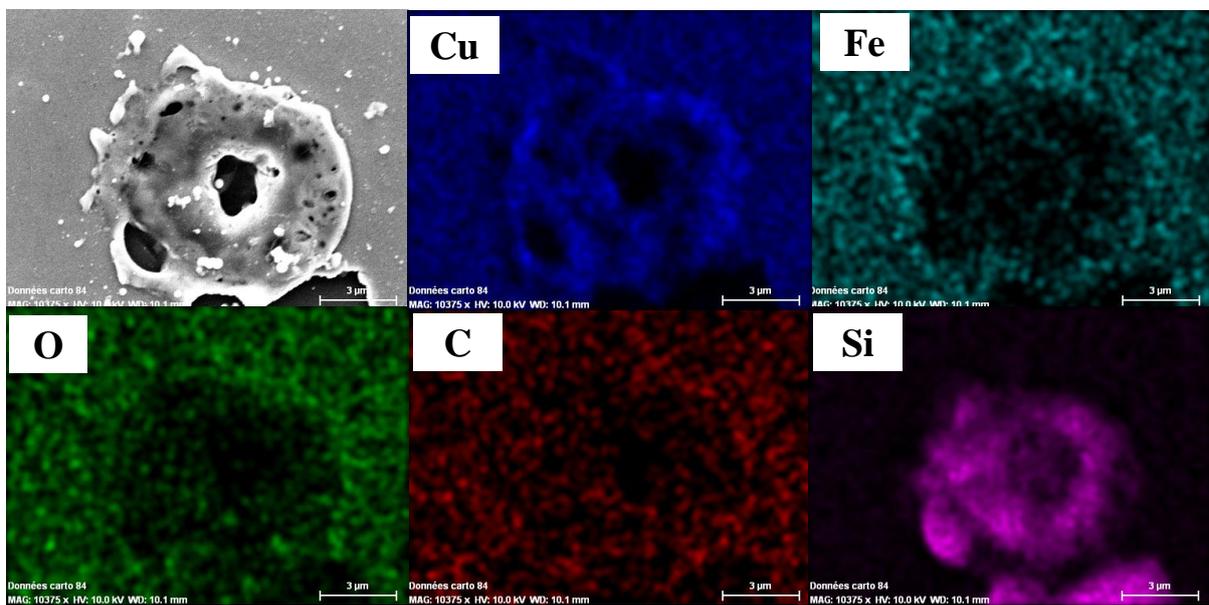


Figure A.4 : analyse chimique EDX pour un impact obtenu sur une structure Fe/ Cu/ Si.

Structure Al / Fe / Si

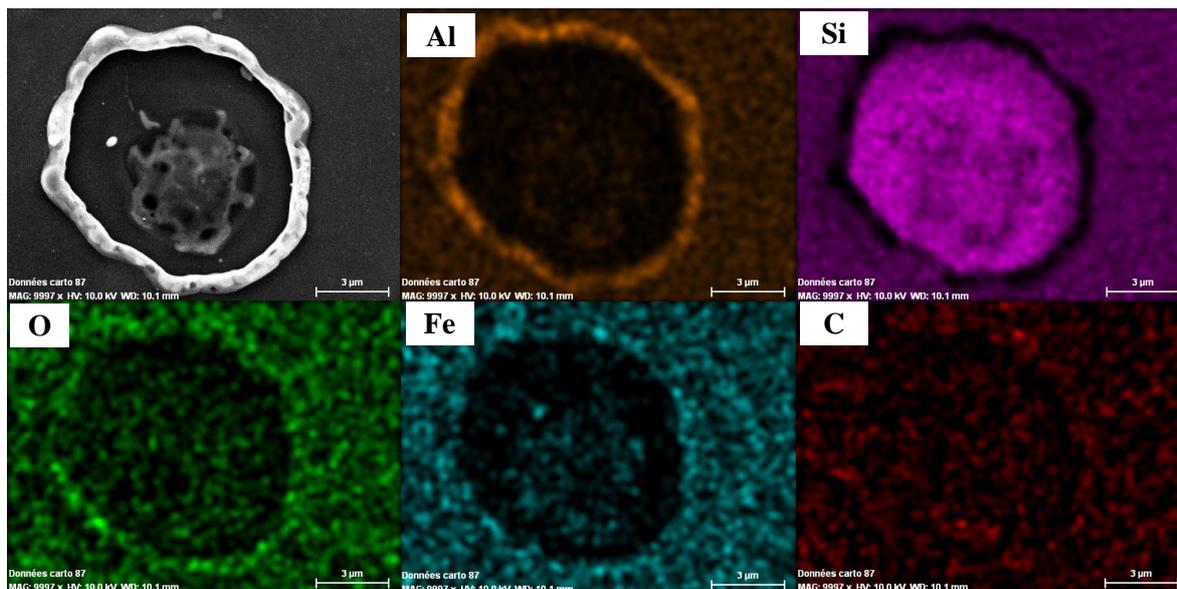


Figure A.5 : analyse chimique EDX pour un impact obtenu sur une structure Al/ Fe/ Si.

Structure Fe / Al / Si

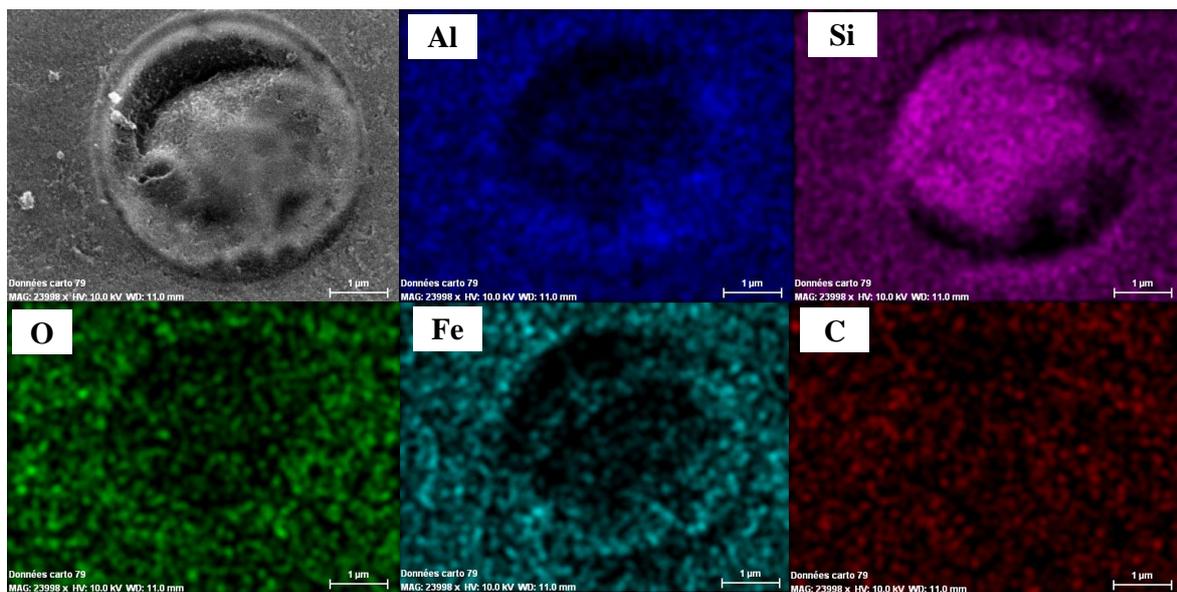


Figure A.6 : analyse chimique EDX pour un impact obtenu sur une structure Fe/ Al/ Si.

A.3 – Annexe 3 : Rappel bibliographique

Le rayonnement peut être de deux types : discret ou continu. Le rayonnement discret correspond à une transition électronique d'un niveau d'énergie supérieur (E_s) vers un niveau d'énergie inférieur (E_i). Cette transition est caractérisée par une longueur d'onde λ bien définie:

$$\lambda = \frac{hc}{E_s - E_i} \quad (\text{A1})$$

h est la constante de Planck et c est la célérité de la lumière.

Un rayonnement continu peut avoir de nombreuses origines, telles que :

1. le rayonnement émis lors d'une recombinaison électron-ion,
2. le rayonnement de freinage (Bremsstrahlung) émis lorsqu'un électron passe au voisinage d'un ion ou d'un atome,
3. le rayonnement thermique de type corps noir suivant la loi de Planck.

A.3.1 – Equilibres thermodynamiques

Lors d'une interprétation d'un spectre, il est indispensable de définir le type d'équilibre thermodynamique qui s'établit dans le milieu. Différents types d'équilibre peuvent être rencontrés dans un plasma :

Equilibre thermodynamique complet (ETC) : A l'ETC, toutes les espèces présentes dans le milieu (neutres, ions, électrons, photons, etc.) sont caractérisées par une seule température T . Tous les processus élémentaires sont supposés micro-réversibles. Le milieu est optiquement épais, c'est-à-dire qu'il y a piégeage total de la lumière. Dans ses conditions, les particules ont une distribution de vitesse Maxwellienne et plusieurs lois d'équilibre seront satisfaites telles que la loi de Boltzmann, la loi de Saha et la loi de Planck.

Equilibre thermodynamique local (ETL) : A l'ETL, la loi de Boltzmann et la loi de Saha sont encore valables localement. En revanche, la loi de Planck n'est plus valable et il existe des gradients de température et de densité. En effet, l'intensité rayonnée s'obtient en utilisant l'équation de transfert de la radiation. Les processus collisionnels jouent un rôle dominant dans ces plasmas. Ce sont les électrons qui assurent l'équilibre et l'égalité des températures d'excitation et d'ionisation avec leur température cinétique.

Equilibre thermodynamique local partiel (ETLP) : il se peut que les électrons assurent l'équilibre entre certains niveaux élevés. Les premiers états excités et les états fondamentaux ne sont toutefois plus en équilibre entre eux. La micro-réversibilité des processus n'est pas assurée. Les lois de Saha et de Boltzmann ne sont applicables qu'à partir des niveaux

d'énergie où l'équilibre existe. Les plasmas à l'ETLP sont souvent caractérisés par une densité (surtout électronique) faible ($< 10^{16} \text{ m}^{-3}$).

A.3.2 – Profil de raies spectrales¹

Malgré l'origine quantique du rayonnement électromagnétique qui prend naissance au sein des plasmas, on peut, dans une certaine mesure, introduire les concepts de base de la théorie du profil des raies spectrales par le biais d'outils classiques comme la mécanique statistique. Le profil d'une raie spectrale résulte d'une double problématique : la prise en compte d'un aspect collisionnel (le train d'onde émis est modifié suite à la collision de l'espèce émetteur avec d'autres espèces) et d'un aspect statistique (dû à la nature du gaz ou du plasma dans lequel l'atome rayonnant est plongé).

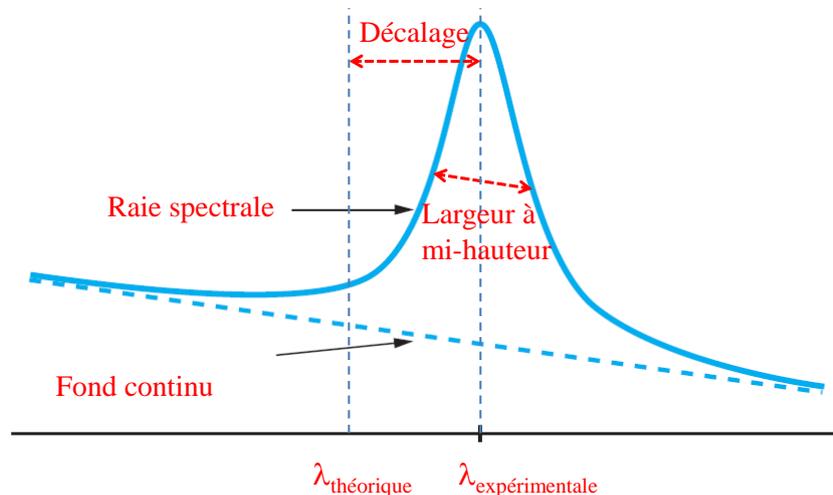


Figure A.1 : profil typique d'une raie spectrale.

Un profil expérimental est une convolution de plusieurs contributions physiques, ce qui présuppose une indépendance statistique des phénomènes. On distingue plusieurs contributions dans un spectre telles que : l'élargissement naturel, l'élargissement Doppler, l'élargissement Stark, l'élargissement Van der Waals, l'élargissement de résonance, l'élargissement d'appareil, etc. Par la suite, nous présentons quelques types d'élargissements importants pour cette étude.

A.3.2.1 – Elargissement naturel

Pour une transition d'un niveau s vers un niveau i , la fréquence de radiation ν est bien connue et vaut $h\nu_{si} = E_s - E_i$. La probabilité de cette transition est donnée par le coefficient d'Einstein A_{si} et son inverse correspond à la durée de vie de cette transition $\tau_{si} = 1/A_{si}$. Or, selon le principe d'Heisenberg, les incertitudes sur l'énergie et sur le temps sont liées par $\Delta E \times \Delta t \leq \hbar$,

¹ Bonifaci N, Denat A and Frayssines P 2006 Application de la spectroscopie d'émission à l'étude des décharges électriques dans les liquides *Journal of Electrostatics* **64** 445-449

de sorte que pour chaque niveau $\Delta E_s \leq \hbar / \tau_s$ et $\Delta E_i \leq \hbar / \tau_i$. Cette incertitude affecte la fréquence de radiation selon l'expression suivante : $\Delta(h\nu_{si}) = \Delta(E_s - E_i) \leq \hbar / \tau_s + \hbar / \tau_i$. Pour fixer les idées, l'élargissement naturel de la raie H α est $\sim 6 \times 10^{-5}$ nm. La contribution est homogène et de type Lorentzienne :

$$P(\nu) \propto \frac{\Delta \nu_{si}}{(\nu - \nu_{si})^2 + \Delta \nu_{si}^2} \quad (\text{A2})$$

A.3.2.2 – Elargissement Doppler

Dans le plasma, les émetteurs sont en mouvement les uns par rapport aux autres. Souvent, on suppose que ce mouvement est d'origine thermique et que la vitesse suit une fonction de distribution Maxwellienne. L'effet Doppler suppose que la fréquence de radiation perçue par un récepteur dépend de la vitesse de l'émetteur par rapport au récepteur.

La contribution de l'effet Doppler sur la raie spectrale est une contribution inhomogène et elle est de type Gaussienne :

$$P(\nu) \propto 2 \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{1}{\Delta \nu_D} \exp \left[- \left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta \nu_D / 2} \right)^2 \ln 2 \right] \quad (\text{A3})$$

La largeur à mi-hauteur de la contribution de l'effet Doppler est donc donnée par :

$$\frac{\Delta \nu_D}{\nu_0} = \frac{\Delta \lambda_D}{\lambda_0} = \frac{2}{c} \sqrt{\frac{2 \ln 2 \times K_B T}{m}} = 7.16 \times 10^{-7} \sqrt{T(K) / M(u.m.a)} \quad (\text{A4})$$

Typiquement, l'élargissement Doppler sur la raie H α à $T=10\,000$ K est de $\sim 0,5$ Å.

A.3.2.3 – Elargissement et déplacement par effets collisionnels

A partir du moment où un atome se trouve en présence d'autres particules, des interactions entre atomes émetteurs et particules environnantes se produisent. Les collisions peuvent être des interactions avec des atomes neutres (de type Van der Waals ou résonnant) ou des interactions avec des particules chargées : ions ou électrons (effet Stark).

Dans ce type d'élargissement, il est souvent possible de représenter l'interaction de longue portée entre l'émetteur et le perturbateur par un potentiel d'interaction $V(r)$ de la forme :

$$V(r) \propto \frac{\hbar C_p}{r^p} \quad (\text{A5})$$

\hbar est la constante de Planck, C_p est une constante qui dépend du niveau d'excitation de l'émetteur et aussi de la nature des perturbateurs et p est déterminé par le type de potentiel d'interaction : potentiel résonnant ($p = 3$), potentiel de Stark ($p = 2$ Stark linéaire et $p = 4$ Stark quadratique), potentiel de Van der Waals ($p = 6$).

Dans le traitement de ces interactions, deux approximations extrêmes sont souvent utilisées suivant les conditions qui prévalent : l'approximation d'impact et l'approximation quasi-statique.

L'approximation d'impact suppose que la durée de l'interaction est négligeable, l'atome émetteur est la plupart du temps non perturbé sauf au moment de l'impact. Les perturbations sont séparées dans le temps, ce qui suppose que l'atome émetteur ne conservera aucune information de la collision antérieure au moment d'une collision. Cette approximation est souvent valable si la densité est faible. Le profil de la raie est alors décrit par une Lorentzienne.

L'approximation quasi-statique suppose que les perturbateurs sont au repos. La perturbation peut être considérée comme constante sur l'intervalle de temps considéré. Cette approximation est souvent valable si la densité est élevée.

Elargissement Stark : l'effet Stark résulte d'une perturbation de l'atome émetteur par le micro-champ électrique des particules chargées environnantes. Pour l'atome d'hydrogène ou les atomes hydrogénoïdes, la perturbation est en $1/r^2$ ($p = 2$, effet Stark linéaire) tandis que pour les autres atomes, le potentiel d'interaction est en $1/r^4$ ($p = 4$, effet Stark quadratique) où r est la distance entre l'émetteur et le perturbateur.

La contribution de l'effet Stark linéaire sur la raie spectrale est de type Lorentzienne. L'élargissement dépend de la densité (N_e) et de la température électronique (T_e):

$\Delta\lambda_{FWHM} = \alpha(N_e, T_e) \times F_H$ où $\alpha(N_e, T_e)$ est un coefficient dépendant de la nature de l'émetteur et F_H est le champ de Holtsmark défini, pour l'hydrogène, par : $F_H = \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{4\pi N_e}{3} \right)^{2/3}$. La

largeur à mi-hauteur est alors donnée par :

$$\Delta\lambda_{FWHM} (nm) = 2,5 \times \alpha_{s,i}(N_e, T_e) \left(\frac{N_e (cm^{-3})}{10^{15}} \right)^{2/3} \quad (A6)$$

La situation est plus complexe dans le cas de l'effet Stark quadratique. Griem¹ a établi une expression de l'élargissement $\Delta\lambda_{FWHM}$ et du déplacement $\lambda_{décalage}$ de la raie. Ces grandeurs sont données par :

$$\Delta\lambda_{FWHM} (m) = 2 \left[1 + 1,75 \cdot 10^{-4} N_e^{1/4} a (1 - 0,068 \cdot N_e^{1/6} T_e^{-1/2}) \right] \times 10^{-16} N_e \omega \quad (A7)$$

$$\lambda_{décalage} (m) = \left[d_e / \omega_e \pm 2,01 \cdot 10^{-4} N_e^{1/4} a (1 - 0,068 \cdot N_e^{1/6} T_e^{-1/2}) \right] \times 10^{-16} N_e \omega \quad (A8)$$

ω et a sont tabulés¹.

¹ Griem H 1964 Plasma spectroscopy

Lors de l'interprétation de l'élargissement Stark de la raie H_α , on utilise les expressions suivantes établies par Descoedres¹ qui sont déduites des travaux de Gigoso et Cardenoso² pour l'élargissement et de Flih³ pour le décalage :

$$n_e(cm^{-3}) = 8,8308 \times 10^{16} [\Delta\lambda_{FWHM}(nm)]^{1,6005} \quad (A9)$$

$$n_e(cm^{-3}) = 1,0 \times 10^{17} [1,3591 + 2,0757 \times \lambda_{décalage}(nm) + 0,0037 \times \lambda_{décalage}^2] \quad (A10)$$

Elargissement Résonnant : l'élargissement de résonance est dû à l'interaction de l'atome émetteur avec un atome identique lorsqu'un niveau de la raie émise est couplé au niveau fondamental (niveau de résonance). L'élargissement considéré fait intervenir le potentiel

$$V(r) \propto \hbar C_3 / r^3 \text{ où } C_3 \text{ est donnée par : } C_3 = \frac{e^2 f_{si} \lambda_{si}}{16\pi^2 \varepsilon_0 m_e c^2} ;$$

La largeur à mi-hauteur de la contribution de l'effet de résonance est donnée par :

$$\Delta\lambda = K_{jj'} \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{2j+1}{2j'+1}} \frac{e^2 \lambda_{si}^2 f_{jj'} N \lambda_{jj'}}{4\pi \varepsilon_0 m_e c^2} \quad (A11)$$

j et j' sont les moments cinétiques du niveau fondamental (j) et du niveau résonnant (j'), $f_{jj'}$ est la force d'oscillateur de la transition $\lambda_{jj'}$ (longueur d'onde de la raie de résonance), λ_{si} est la longueur d'onde de la raie étudiée, $K_{jj'}$ est une constante numérique qui dépend de j et j' (souvent choisie égale à 0,96) et N est la densité des neutres. Le déplacement de la raie, dans le cas d'un potentiel résonnant, n'est pas bien connu et il y a des divergences entre les différents traitements possibles.

Elargissement de Van der Waals : l'élargissement de Van der Waals est dû à une interaction entre un atome émetteur et un atome neutre perturbateur. L'élargissement considéré fait intervenir le potentiel $V(r) \propto \hbar C_6 / r^6$ où C_6 est donnée par :

$$C_6 = \frac{e^2 \gamma}{2h\varepsilon_0} |\langle r_s^2 \rangle - \langle r_i^2 \rangle| ; \gamma \text{ est la polarisabilité de l'atome perturbateur.}$$

Dans l'approximation d'impact, l'élargissement $\Delta\lambda$ est proportionnel à la densité des neutres N et le déplacement d s'opère vers le rouge :

¹ Descoedres A 2006 Thèse N° 3542 "Characterization of electrical discharge machining plasmas", Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse.

² Gigoso M and Cardenoso V 1996 New plasma diagnosis tables of hydrogen Stark broadening including ion dynamics *J. Phys. B. At. Mol. Opt. Phys.* **29** (20) 4795 – 4838

³ Flih S, Oks E and Vitel Y 2003 Comparison of the Stark widths and shifts of the H-alpha line measured in a flash tube plasma with theoretical results *J. Phys. B. At. Mol. Opt. Phys.* **36** (2) 283 – 296

$$\Delta\lambda = 8,1 \left(\frac{\lambda_{si}^2}{2\pi c} \right) C_6^{2/5} v_{th}^{3/5} N \quad \text{et} \quad d = \Delta\lambda / 2,75 \quad (\text{A12})$$

v_{th} est la vitesse thermique $v_{th} = \sqrt{8\pi K_B T / \pi \mu}$ où μ est la masse réduite du système émetteur-perturbateur.

Dans l'approximation quasi-statique, l'élargissement $\Delta\lambda$ est proportionnel à N^2 :

$$\Delta\lambda = 0,411\pi^2 \left(\frac{\lambda_{si}^2}{c} \right) C_6 N^2 \quad (\text{A13})$$

A.3.2.4 – Élargissement d'appareil

Il est indispensable de connaître l'élargissement d'appareil lors du traitement d'un spectre, car il est souvent non-négligeable devant les autres sources d'élargissement (quand il n'est pas lui-même la source principale d'élargissement). C'est un élargissement qui est lié à l'appareil de mesure utilisé (largeur des fentes d'entrée, réseau de diffraction) et il est de type Gaussien. La grande variété de sources d'élargissement d'une raie spectrale, qui peuvent être de type Gaussien et/ou Lorentzien, impose un post-traitement sur le profil de la raie. Tout d'abord, les élargissements de mêmes types sont ajoutés de la façon suivante :

$$\text{Gaussiens : } \Delta\nu^2 = \sum_i \Delta\nu_i^2 \text{ et}$$

$$\text{Lorentziens : } \Delta\nu = \sum_i \Delta\nu$$

Au final, le profil d'une raie mesurée expérimentalement présente un profil de type Voigt, correspondant à la convolution entre un profil Gaussien et un profil Lorentzien.

A.3.3 – Effet de la densité d'espèces

La densité d'espèces dans le plasma joue un rôle majeur sur les processus contribuant à l'émission ou à l'absorption des rayonnements. Pour un plasma de densité $10^{18} - 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, les caractéristiques du système sont totalement gouvernées par l'interaction entre les particules et des théories spécifiques sont nécessaires pour les interpréter. Un plasma peut être classifié en fonction de sa densité. On rencontre souvent différents types de plasmas tels que plasma corrélé, plasma non-corrélé ou encore plasma dégénéré. Différents paramètres sont utilisés pour identifier le type de plasma en question. On cite par exemple la longueur de Landau r_0 (longueur d'approche entre deux particules d'énergie kT_e) défini par :

$$r_0 = \frac{Z^2 e^2}{4\pi \epsilon_0 k T_e} \quad (\text{A14})$$

où Z est la charge de l'ion, e est la charge de l'électron, ε_0 est la permittivité du vide, k est la constante de Boltzmann et T_e est la température.

Ainsi le paramètre de couplage Γ est-il défini par :

$$\Gamma = \frac{Z^2 e^2}{4\pi \varepsilon_0 d} \times \frac{1}{kT_e} = \frac{r_0}{d} \quad (\text{A15})$$

où d est la distance séparant deux particules, $d = (3/4\pi n)^{1/3}$.

Si $\Gamma \ll 1$, le plasma est dit non corrélé (ou encore plasma cinétique). Généralement le plasma est à haute température ou faible pression.

Si $\Gamma \gg 1$, le plasma est dit corrélé. Généralement le plasma est à faible température ou haute pression.

Si la distance entre les particules devient petite, les fonctions d'ondes se recouvrent et les effets quantiques ne peuvent pas être négligés. Dans ce cas, on définit la longueur thermique de de-Broglie λ_{th} par :

$$\lambda_{th} = \frac{h}{\sqrt{m_e k T_e}} \quad (\text{A16})$$

Par conséquent, la quantité définie par d/λ_{th} n'est autre que $(T/T_F)^{1/2}$ où T_F est la température de Fermi. Le plasma est alors dit dégénéré lorsque $d \ll \lambda_{th}$ et il est décrit par la statistique quantique (statistique de Fermi-Dirac, par exemple).

Pour l'hydrogène, la réduction de l'énergie d'ionisation devient non négligeable à partir d'une densité de 10^{19} cm^{-3} où elle vaut 3,4 % et augmente exponentiellement pour atteindre 100 % à 10^{22} cm^{-3} . Ce phénomène est connu comme l'ionisation de pression. Giacomo *et al.*¹ ont étudié l'effet de la densité électronique sur la réduction de l'énergie d'ionisation E_I , sur le nombre quantique principal n_c et sur l'évolution de la longueur de Debye λ_D . Ceci est réalisé dans les conditions où le degré d'ionisation vaut ~ 1 et la température vaut 30 000 K. Leurs résultats sont reproduits dans le tableau A.1.

Tableau A.1 : Effet de la densité électronique sur la longueur de Debye, sur la réduction de niveau d'ionisation et sur le nombre quantique principal maximal¹.

$N \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	$\lambda_D \text{ (m)}$	% E_I	n_c
10^{22}	$9,76 \times 10^{-11}$	100	1
10^{21}	$3,09 \times 10^{-10}$	34,4	2
10^{20}	$9,76 \times 10^{-10}$	10,8	3
10^{19}	$3,09 \times 10^{-9}$	3,4	5
10^{18}	$9,76 \times 10^{-9}$	1,1	9
10^{17}	$3,09 \times 10^{-8}$	0,3	17
10^{16}	$9,76 \times 10^{-8}$	0,1	30

¹ Giacomo A, Gaudiuso R, Dell'Aglio M and Santagata A 2010 The role of continuum radiation in laser induced plasma spectroscopy *Spectrochimica Acta Part B* **65** 385

Il est important de remarquer que, même si la longueur de Debye a un effet marginal sur l'énergie d'ionisation, elle peut avoir un effet très marqué sur le nombre de niveaux autorisés. En effet, l'énergie d'un niveau est inversement proportionnelle au carré du nombre quantique principal n (cas des hydrogénoïdes $E_n = -Z^2 E_I / n^2$), tandis que le rayon atomique est proportionnel à n^2 (cas de l'hydrogénoïdes $r_n = -n^2 a_0 / Z$ où a_0 est le rayon de Bohr). Autrement dit, dans le cas d'une densité de 10^{19} cm^{-3} , l'énergie d'ionisation est réduite à moins de 4 % et seuls les cinq premiers niveaux sont accessibles. Dans le cas de l'hydrogène et à 10 000 K, le dernier niveau accessible correspond à $n = 3$ et donc seule la raie H_α (656,3 nm) pourra être observée par spectroscopie d'émission optique. En pratique, cette réduction du nombre de niveaux a pu être observée pour des plasmas induits par laser ainsi que pour des décharges électriques dans des liquides en condition de micro-gap, comme nous l'avons vu (chapitre VII).

L'excitation des niveaux énergétiques par les électrons est donc fortement limitée suite à la réduction du nombre de niveaux accessibles et les transitions libre-lié sont alors dominantes. Cette situation se traduit, d'un point de vue spectroscopique, par la prédominance des rayonnements continus sur le spectre et est caractérisée par une densité électronique extrêmement forte.

A.4 – Annexe 4 : Bande Swan de C_2

A.4.1 – Spectres expérimentaux

Les décharges que nous avons étudiées ont été réalisées dans l'heptane. Or, l'heptane est un hydrocarbure, un alcane linéaire, dont la molécule contient sept atomes de carbone et seize atomes d'hydrogène. Le claquage du liquide conduit à la fragmentation de la molécule de C_7H_{16} et à la formation de carbone et d'hydrogène. Les atomes d'hydrogènes n'ont été observés dans le plasma que grâce à la seule transition H_α . Nous avons étudié cette raie ainsi que son évolution temporelle pour remonter à la densité électronique dans le plasma.

Le carbone est également présent dans le spectre d'émission du plasma, essentiellement à travers la bande ro-vibrationnelle du système de Swan de la molécule de C_2 . L'émission de la bande de Swan est surtout marquée vers la fin de la décharge, juste après l'effondrement du rayonnement continu (à partir de 450 ns).

Sur la figure A.2, nous présentons les niveaux énergétiques dans une molécule de C_2 ainsi que les principaux systèmes d'émission.

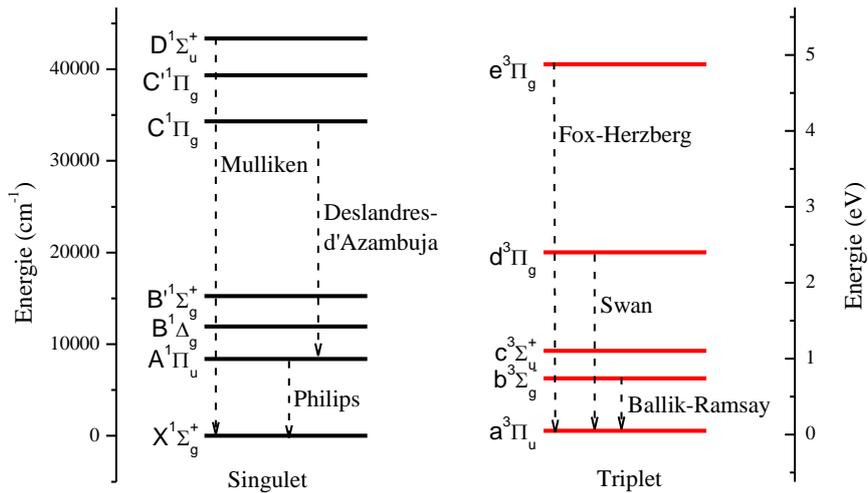
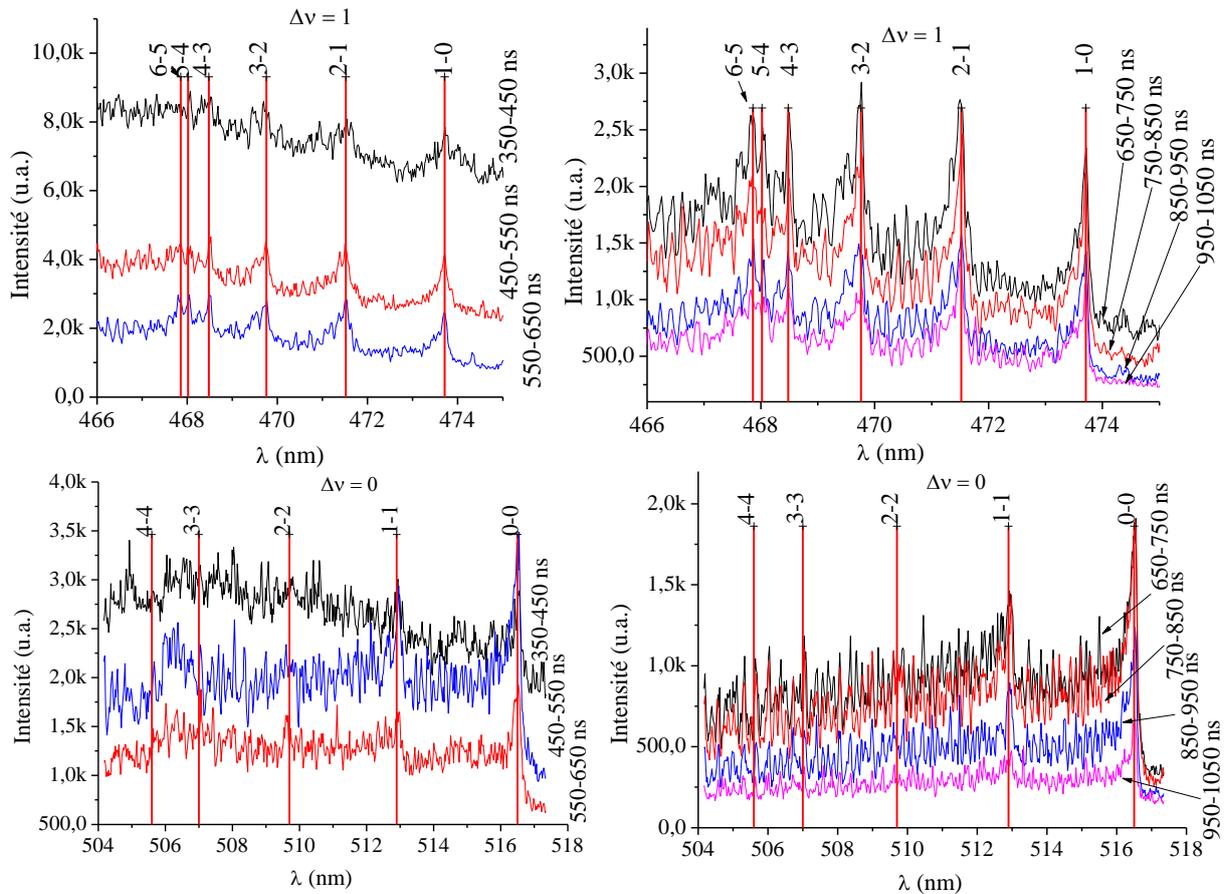


Figure A.2 : Niveaux énergétiques de la molécule C_2 et principaux systèmes d'émission.

Dans nos conditions expérimentales, le seul système qui a été observé est le système de Swan. Il sera présenté et étudié de manière succincte.

Tout d'abord, nous présentons figure A.3 les transitions vibrationnelles qui correspondent à $\Delta v = 1$, $\Delta v = 0$ et $\Delta v = -1$. L'évolution des spectres correspondants est représentée en fonction du temps.



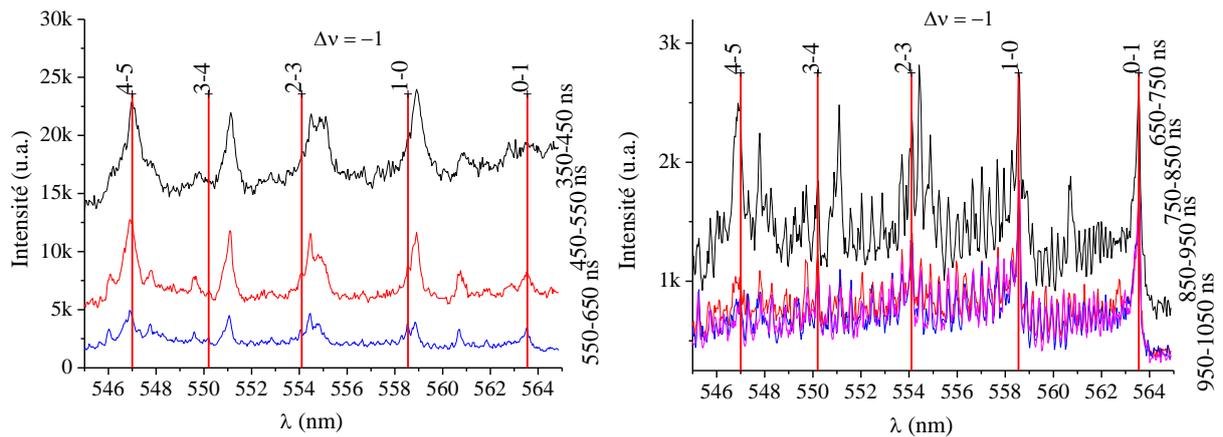


Figure A.3 : Evolution de la bande Swan d'émission de C_2 en fonction du temps en polarité positive [15 kV ; 100 μ m].

A.4.2 – Modélisation par Specair

Disposant du logiciel Specair¹, nous avons essayé d'ajuster des spectres théoriques avec les spectres expérimentaux en faisant varier différents paramètres comme la température rotationnelle T_{rot} , la température vibrationnelle T_{vib} , la pression P et l'épaisseur optique due à l'auto-absorption.

$\Delta v = 0$. Dans un premier temps, nous avons choisi d'étudier la bande correspondant à $\Delta v = 0$ entre 513 et 517 nm ($v = 0 \rightarrow v' = 0$). Malgré les nombreux essais qui ont été effectués sur cette partie de spectre, nous n'avons pas réussi à reproduire les spectres expérimentaux. Seule une tendance a pu être dégagée (figure A.4). Or, cette tendance a été obtenue pour des conditions très particulières : pression $P = 20$ (± 5) bar, épaisseur optique due à l'auto-absorption 15 (± 5) μ m et température $T = T_{rot} = T_{vib} = 7\,500$ (± 500) K. Ceci a notamment été établi pour les spectres obtenus à la fin de la décharge, *i.e.* après 1000 ns.

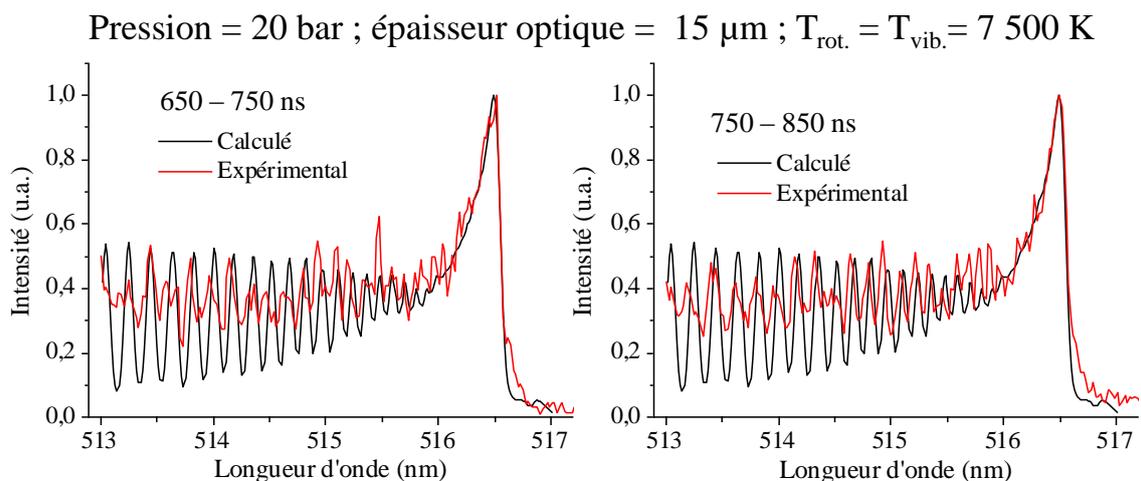


Figure A.4 : Exemple d'interpolation obtenue à l'aide de Specair pour les conditions indiquées sur l'entête de la figure. Cas de $\Delta v = 0$, spectres intégrés entre 650–750 ns et 750–850 ns.

¹ <http://www.specair-radiation.net/>

La pression joue un rôle essentiel sur les élargissements des raies. Pour approcher l'élargissement expérimental, une pression de 20 (± 5) bar est nécessaire. Ensuite, le meilleur ajustement de spectre est obtenu pour des températures rotationnelle et vibrationnelle égales. Toutefois, le spectre simulé reste encore très éloigné du spectre expérimental et pour s'en rapprocher d'avantage, il est nécessaire de tenir compte de l'auto-absorption et donc de l'épaisseur optique. Après 650 ns de la décharge, la meilleure épaisseur optique trouvée est autour de 15 (± 5) μm . Pour montrer l'effet de l'auto-absorption, nous avons simulé un spectre dans les mêmes conditions (de températures et pression) en supprimant l'auto-absorption et le résultat est présenté figure A.5 pour le spectre intégré entre 750 et 850 ns.

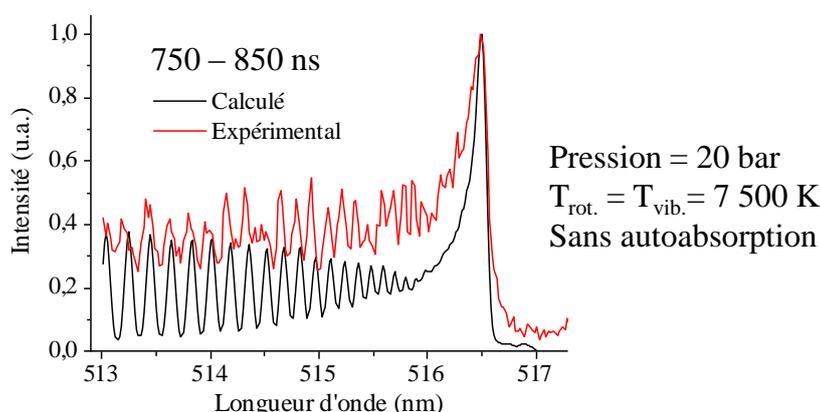


Figure A.5 : Interpolation avec les mêmes conditions que précédemment mais sans auto-absorption. Cas de $\Delta\nu = 0$, spectre intégré entre 750–850 ns.

Plus tôt dans le plasma, entre 350 et 450 ns, la bande a une forme totalement différente. Le meilleur ajustement est alors obtenu lorsque le spectre est intégré entre 700 et 800 ns avec $P = 20$ bar, $T = 10\,000$ K et une épaisseur optique de 60 μm (figure A.6). Pour le spectre intégré 100 ns plus tard (*i.e.* 450 – 550 ns), le meilleur résultat est obtenu avec $P = 20$ bar, $T = 8000$ K et une épaisseur optique de 30 μm .

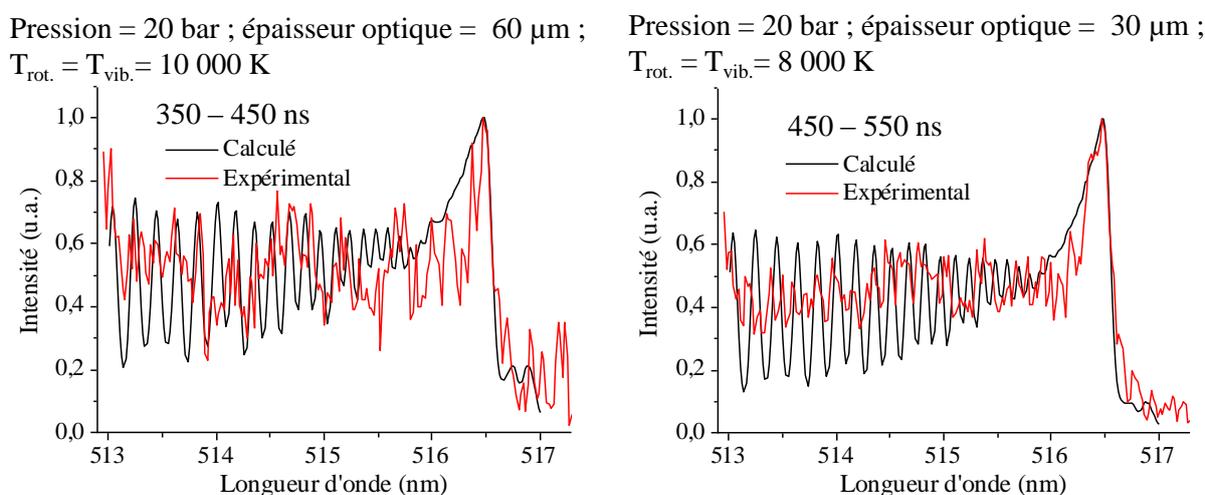


Figure A.6 : Interpolations obtenues à l'aide de Specair pour les conditions indiquées sur l'entête de la figure. Cas de $\Delta\nu = 0$, spectres intégrés entre 350–450 ns et 450–550 ns.

Pour montrer l'effet de l'épaisseur optique, nous avons simulé les spectres intégrés entre 350–450 ns et 450–550 ns tout en supprimant l'auto-absorption. Les résultats présentés sur la figure A.7 montre bien l'importance de ce paramètre.

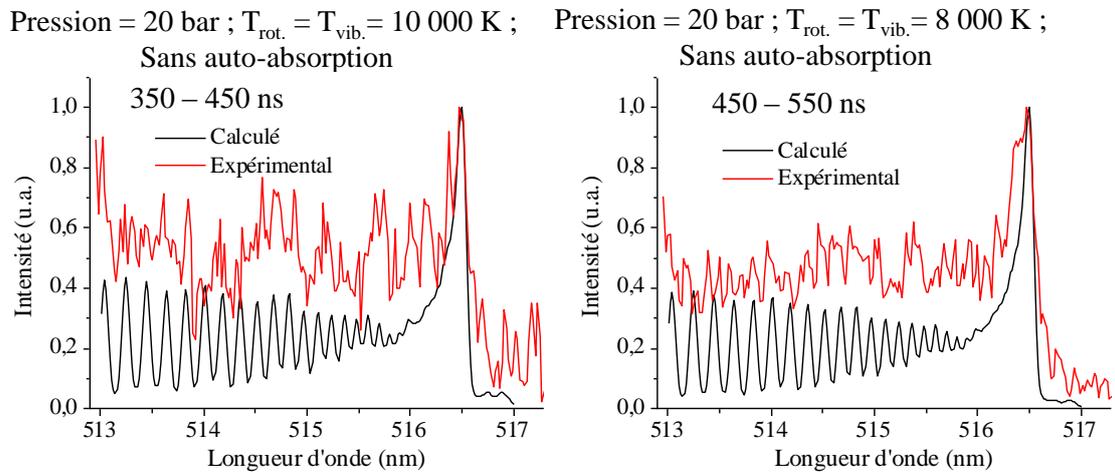


Figure A.7 : Interpolations obtenues dans les mêmes conditions que précédemment mais sans auto-absorption. Cas de $\Delta\nu = 0$, spectres intégrés entre 350–450 ns et 450–550 ns.

En regardant en détail les transitions rotationnelles simulées et expérimentales, nous pouvons observer qu'elles sont passablement différentes. Ceci montre que les paramètres utilisés dans la simulation des spectres ne sont pas suffisants ou appropriés et que d'autres effets sont probablement à prendre en compte. Bien que l'auto-absorption soit traitée par Specair, ce logiciel a été conçu pour traiter des plasmas dans des conditions bien différentes des nôtres. A priori, c'est pour cette raison que nous n'arrivons pas à mieux ajuster les spectres et donc à estimer les valeurs associées aux principaux paramètres du plasma.

$\Delta\nu = 1$. En s'appuyant sur les résultats précédents, nous avons testé la simulation sur une deuxième bande. En effet, nous avons choisi la bande $\Delta\nu = 1$ entre 470 et 474 nm (2–1 et 1–0) aux mêmes intervalles temporels que pour la bande précédente. Les résultats sont présentés figure A.8 et A.9.

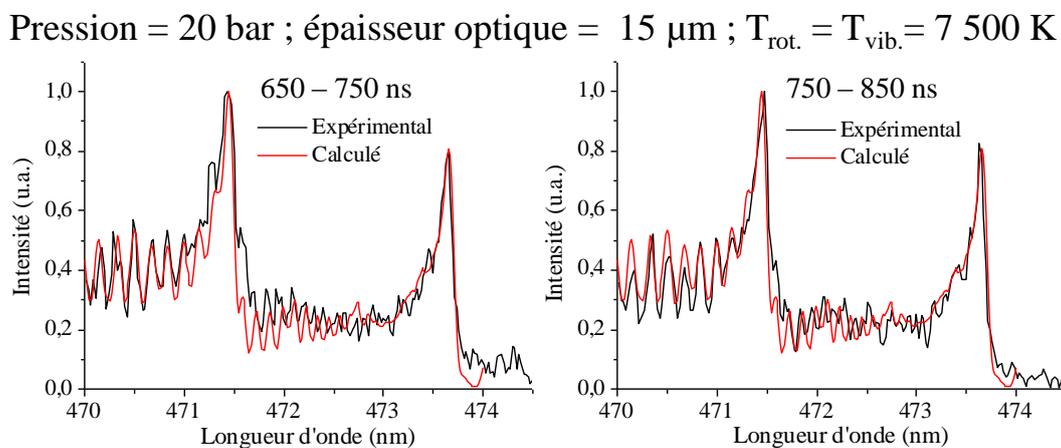


Figure A.8 : Interpolations obtenues à l'aide de Specair pour les conditions indiquées sur l'entête de la figure. Cas de la bande $\Delta\nu = 1$, spectres intégrés entre 650–750 ns et 750–850 ns.

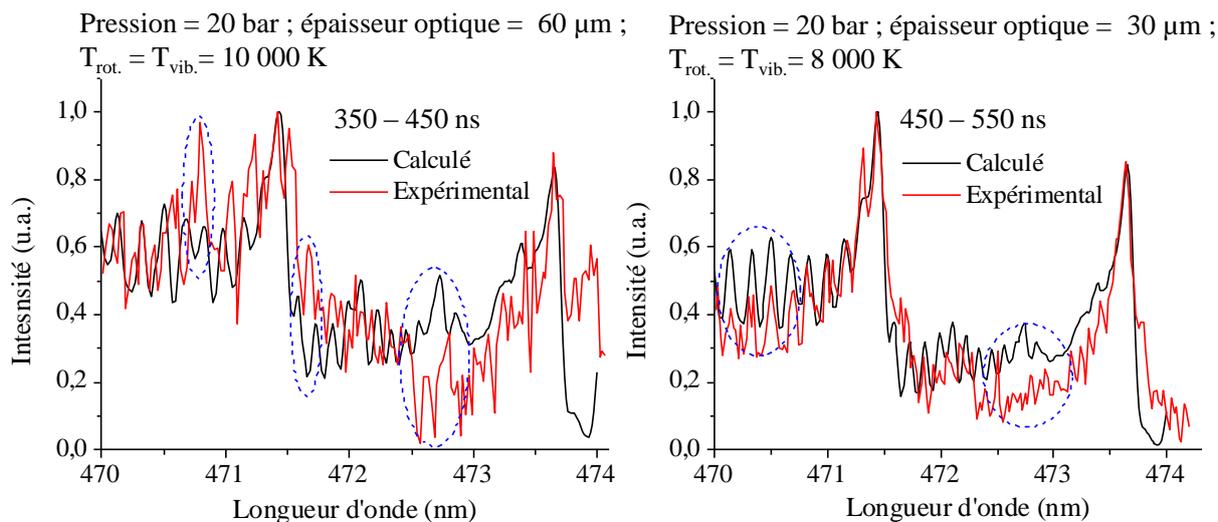


Figure A.9 : Interpolations obtenues à l'aide de Specair pour les conditions indiquées sur l'entête de la figure. Cas de la bande $\Delta v = 1$, spectres intégrés entre 350–450 ns et 450–550 ns.

Nous remarquons que des phénomènes dus, a priori, à l'auto-absorption jouent un rôle déterminant sur l'allure des spectres, surtout au début de la décharge.

Une solution permettant d'améliorer la qualité de ces ajustements serait peut-être de créer un modèle d'auto-absorption semblable à celui que nous avons développé pour les raies d'aluminium. On peut en effet estimer que l'émission de C_2 doit surtout avoir lieu en périphérie du plasma, l'heptane étant dissocié à cet endroit. Dans ce cas, le profil de distribution ne serait plus gaussien mais tubulaire, et un code spécifique est nécessaire pour réaliser ce calcul. Par ailleurs, l'intégration du rayonnement continu dans le modèle est également un élément essentiel pour améliorer la qualité de la simulation.

A Nancy, le 03 octobre 2013

No étudiant : 31001029

HAMDAN AHMAD
CU Saurupt
rue de Saurupt
Nancy, 54000
54000 NANCY

Monsieur,

1/10/2013

Par décision en date du , vous avez été autorisé à présenter en soutenance vos travaux en vue de l'obtention du diplôme :

Doctorat Physique

La soutenance aura lieu le 22 octobre 2013 à 10h30 à l'adresse suivante :

Institut Jean Lamour, parc de saurupt cs 50840-54011 Nancy cedex

La soutenance sera publique.

Je vous prie d'agréer, Monsieur, l'expression de mes salutations distinguées.

Le Président



Pierre MUTZENHARDT

PUBLICATIONS SCIENTIFIQUES

1. Ahmad Hamdan, Cédric Noël, Francis Kosior, Gérard Henrion and Thierry Belmonte 2013 Impacts created on various materials by micro-discharges in heptane: influence of the dissipated charge *Journal of Applied Physics* **113**, 043301.
2. Ahmad Hamdan, Jean-Nicolas Audinot, Cédric Noël, Francis Kosior, Gérard Henrion and Thierry Belmonte 2013 Interaction of streamer in heptane with metallic multi-layers, *Journal of Appl. Surf. Sci.* **274** 378 – 391
3. Ahmad Hamdan, Cédric Noël, Francis Kosior, Gérard Henrion and Thierry Belmonte Dynamics of bubbles created by plasma in heptane for micro-gap conditions 2013 *J. Acoust. Soc. Am.* **134** (2) 991 – 1000
4. Ahmad Hamdan, Cédric Noël, Jaafar Ghanbaja, Sylvie Migot-Choux and Thierry Belmonte 2013. Synthesis of platinum embedded in amorphous carbon by micro-gap discharge in heptane *Materials Chemistry and Physics* **142** 199-206.
5. Ahmad Hamdan, Francis Kosior, Cédric Noel, Gérard Henrion, Jean-Nicolas Audinot and Thierry Belmonte 2013 Plasma-surface interaction in heptane, *Journal of Applied Physics* **113** 213303
6. Ahmad Hamdan, Audinot, J.-N., Migot-Choux, S., Noel, C., Kosior, F., Henrion, G. and Belmonte, T 2013. Interaction of discharges in heptane with carpets of carbon nanotubes *Advanced Engineering Materials* **15** 885 – 892
7. Ahmad Hamdan, Cédric Noël, Gérard Henrion and Thierry Belmonte 2011 Streamer-surface interaction in heptane with micro-gaps *Advanced Materials Research* **324** 89 – 92
8. Ahmad Hamdan, Ilya Marinov, Antoine Rousseau, and Thierry Belmonte, Shadowgraph characterization of discharge in heptane with micro-gap condition, *submitted to J. Phys. D.*

Résumé :

Dans ce document, il est fait état de nos travaux sur les décharges électriques formées entre une électrode pointe et une électrode plane immergées dans l'heptane liquide. L'une des conditions spécifiques retenue pour mener ces études est le choix d'une distance interélectrodes micrométrique. Typiquement, nous avons travaillé avec des gaps compris entre 10 et 150 μm qui correspondent à des tensions de claquage comprises entre 1 et 15 kV. Du claquage jusqu'à 1 μs , la décharge a été caractérisée par ombroscopie et par spectroscopie d'émission optique (SEO). L'ombroscopie a montré que la vitesse de propagation du streamer, de l'onde de choc et de la bulle sont de l'ordre de 10 km s^{-1} , 1200 m s^{-1} et 100 m s^{-1} , respectivement. Au-delà de 1 μs , la dynamique oscillatoire de la bulle est étudiée expérimentalement (par imagerie rapide) et théoriquement (par le modèle de Gilmore). Ensuite, une nouvelle méthode est proposée pour estimer la pression à l'initiation de la décharge. La technique est basée sur la réponse d'une 'bulle test' qui se trouve dans le champ acoustique d'une nouvelle décharge dont on veut connaître la pression. Typiquement, elle est aux environs 80 bar. La spectroscopie d'émission optique, entre 300 et 800 nm, a montré une dominance des rayonnements continus pendant les premières 200 ns qui ont été attribués à la recombinaison électron-ion. Au-delà de 200 ns, les rayonnements continus s'effondrent et les raies d'émission (atomiques et moléculaires) dominant alors sur le spectre. L'étude de l'élargissement de la raie d'émission de l'hydrogène $\text{H}\alpha$ a montré que la densité électronique peut atteindre 10^{19} cm^{-3} . En ce qui concerne l'interaction de la décharge avec la surface des électrodes, nous avons pu démontrer que le diamètre de l'impact créé est gouverné par la quantité de charges déposée. En revanche, la morphologie de l'impact est une résultante d'un équilibre entre la force due à la pression du plasma et la force de Marangoni. Nous avons étudié dans une dernière partie la possibilité de synthétiser des nanoparticules de platine (diamètre 5 nm) insérées dans une matrice de carbone hydrogéné présentant un ordre à courte distance.

Mots-clés : plasma en phase liquide ; interaction plasma-surface ; spectroscopie d'émission optique ; ombroscopie ; dynamique de bulle ; onde de choc ; effet Marangoni ; nanoparticules ; microplasma.

Abstract:

In this document, we report our work on electrical discharges formed between a tip electrode and a plane electrode, both immersed in liquid heptane. One of the specific conditions selected for this work is the choice of a micrometric gap distance. Typically, gaps were between 10 and 150 μm , corresponding to breakdown voltages between 1 and 15 kV. From breakdown up to 1 μs , the plasma discharge was characterized by shadowgraphy and optical emission spectroscopy (OES). Shadowgraphy results showed that the velocities of streamer, shock wave and bubble interface are about 10 km s^{-1} , 1200 m s^{-1} and 100 m s^{-1} , respectively. Beyond 1 μs , experimental (by fast imaging) and theoretical (by Gilmore model) studies of the oscillatory dynamics of the bubble are made. Then, we proposed a new method to estimate the pressure at discharge breakdown. The technique is based on the response of a 'test bubble' present in the acoustic field of a new discharge whose pressure is to be known. It is estimated to be about 80 bar. Optical emission spectroscopy, between 300 and 800 nm, showed a dominance of continuous radiations during the first 200 ns which were attributed to electron-ion recombination processes. Beyond 200 nm, continuous radiations collapse and then, the emission lines (atomic and molecular) dominate the spectrum. The study of the $\text{H}\alpha$ line broadening showed that the electron density can reach 10^{19} cm^{-3} . Regarding the interaction of the discharge with the electrode surfaces, we demonstrated that the diameter of the impact is governed by the quantity of charges deposited by the discharge. However, the impact morphology is determined by a balance between the force exerted by the plasma pressure and the Marangoni's force. Finally, we studied the possibility to synthesize platinum nanoparticles (5 nm in diameter) embedded in a matrix of hydrogenated carbon exhibiting a short range order.

Keywords: plasma in liquid ; plasma-surface interaction ; optical emission spectroscopy ; shadowgraphy ; bubble dynamics ; shockwave ; Marangoni effect ; nanoparticles ; microplasma.