

Diagnostic des plasmas : la pression monte !

G. Henrion et toute l'équipe plasma – procédés - surface



Institut Jean Lamour, CNRS – Université de Lorraine, Nancy



Réseau des plasmas froids - CNRS



1 – Introduction – Quels diagnostics pour quels plasmas ?

Diagnostic plasma

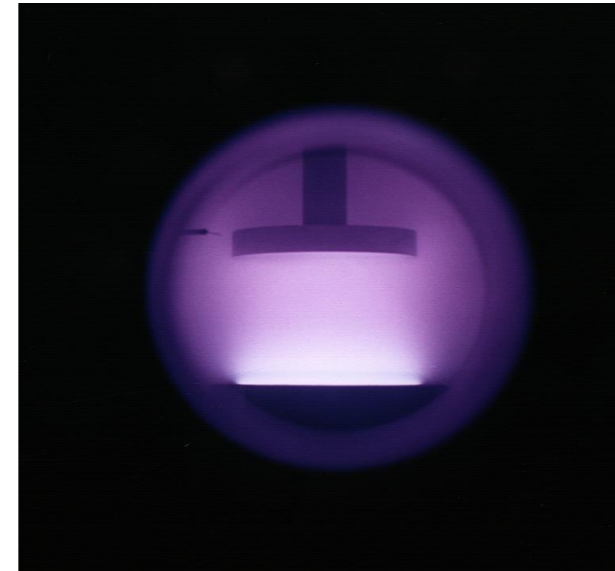
Sondes électriques (Langmuir, Hairpin, RFA, ...)
Spectroscopie d'émission (OES, actinométrie, pyrométrie, ...)
Diffusion optique (Rayleigh, Thomson, ...)
Spectroscopie laser (AAS, CRDS, ICLAS, ...)
Effet Kerr
Ombroscopie, Schlieren
Imagerie, vidéo (iCCD, streak, ...)
Ondes HF (Interférométrie, polarimétrie, réflectométrie, ...)
Spectrométrie de masse
Sondes catalytiques
Sondes thermiques
Sondes de courant, de tension
Capteurs de pression
Capteurs Hall

Plasma gazeux
Monophasique
Basse pression

$L \sim 0,01 - 1 \text{ m}$

$P \leq 1 \text{ mbar}$

$t \sim \text{minute}$



1 - Introduction – Quels diagnostics pour quels plasmas ?

Diagnostic plasma

~~Sondes électriques (Langmuir, Hairpin, RFA, ...)~~

Spectroscopie d'émission (OES, actinométrie, pyrométrie, ...)

Diffusion optique (Rayleigh, Thomson, ...)

Spectroscopie laser (AAS, CRDS, ICLAS, ...)

Effet Kerr

Ombroscopie, Schlieren

Imagerie, vidéo (iCCD, streak, ...)

~~Ondes HF (Interférométrie, polarimétrie, réflectométrie, ...)~~

Spectrométrie de masse

~~Sondes catalytiques~~

~~Sondes thermiques~~

Sondes de courant, de tension

~~Capteurs de pression~~

~~Capteurs Hall~~

Micro-plasma gazeux

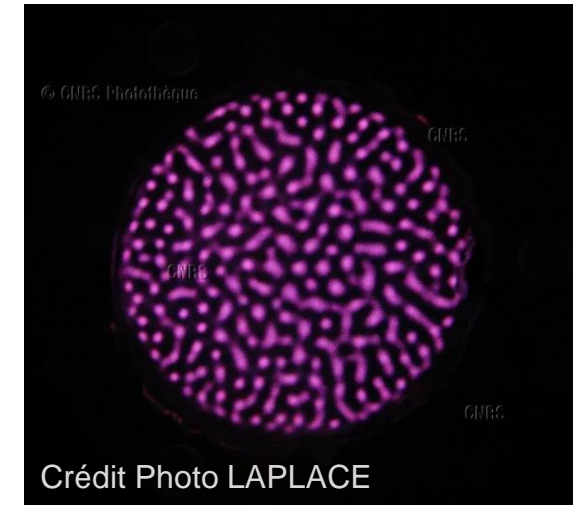
Monophasique

Pression atmosphérique

$L \leq 1 \text{ mm}$

$P \sim 1 \text{ bar}$

$t \leq \text{s}$



1 - Introduction – Quels diagnostics pour quels plasmas ?

Diagnostic plasma

~~Sondes électriques (Langmuir, Hairpin, RFA, ...)~~

Spectroscopie d'émission (OES, actinométrie, pyrométrie, ...)

~~Diffusion optique (Rayleigh, Thomson, ...)~~

~~Spectroscopie laser (AAS, CRDS, ICLAS, ...)~~

Effet Kerr

Ombroscopie, Schlieren

Imagerie, vidéo (iCCD, streak, ...)

~~Ondes HF (Interférométrie, polarimétrie, réflectométrie, ...)~~

~~Spectrométrie de masse~~

~~Sondes catalytiques~~

~~Sondes thermiques~~

Sondes de courant, de tension

~~Capteurs de pression~~

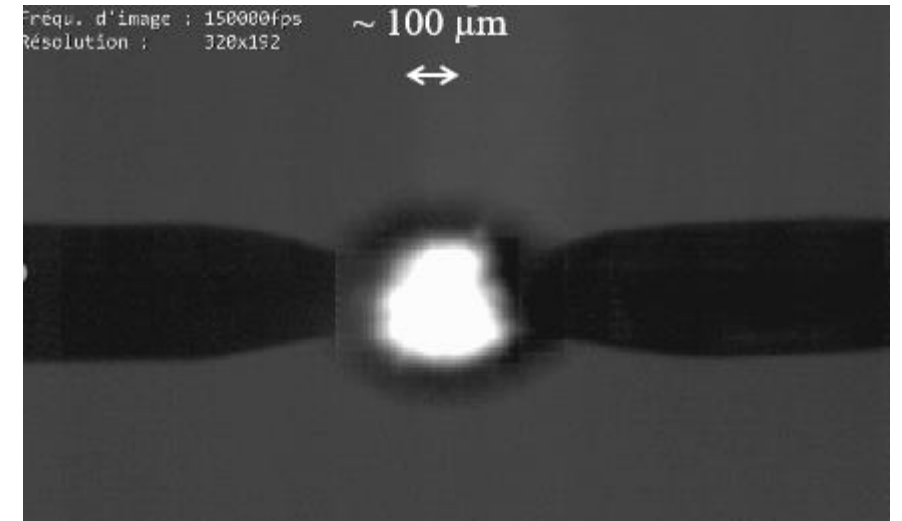
~~Capteurs Hall~~

Plasmas / Liquides
Multiphasique
(Très) haute pression

$L \leq 10 \mu\text{m}$

$P \geq 100 \text{ bar}$

$t \sim \mu\text{s}$



1 – Introduction – Les problématiques

Pression ($\gg 1$ bar)



Collisions prépondérantes

Gaines collisionnelles



Quenching

Perturbation des niveaux électroniques

Briéveté (ns - μ s)



Faible luminosité

Diagnostic non perturbateur ?



Mesures rapides

Décharges répétées, périodiques

Taille (μ m – mm)



Dans le temps

Dans l'espace



Synchronisation ?

Où sonder ?

Spectroscopie d'émission

- **Elargissement des raies spectrales**
- **Tracés de Boltzmann**
- **Emission de continuum**

Plasmas dans les liquides

- **Décharges impulsionnelles dans les liquides**
- **Oxydation micro-arc**
plasma electrolytic oxidation
- **Quelques phénomènes surprenants (encore inexpliqués)**

Auto-organisation de décharges

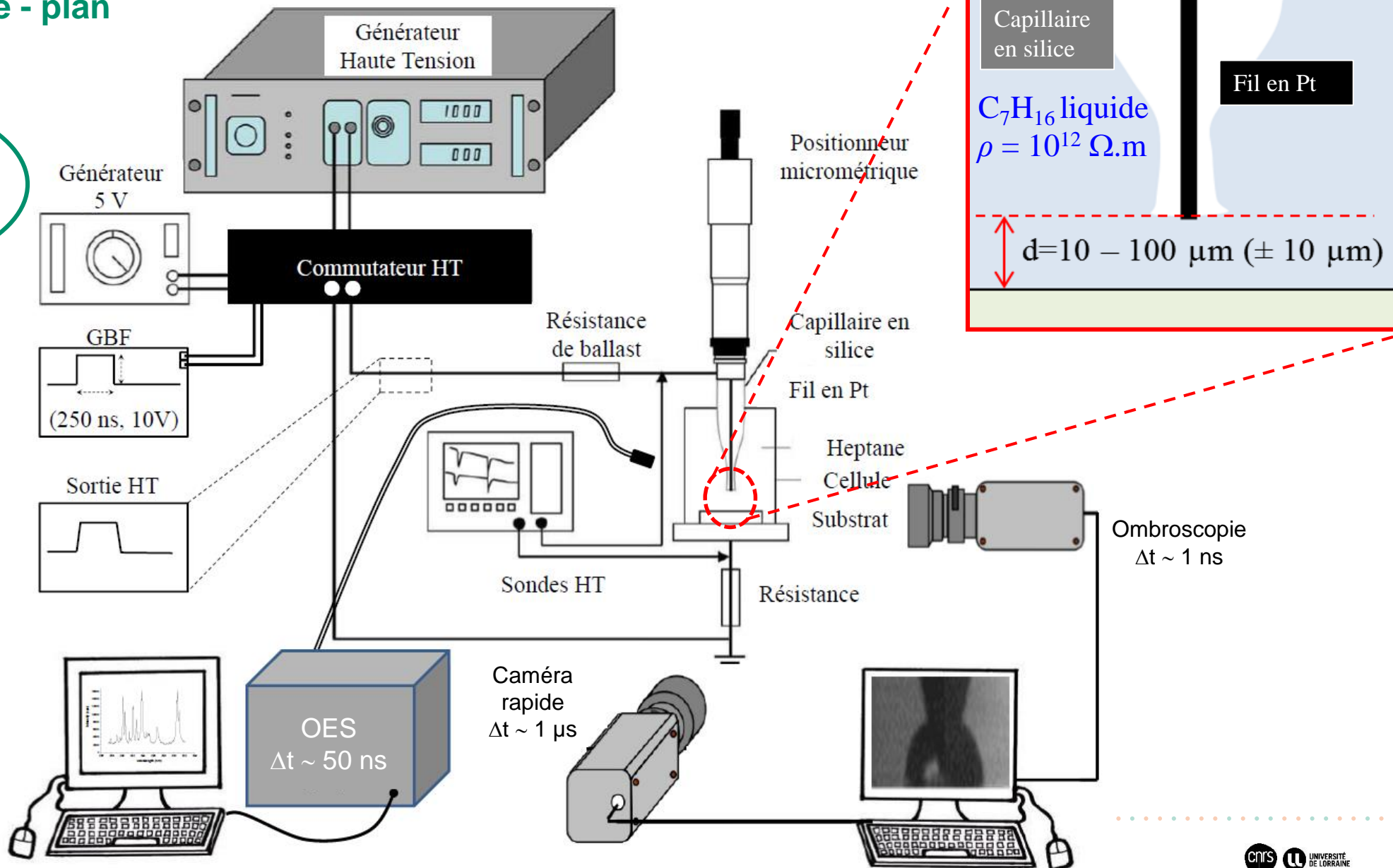
Décharges mobiles

Décharges impulsionnelles dans un liquide diélectrique

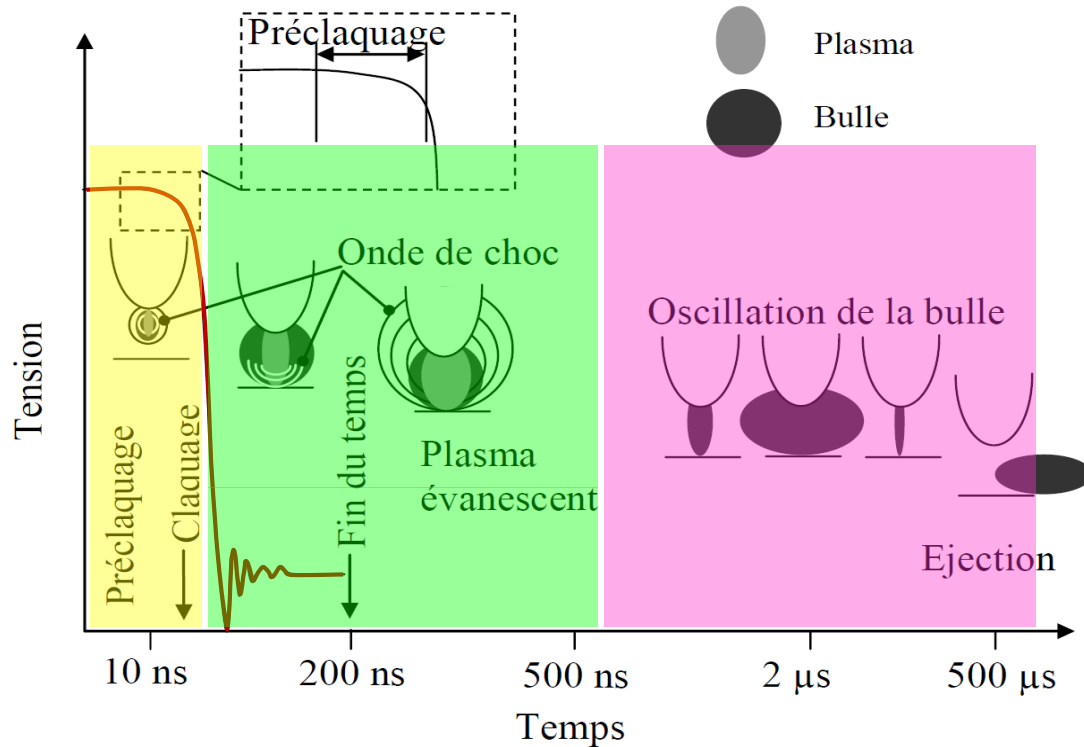
Décharges impulsionnelles dans un liquide diélectrique

Décharge pointe - plan

Impulsion de tension
0 – 15 kV
~ 100 ns



Décharges impulsionnelles dans un liquide diélectrique



1. Préclaquage:

- changement de phase,
- ionisation directe,

2. Propagation d'un streamer:

Les charges d'espaces créent un champ électrique intense ce qui conduit à la propagation d'un streamer: $100 \text{ m/s} < v < 100 \text{ km/s}$

3. Onde de choc:

L'avancement du streamer dans le liquide conduit à l'émission de(s) onde(s) de choc(s).

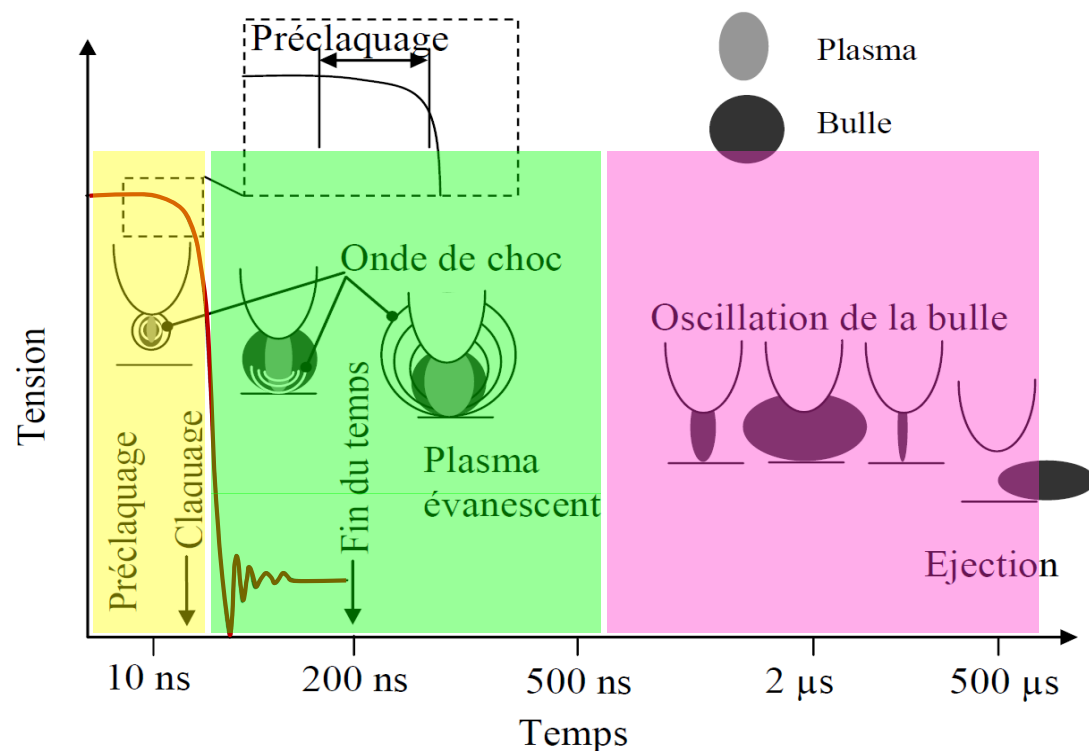
4. Claquage:

Développement d'un canal de plasma entre les deux électrodes (arc, étincelle, ...).

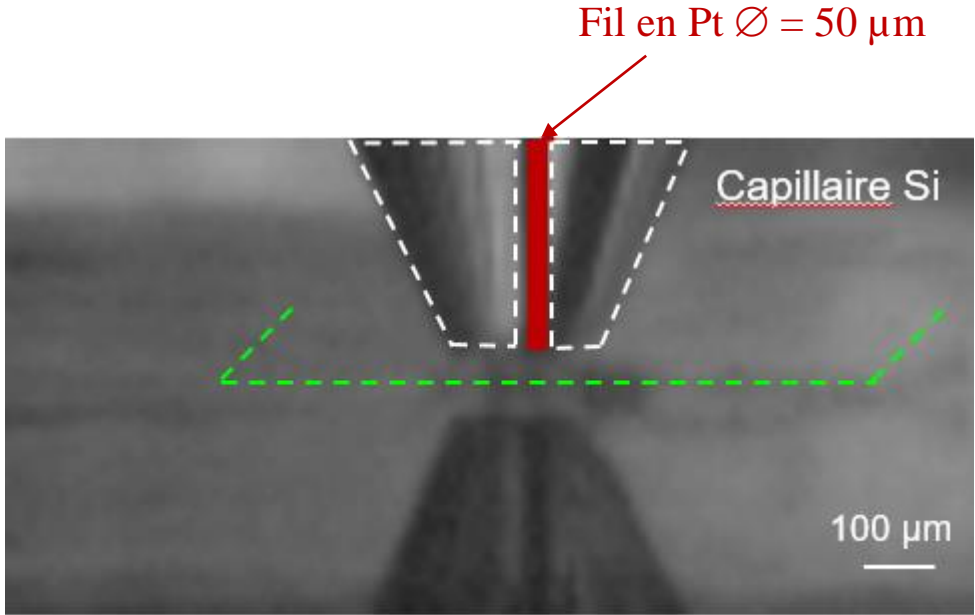
5. Formation d'une bulle:

Le plasma de forte pression et haute température conduit à la formation d'une bulle qui oscille avant d'être évacuée naturellement de l'espace interélectrodes.

Décharges impulsives dans un liquide diélectrique



Heptane
15 kV ; 200 ns



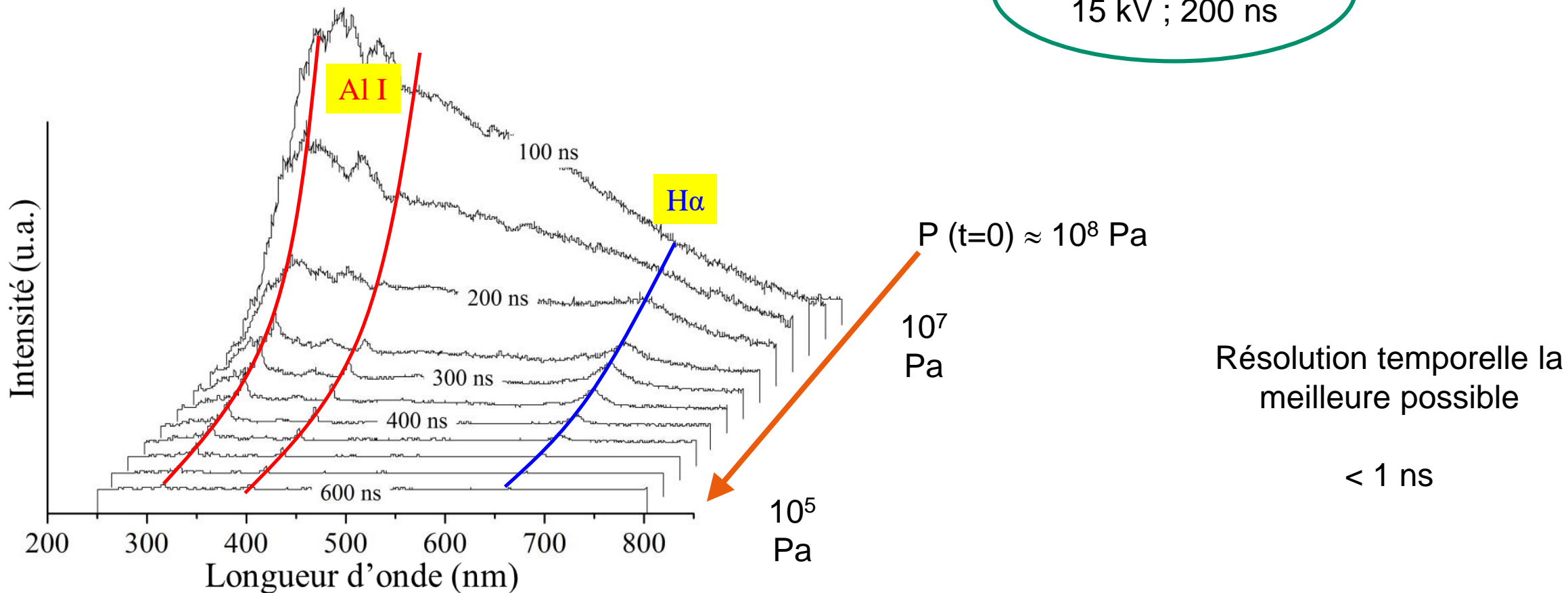
525000 fps

Durée totale ~ 500 μs

Décharges impulsionnelles dans un liquide diélectrique

Spectroscopie d'émission optique

Heptane
15 kV ; 200 ns



Thèse A. Hamdan, 2013

Spectroscopie d'émission optique – Elargissement des raies spectrales

Naturel $\Delta\lambda_N = \frac{1}{2\pi c} \lambda_0^2 \left(\frac{1}{\tau_u} + \frac{1}{\tau_l} \right)$

$\Delta\lambda_N(H_\alpha) \sim 5 \cdot 10^{-5} \text{ nm}$

Doppler $\Delta\lambda_D = 7,16 \cdot 10^{-7} \lambda_0 \sqrt{\frac{T(K)}{M(\text{uma})}}$

$\Delta\lambda_D(H_\alpha) \sim 4,7 \cdot 10^{-4} \sqrt{T(K)}$

$\Delta\lambda_D(H_\beta) \sim 3,48 \cdot 10^{-4} \sqrt{T(K)}$

Collision { Stark linéaire (H, hydrogénoïdes)

$\Delta\lambda_S \sim 2,5 \cdot 10^{-23} \alpha(Ne, Te) N_e^{2/3}$

Collision {

Pour H α : $N_e(\text{cm}^{-3}) \sim 8,8308 \cdot 10^{16} \Delta\lambda_S^{1,6005}(\text{nm})$

(Descoeudres 2006)

Stark quadratique

$\Delta\lambda_S \sim 2 \cdot 10^{-16} \left(1 + 1,75 \cdot 10^{-4} N_e^{1/4} a \left(1 - 0,068 N_e^{1/6} T_e^{-1/2} \right) \right) N_e \omega$

Ne (cm-3)	$\Delta\lambda_{\text{stark}}$ (nm)
1,00E+10	0,00005
1,00E+11	0,00019
1,00E+12	0,00081
1,00E+13	0,00342
1,00E+14	0,01443
1,00E+15	0,06083
1,00E+16	0,25641
1,00E+17	1,08079
1,00E+18	4,55559
1,00E+19	19,20211
1,00E+20	80,93822



Spectroscopie d'émission optique – Elargissement des raies spectrales

Collision { résonnance

$$\Delta\lambda_R = K_{jj'} \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{2j+1}{2j'+1}} \frac{e^2 \lambda_0^2 f_{jj'} N \lambda_{jj'}}{4\pi\epsilon_0 m_e c^2}$$

Collision { van der Waals

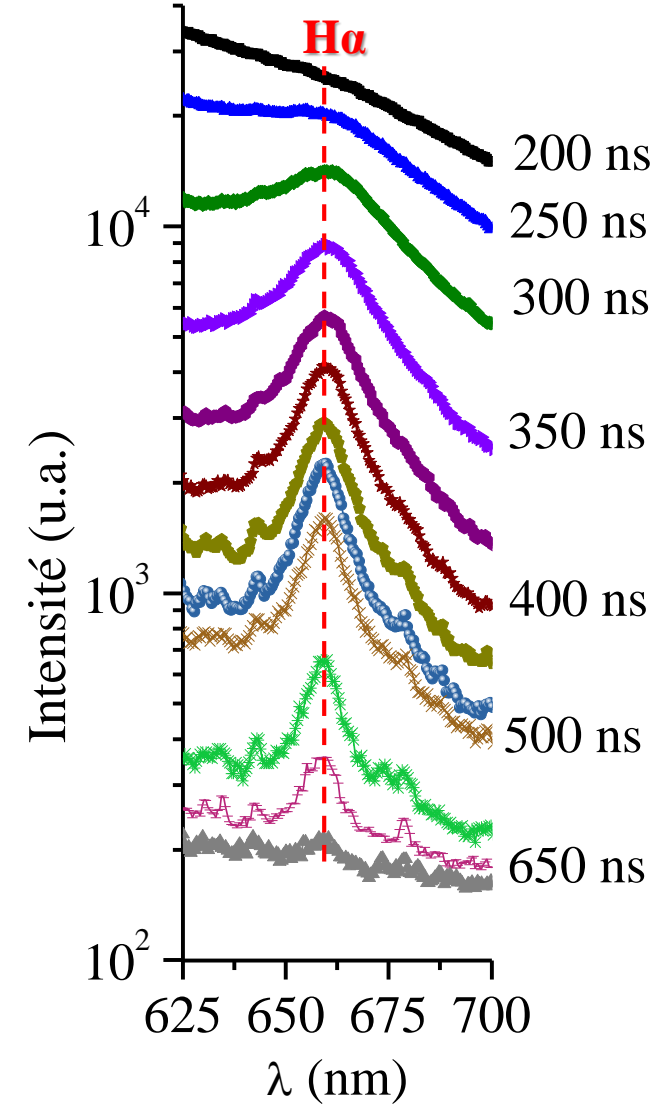
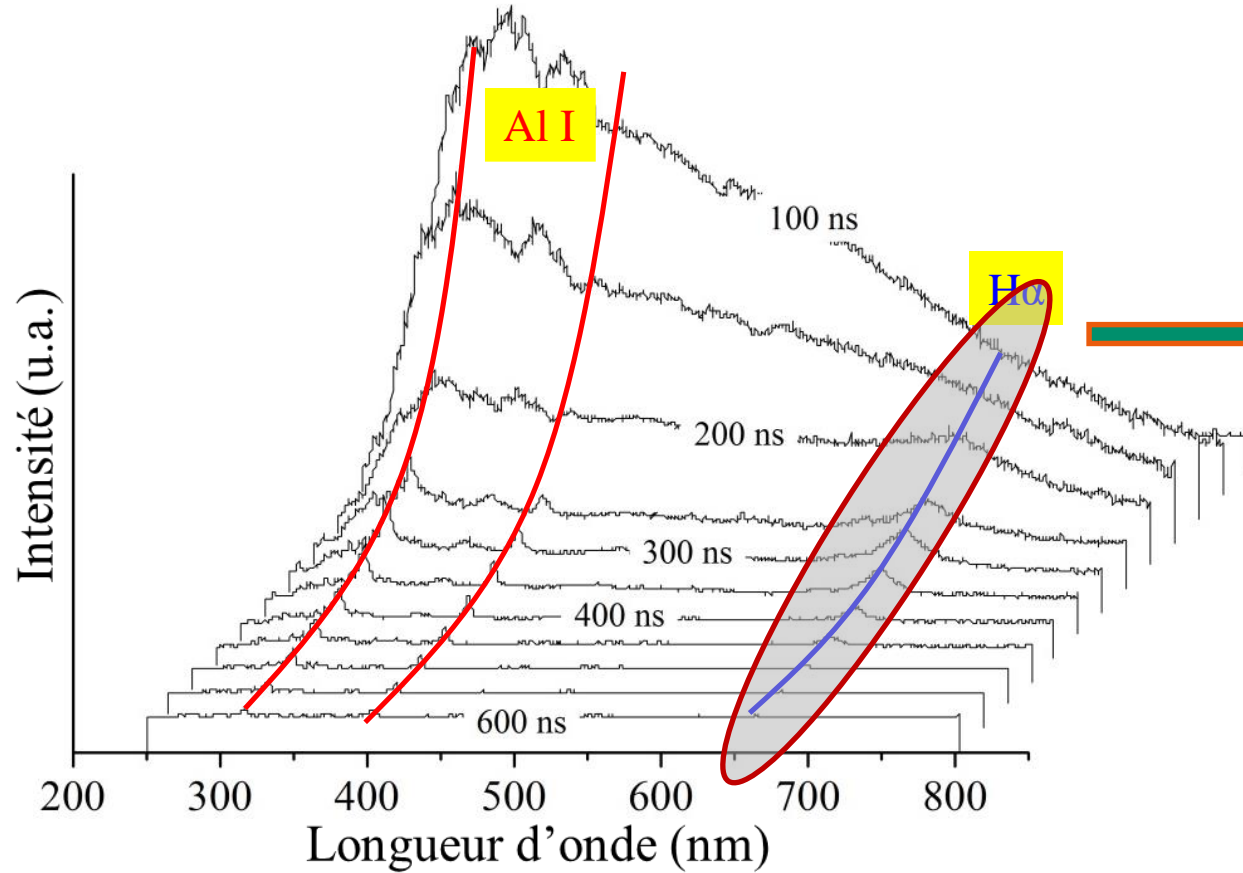
$$\Delta\lambda_{vdw} \sim 8,1 \frac{\lambda_0^2}{2\pi c} C_6^{2/5} v_{th}^{3/5} N$$

Impact

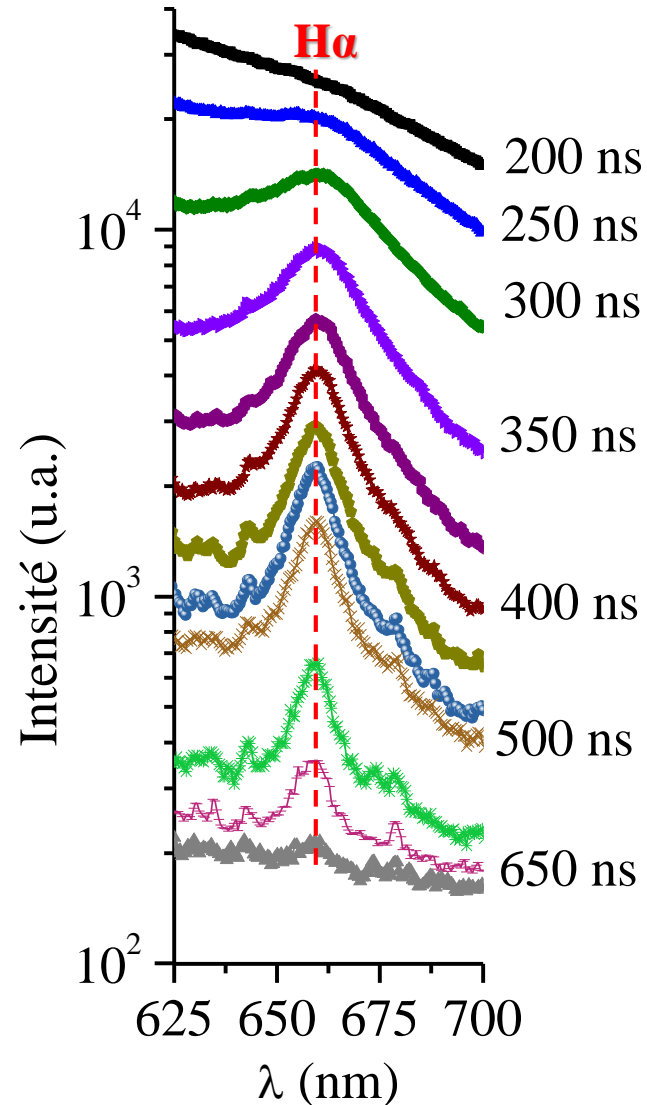
$$\Delta\lambda_{vdw} \sim 0,411\pi^2 \frac{\lambda_0^2}{c} C_6 N^2$$

Quasi-statique

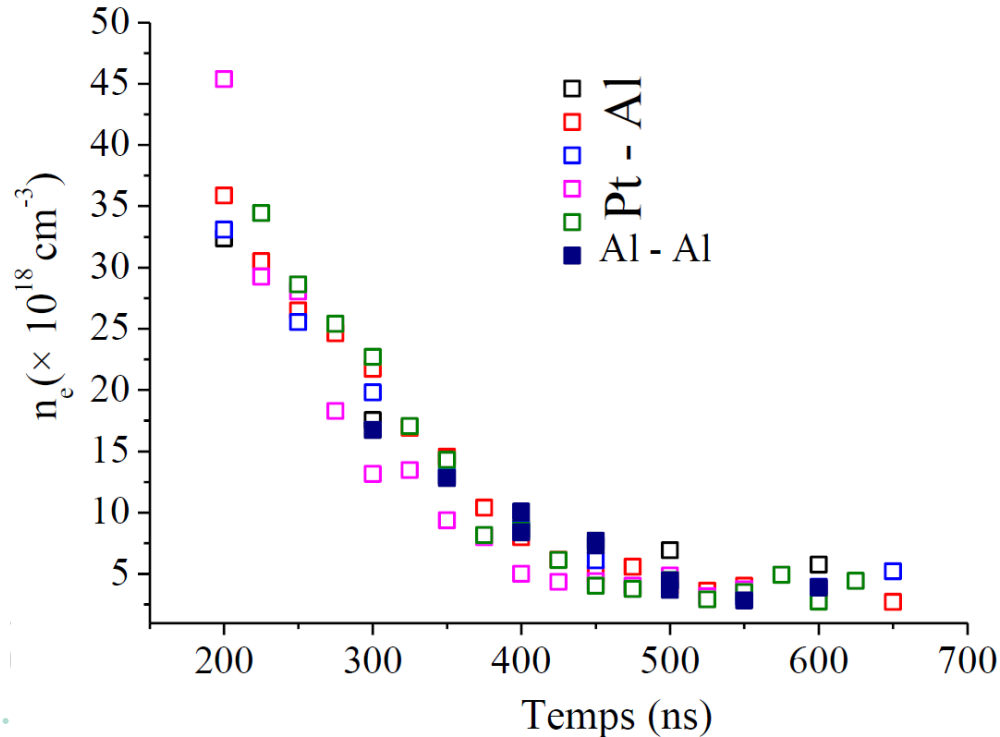
Spectroscopie d'émission optique – Elargissement des raies spectrales



Spectroscopie d'émission optique – Elargissement des raies spectrales



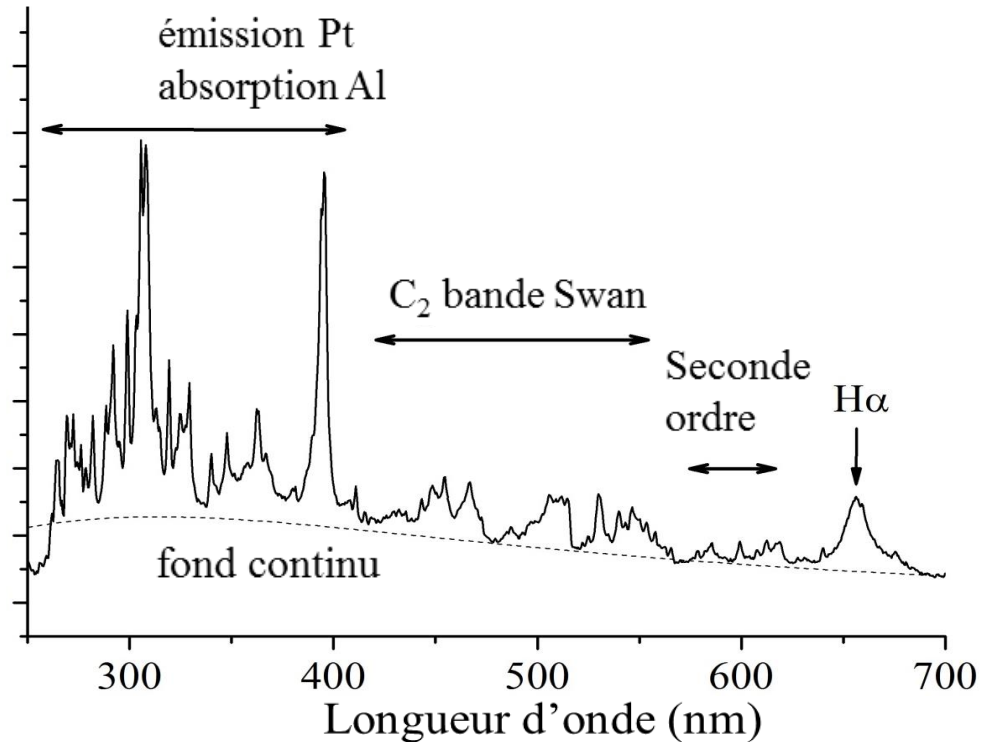
Élargissements sur H α	Expression	Conditions	Valeur en nm
Naturel	constant	$T = 10\ 000\ \text{K}$ $P = 100\ \text{bar}$ $n_e = 10^{19}\ \text{cm}^{-3}$	$11,2 \times 10^{-5}$
Doppler	$4,7 \times 10^{-4} T(\text{K})^{0,5}$		0,047
Van der Waals	$5,4 \times P(\text{bar})/T(\text{K})^{0,7}$		0,85
Stark	$3,86 \times 10^{-12} n_e(\text{cm}^{-3})^{0,668}$		19



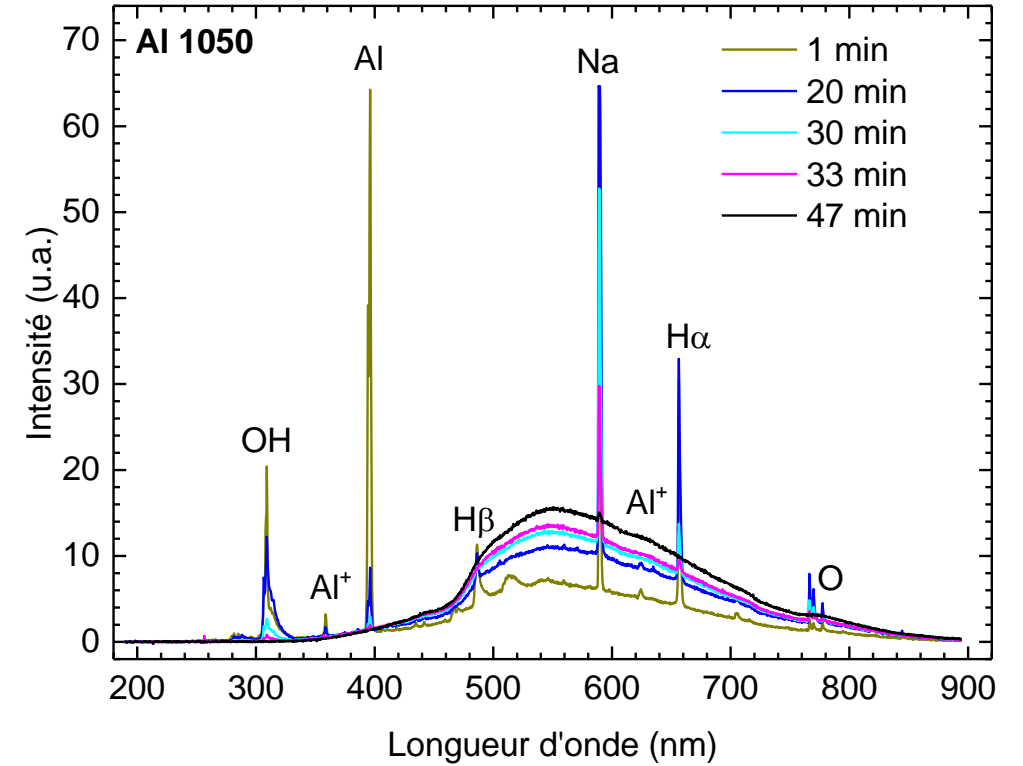
Possibilité d'auto-absorption pour $n_e > 10^{19}\ \text{cm}^{-3}$

Spectroscopie d'émission optique – Emission d'un continuum

Spectroscopie d'émission optique



Oxydation micro-arc

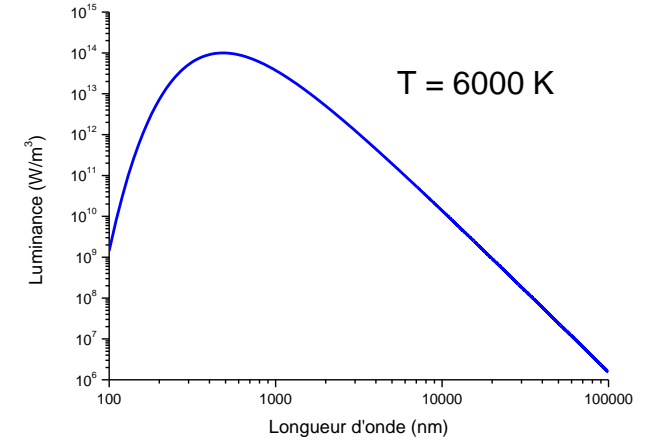


Thèse A. Hamdan, 2013

Spectroscopie d'émission optique – Emission d'un continuum

Planck

$$\varepsilon_P(x, \lambda) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \left[\exp\left(\frac{hc}{\lambda k T_e(x)}\right) - 1 \right]^{-1}$$



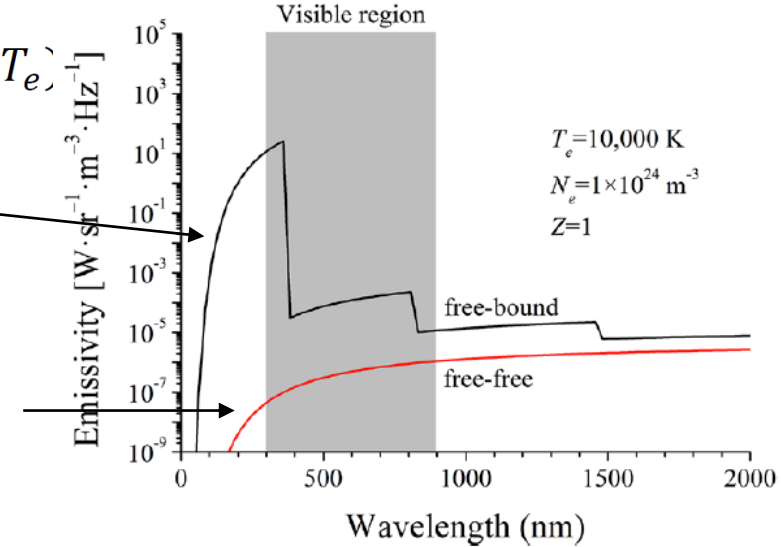
Recombinaison
électron-ion
libre-lié

$$\varepsilon_R(x, \lambda) = \frac{16\pi e^6}{3c^2 \sqrt{6\pi m_e^3 k}} \frac{n_e(x) n_i(x, T_e)}{\lambda^2 \sqrt{T_e}} \left[1 - \exp\left(-\frac{hc}{\lambda k T_e}\right) \right] \frac{1}{c(4\pi \varepsilon_0)^3} Z^2 \xi(\lambda, T_e)$$

Bremsstrahlung
libre - libre

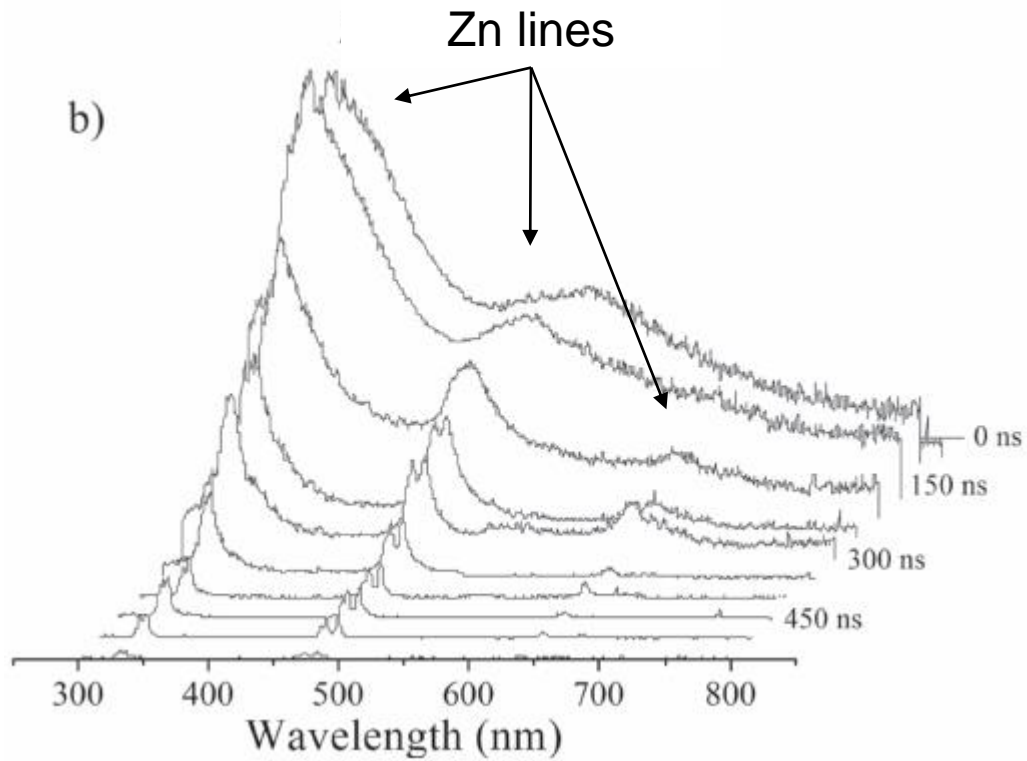
$$\varepsilon_B^{ei}(x, \lambda) = \frac{16\pi e^6}{3c^2 \sqrt{6\pi m_e^3 k}} \frac{n_e(x) n_i(x, T_e)}{\lambda^2 \sqrt{T_e}} \exp\left(-\frac{hc}{\lambda k T_e}\right) \frac{1}{c(4\pi \varepsilon_0)^3} Z^2 G_Z(\lambda, T_e)$$

$$\varepsilon_B^{ea}(x, \lambda) = \frac{32e^3}{3c^3} \left(\frac{k}{2\pi m_e}\right)^{\frac{3}{2}} n_e(x) n_0 T_e^{\frac{3}{2}}(x) \frac{1}{c(4\pi \varepsilon_0)^3} G_0(\lambda, T_e)$$

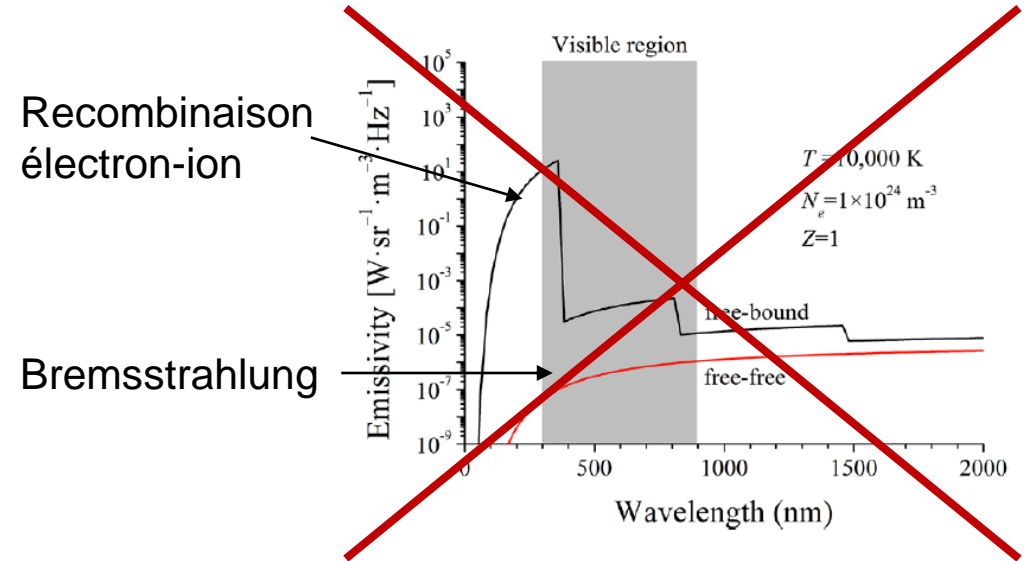


Spectroscopie d'émission optique – Emission d'un continuum

Décharge pointe-pointe (Zn-Zn) dans l'azote liquide

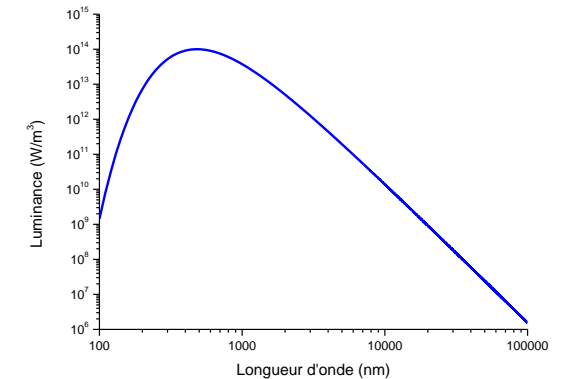


T. Belmonte et al. PSST 27 (2018) 074004



Continuum pour les temps courts

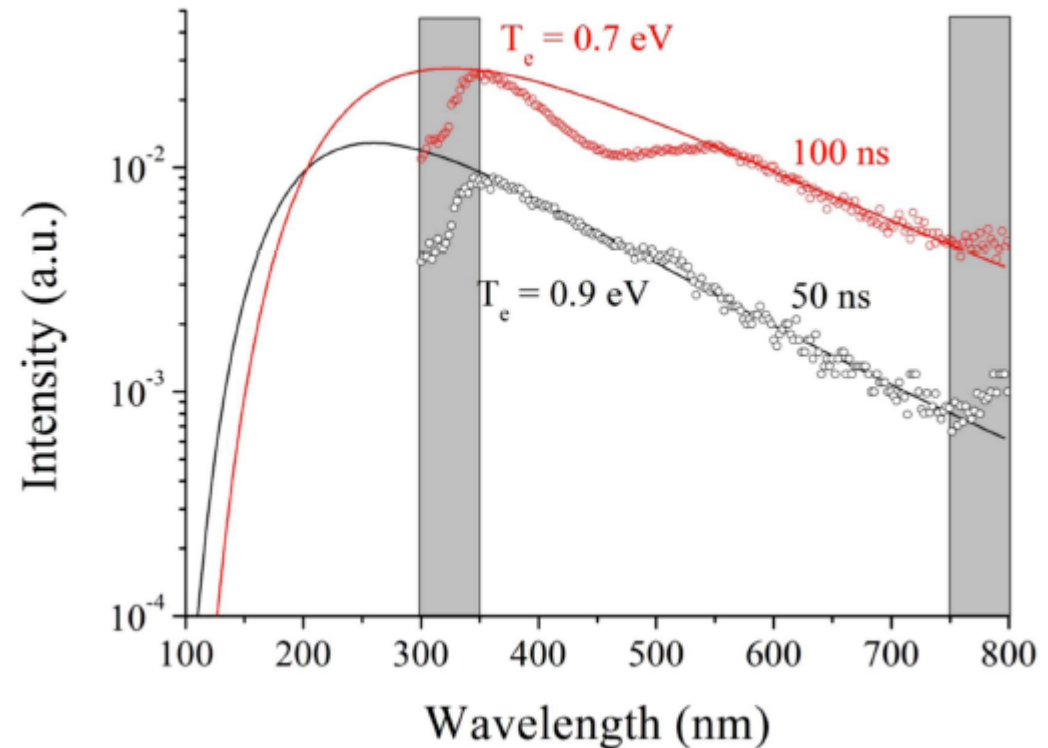
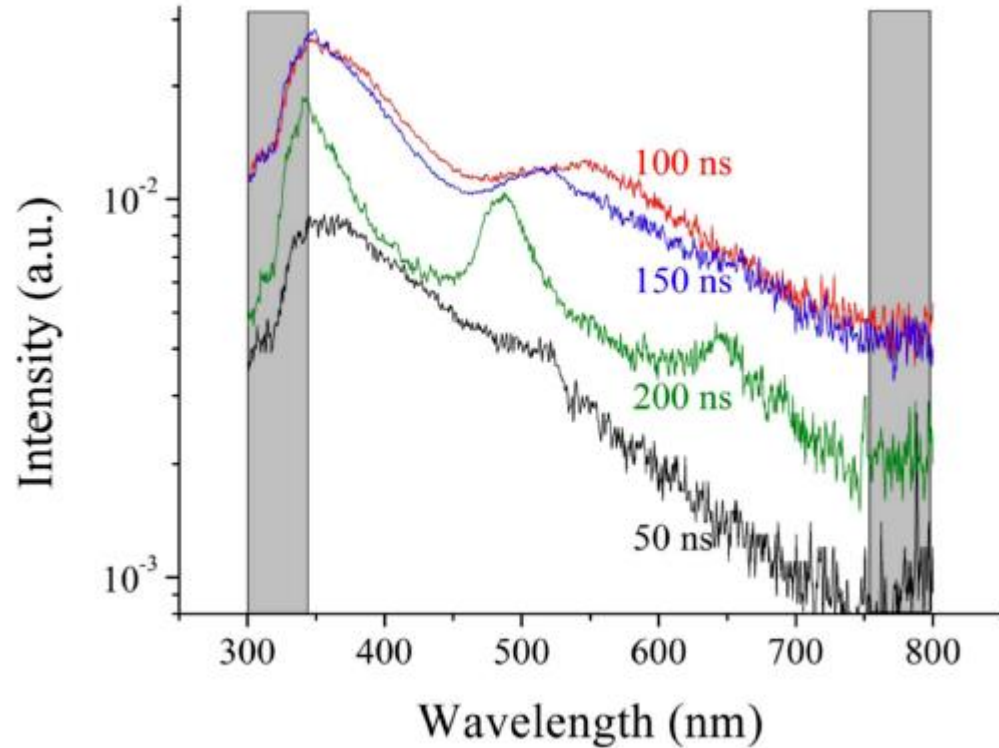
Planck



T. Belmonte et al. PSST 24 (2015) 064003

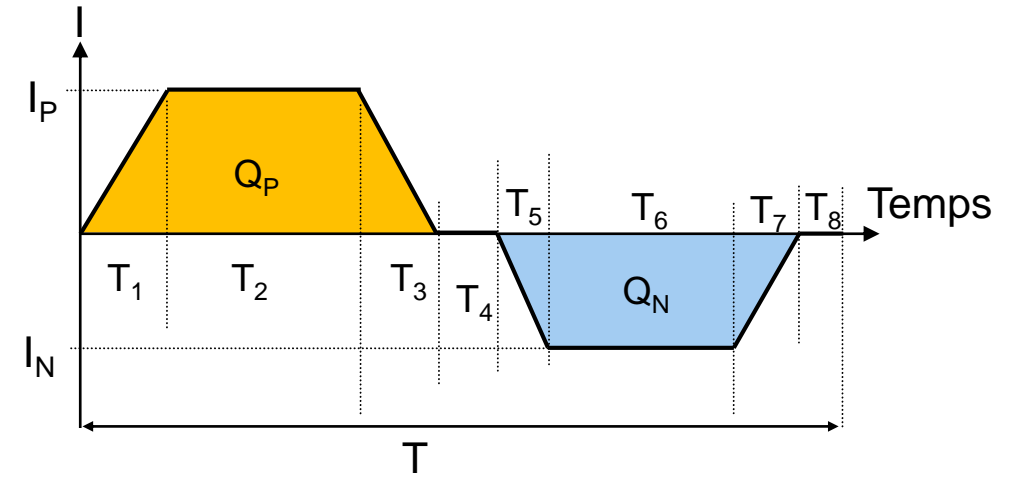
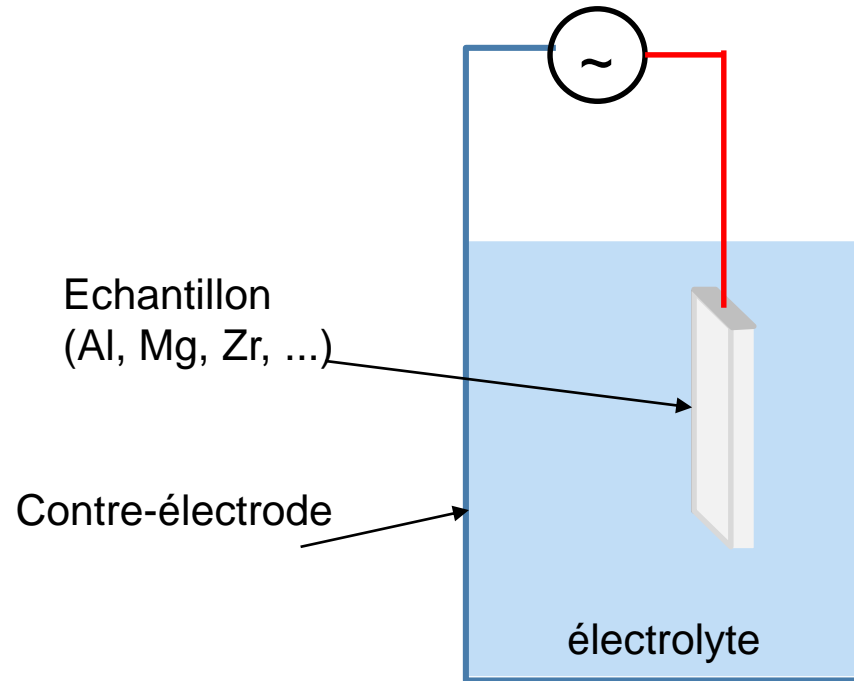
Spectroscopie d'émission optique – Emission d'un continuum

Décharge pointe-pointe (Zn-Zn) dans l'azote liquide



Décharges aléatoires – Oxydation micro-arc

Décharges aléatoires – Oxydation micro-arc



$$J_P \sim 40 \text{ A/dm}^2$$



$$V_P \sim 500 - 800 \text{ V}$$

Décharges aléatoires – Oxydation micro-arc



24 images / s

Comment isoler 1 décharge ?



Décharges aléatoires – Oxydation micro-arc

Diamètre d'une décharge : $\varnothing = 0,1 - 0,8$ mm

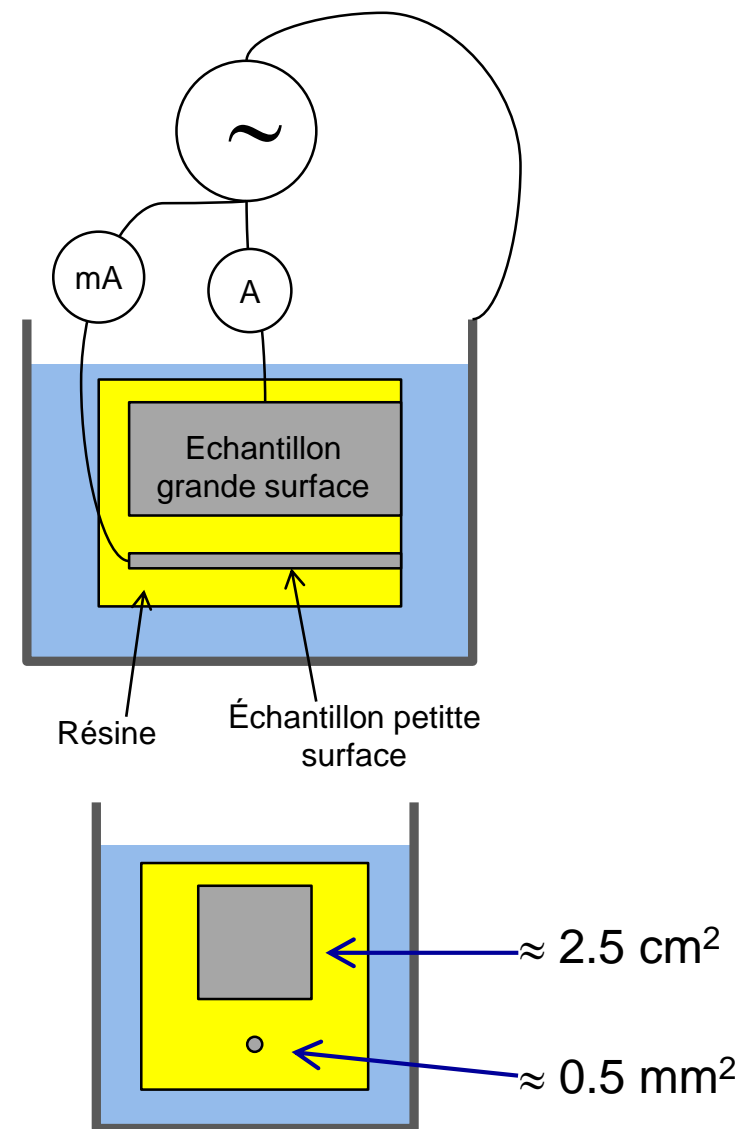


2 échantillons en parallèle

$$S_{\text{petit échantillon}} \approx S_{\text{décharge}}$$



1 seule décharge à la fois



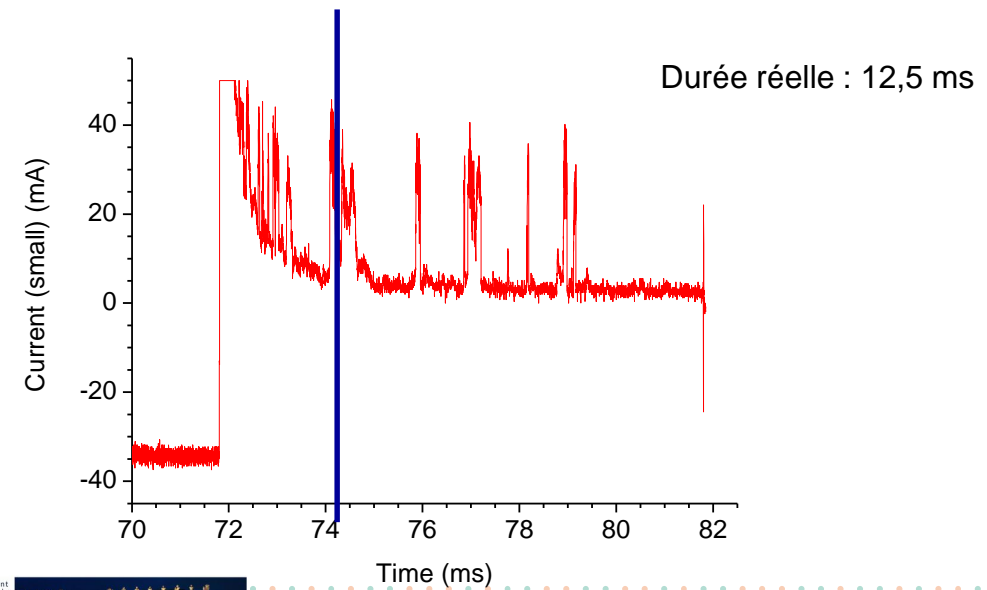
D'après C. S. Dunleavy, J. A. Curran, & T. W. Clyne,
Appl. Surf. Sci., **268** (2013), 397-409

Décharges aléatoires – Oxydation micro-arc



24 images / s

125 000 images / s



Oxydation micro-arc – Spectroscopie d'émission optique

Raie de l'électrolyte
(K, O, H Na)

Raies du substrat
(Al, Cu)

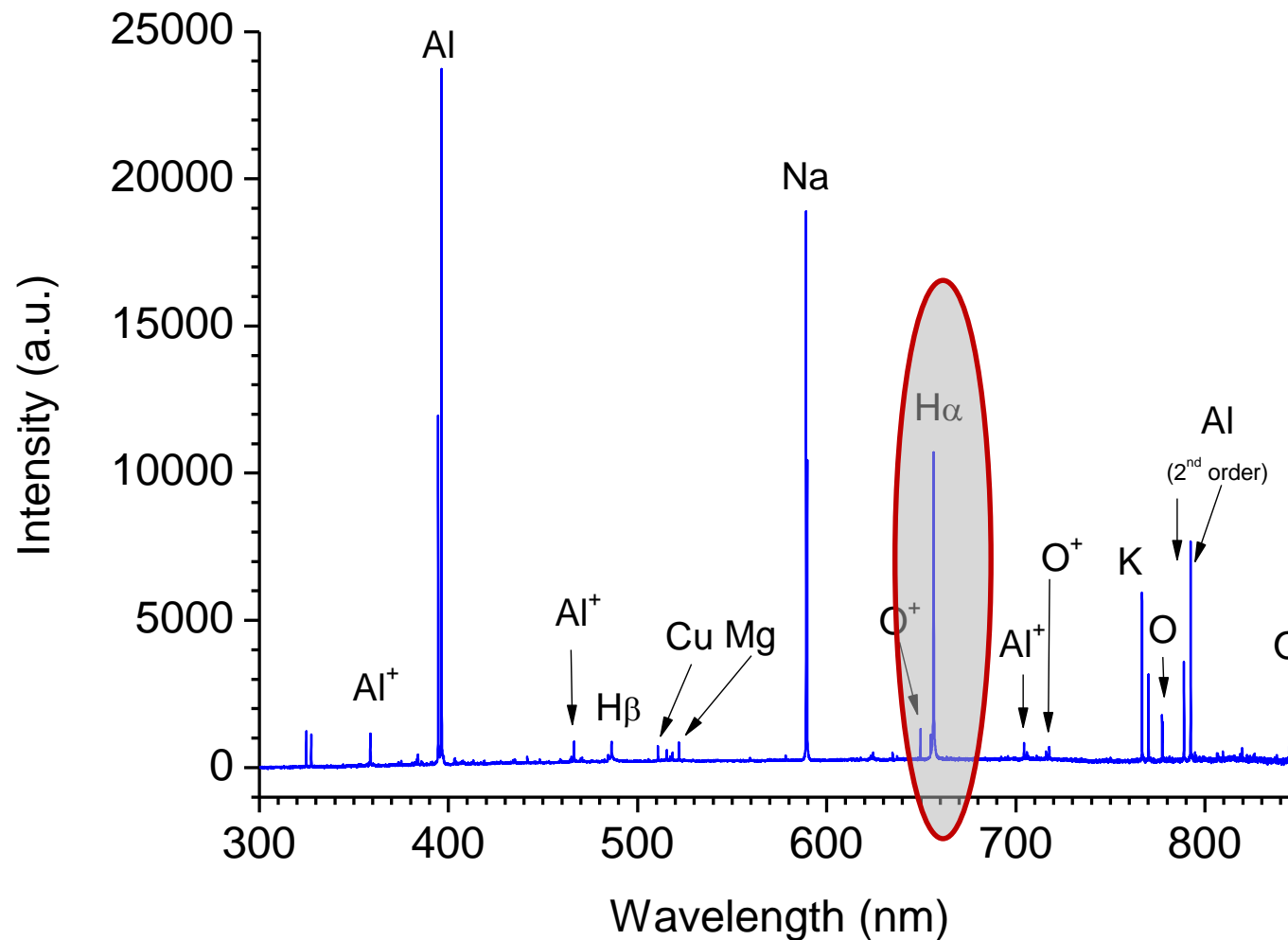
Raies d'hydrogène



Densité
électronique



Substrat Al



Oxydation micro-arc – Spectroscopie d'émission optique

Profil de la raie H α

- Interpolation par un profil de Voigt (Gauss \otimes Lorentz)

$$\Delta\lambda_{\text{Doppler}} \approx 0.02 \text{ nm}$$

$$\Delta\lambda_{\text{Spectro}} \approx 0.08 \text{ nm}$$

$$\Delta\lambda_{\text{Gauss}} \approx 0.08 \text{ nm}$$



~~$$\Delta\lambda_{\text{vdw}} \approx 0.01 \text{ nm} \text{ (P = 2 bars ; T = 10000 K)}$$~~

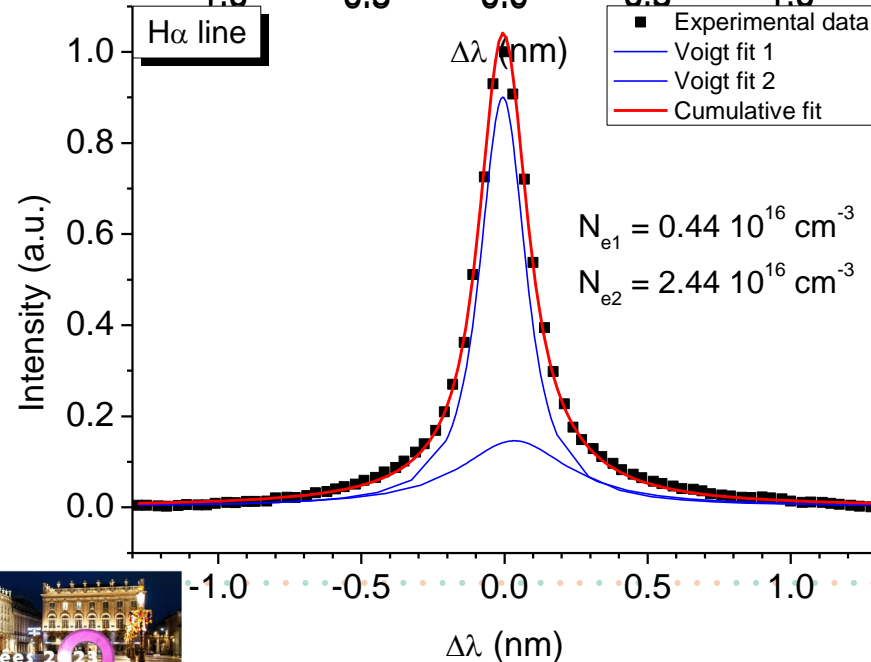
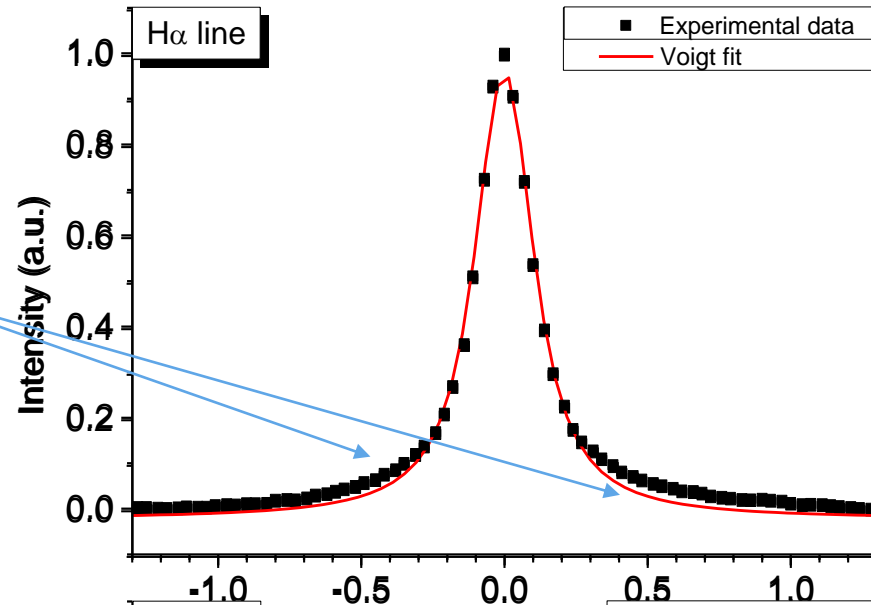
$$\Delta\lambda_{\text{Stark}} \approx 0.22 \text{ nm} \quad \longrightarrow \quad N_e \approx 7.8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$$

- Interpolation par deux profils de Voigt



$$N_e \approx 0.44 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$$

$$N_e \approx 2.44 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$$

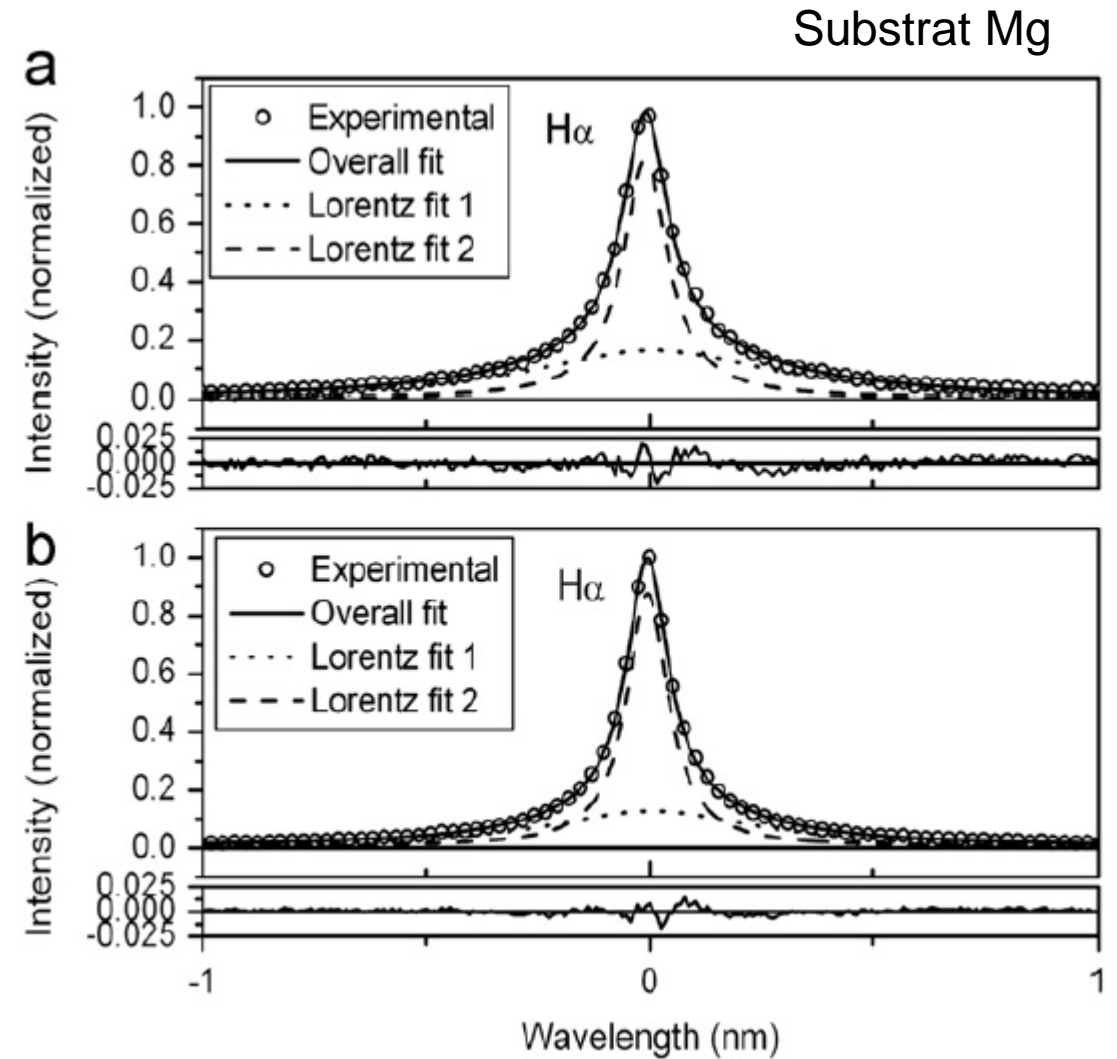


Oxydation micro-arc – Spectroscopie d'émission optique

Profil de la raie $H\alpha$

Phénomène observé par ailleurs sur d'autres matériaux

Auto-absorption de la raie $H\alpha$?



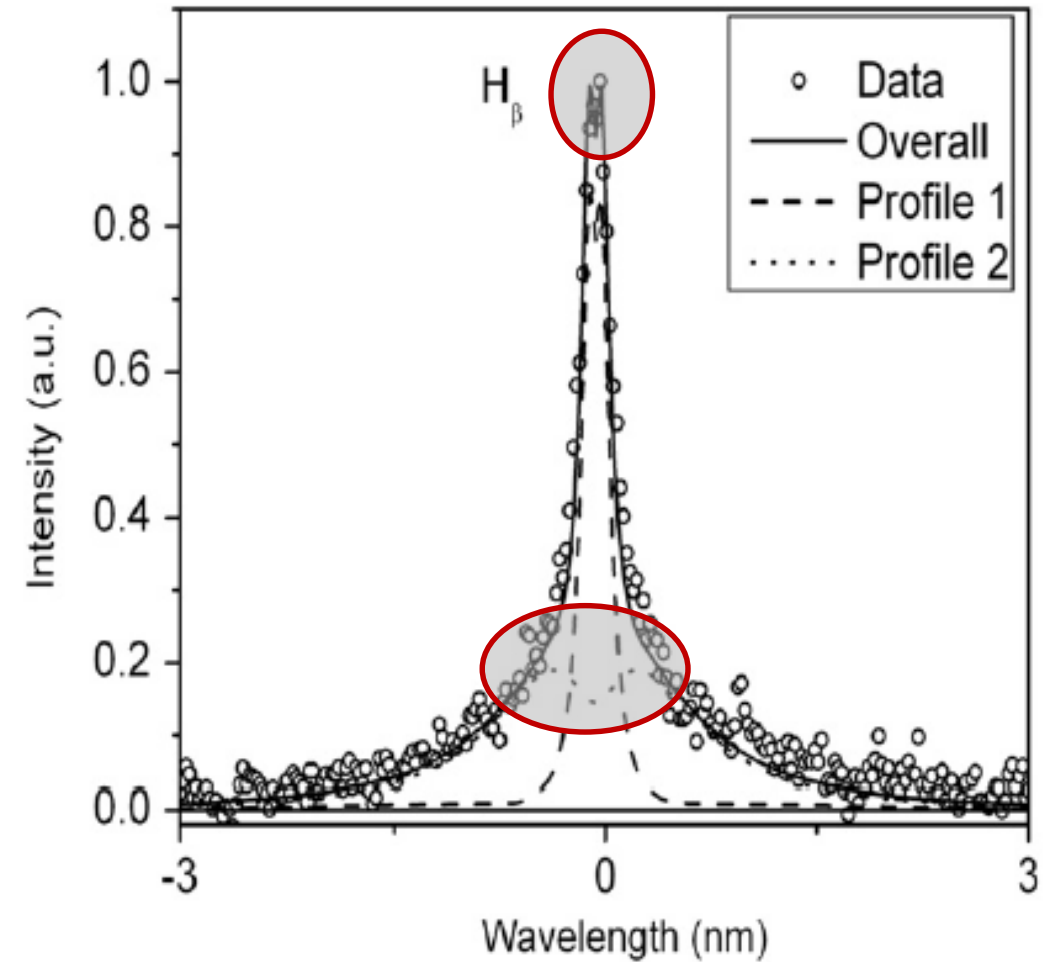
Oxydation micro-arc – Spectroscopie d'émission optique

Profil de la raie H β

Substrat Mg

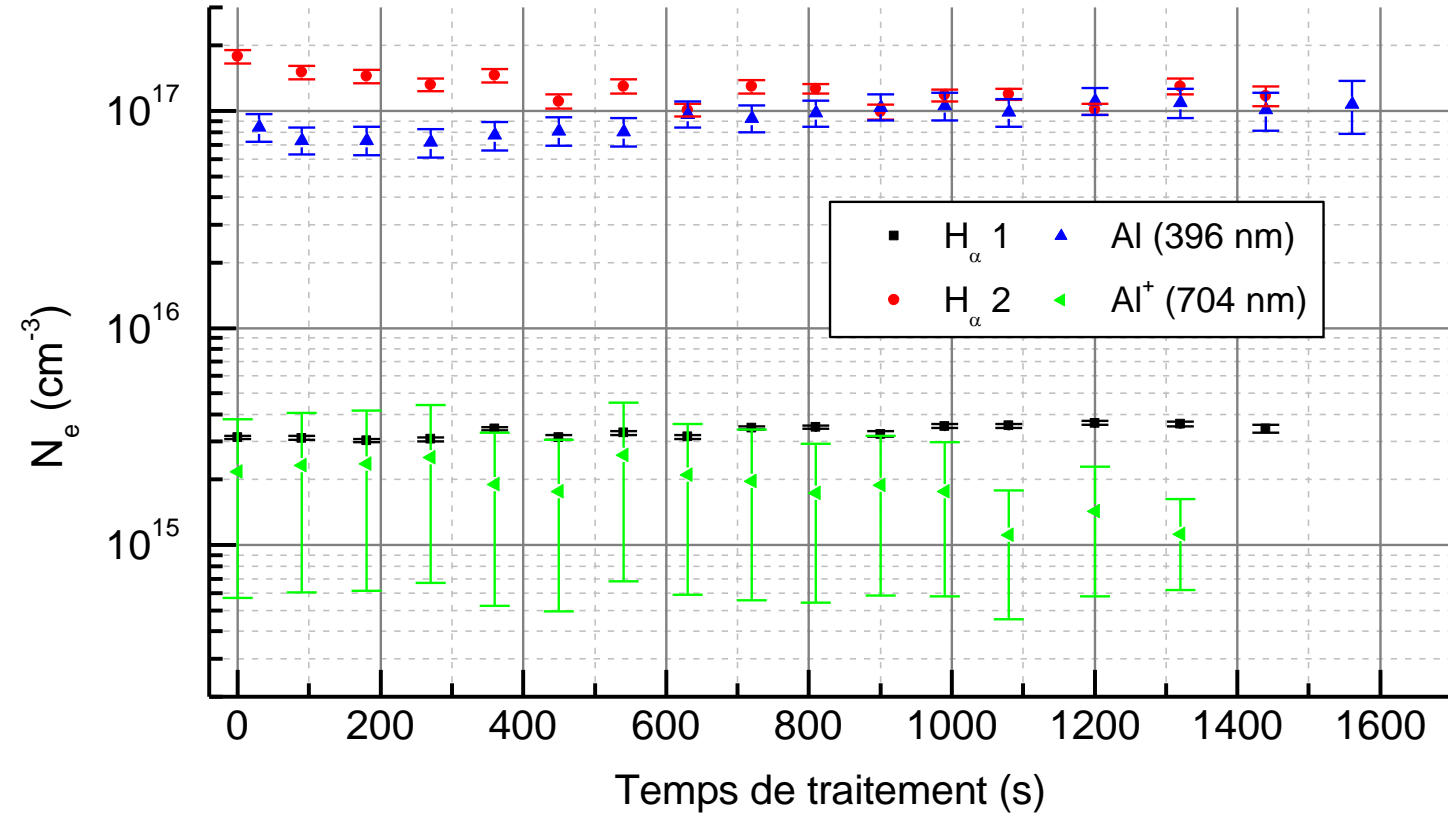
Auto-absorption

➔ $10^{15} < N_e \text{ (cm}^{-3}\text{)} < 10^{17}$



Jovović et al, JQSRT, 113 (2012) 1928-1937

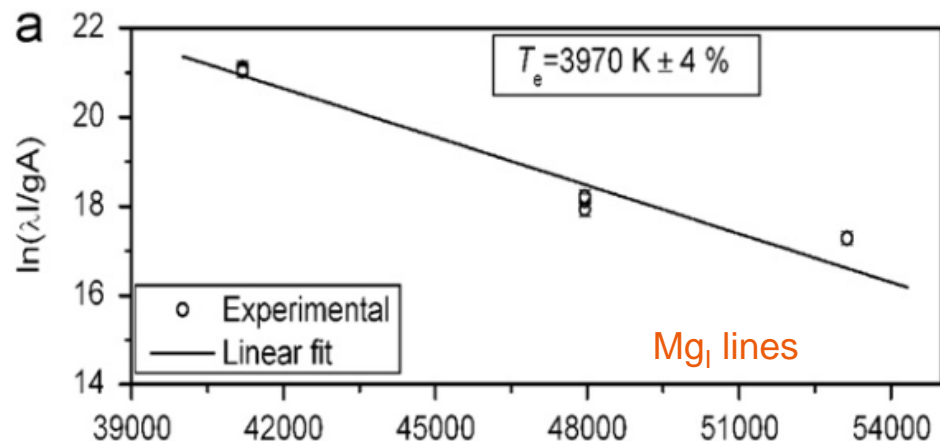
Oxydation micro-arc – Spectroscopie d'émission optique



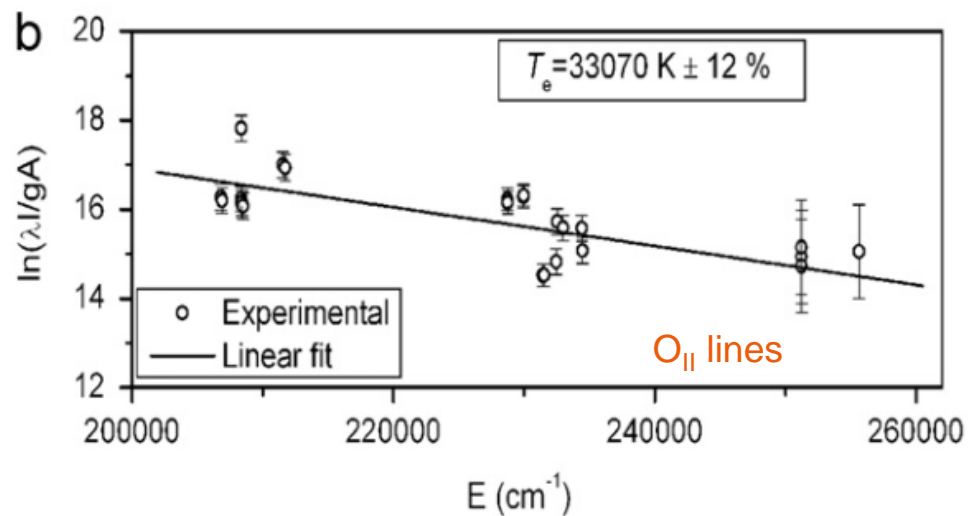
$$10^{15} < N_e (\text{cm}^{-3}) < 10^{17}$$

Oxydation micro-arc – Spectroscopie d'émission optique

Tracés de Boltzmann → Température d'excitation $\sim T_e$ (hypothèse ETL)



$T_e \approx 4000 \text{ K}$

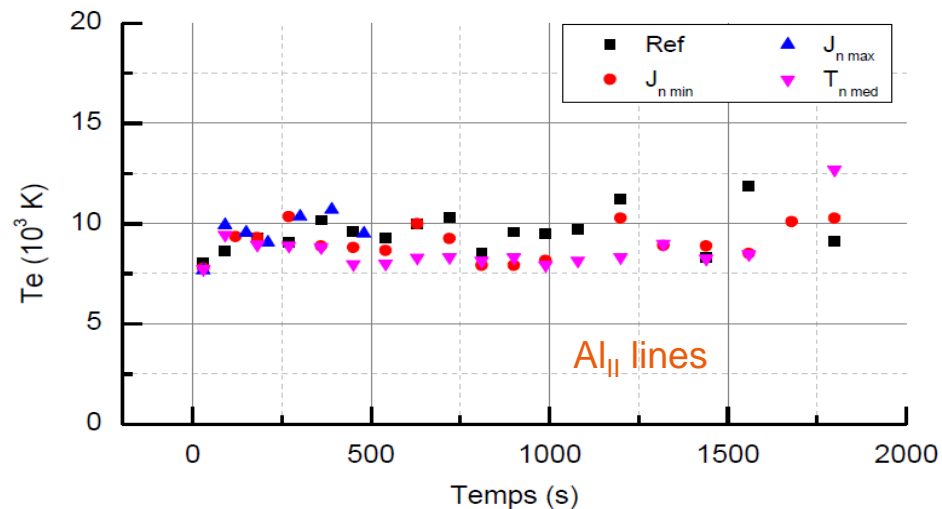


$T_e \approx 33000 \text{ K}$

Jovović et al. JQS&RT 113 (2012) 1928 - 1937

Oxydation micro-arc – Spectroscopie d'émission optique

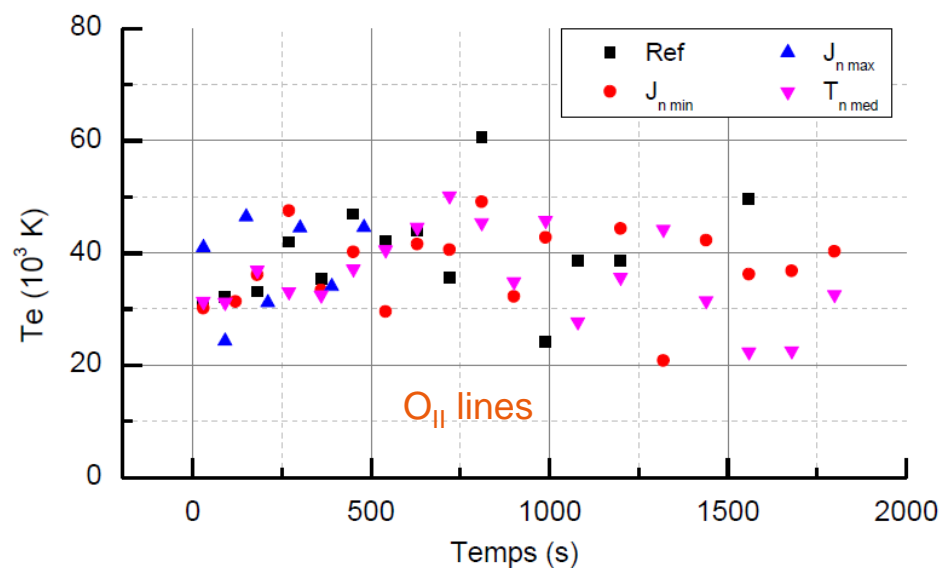
Tracés de Boltzmann → Température d'excitation ~ T_e (hypothèse ETL)



$T_e \approx 9000 \text{ K}$

2 valeurs de N_e

2 valeurs de T_e



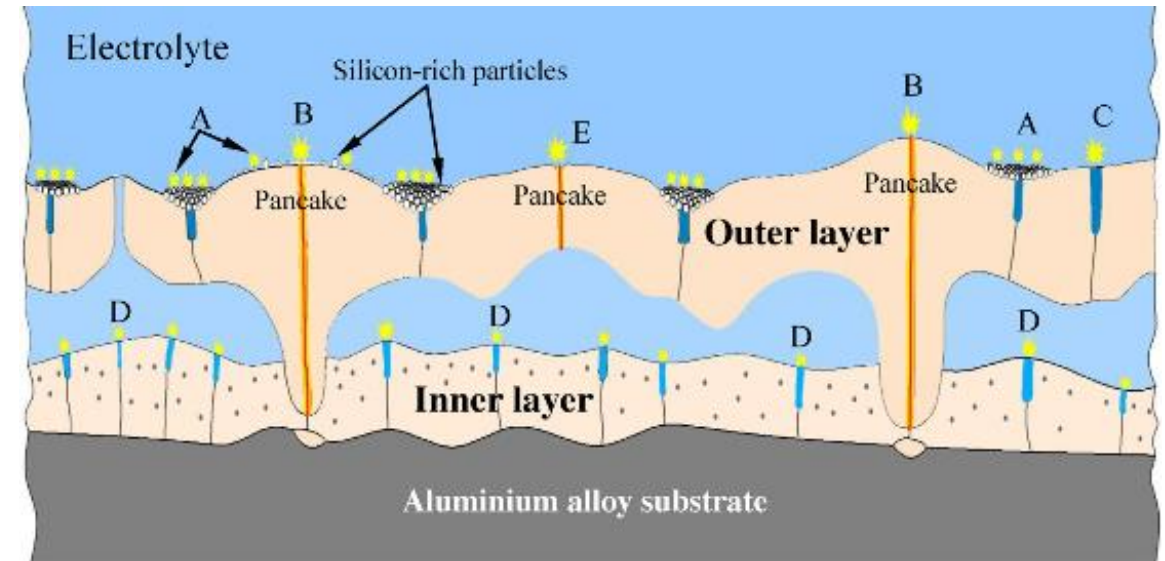
$T_e \approx 40000 \text{ K}$

2 populations d'électrons ?

Oxydation micro-arc – Spectroscopie d'émission optique

Deux populations d'électrons ?

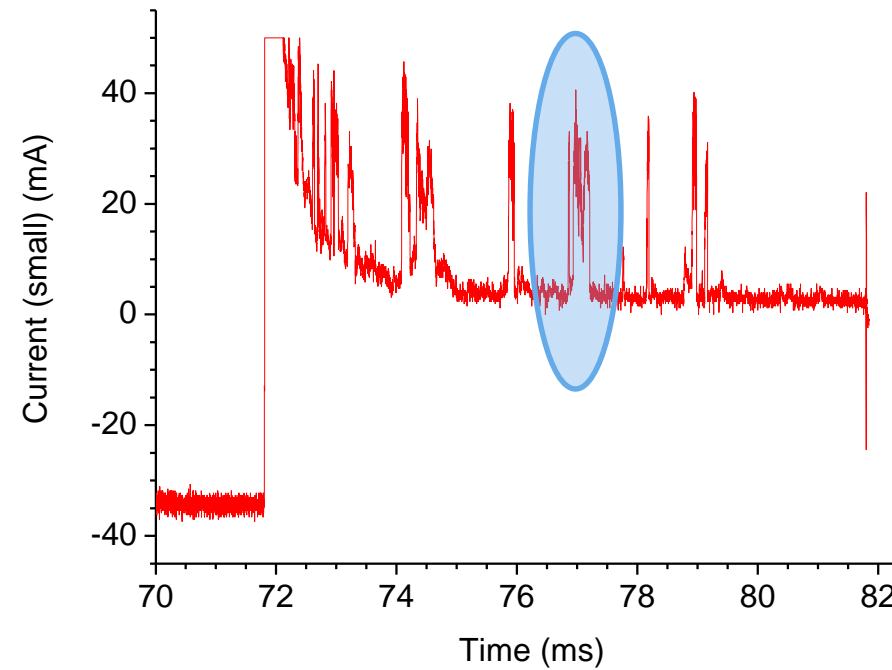
- Deux zones dans les décharges ? (cœur chaud / périphérie froide ?)
- Différents types de décharges → différents processus



Y. Cheng et al. *Electrochimica Acta* **107** (2013) 358-378

Oxydation micro-arc – Spectroscopie d'émission optique

Oui... Mais !



Oxydation micro-arc – Spectroscopie d'émission optique

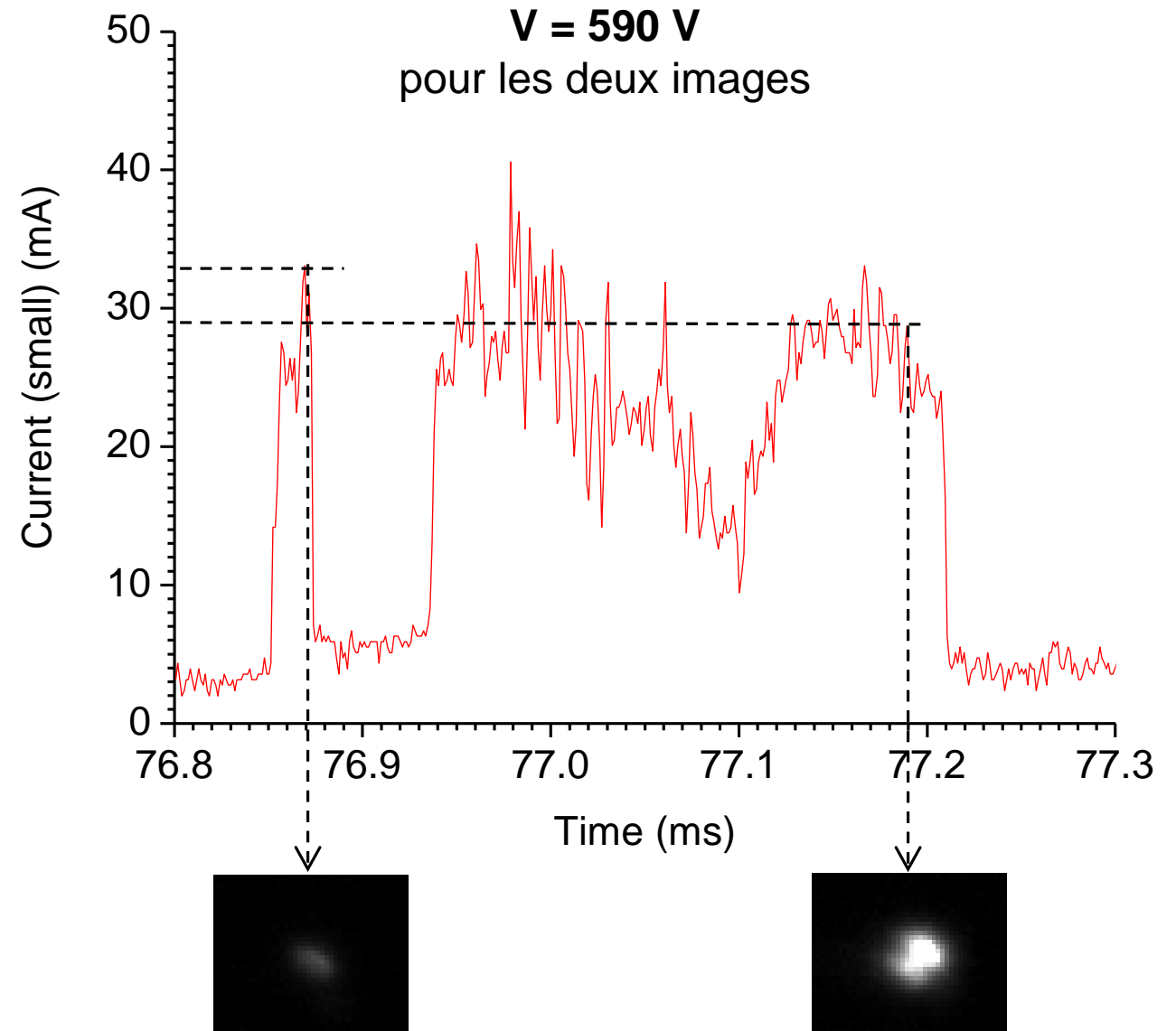
Oui... Mais !

Clairement des décharges différentes

Courant de décharge $\rightarrow I_D = f(N_e, T_e)$

Intensité lumineuse $\rightarrow I_{\text{light}} = f(N_e, T_e)$

Quid de 2 valeurs de N_e et de T_e ?



Oxydation micro-arc – Spectroscopie d'émission optique

Oui... Mais !



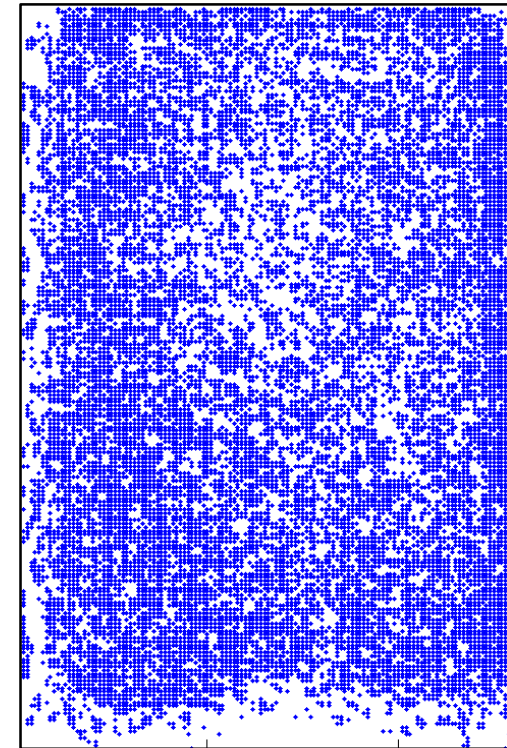
24 images / s

125 000 images / s



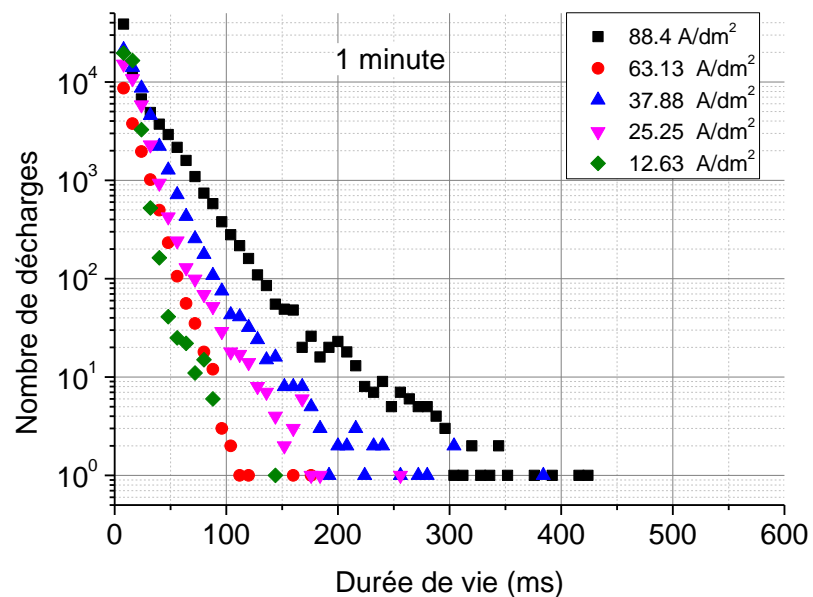
1 image = 8 μ s

t = 1 minute



1 période = 10 ms

Oxydation micro-arc – Spectroscopie d'émission optique

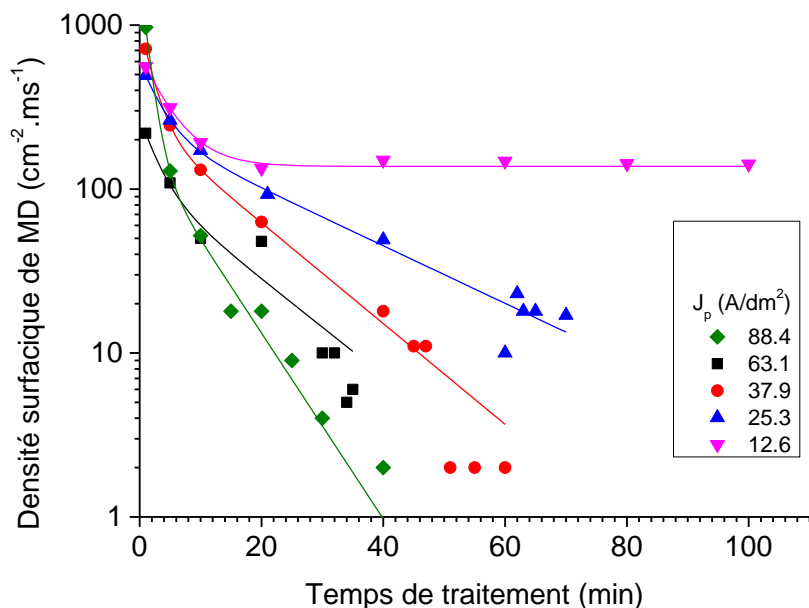


En réalité :

Spectres intégrés sur des milliers de décharges

Spectres intégrés sur plusieurs périodes de courant

Décharges sont toutes différentes
(taille, durée de vie → paramètres électroniques)



Les mesures correspondent à des valeurs moyennées

Peut-on réellement discriminer les différentes décharges ?



Oxydation micro-arc – Spectroscopie d'émission optique

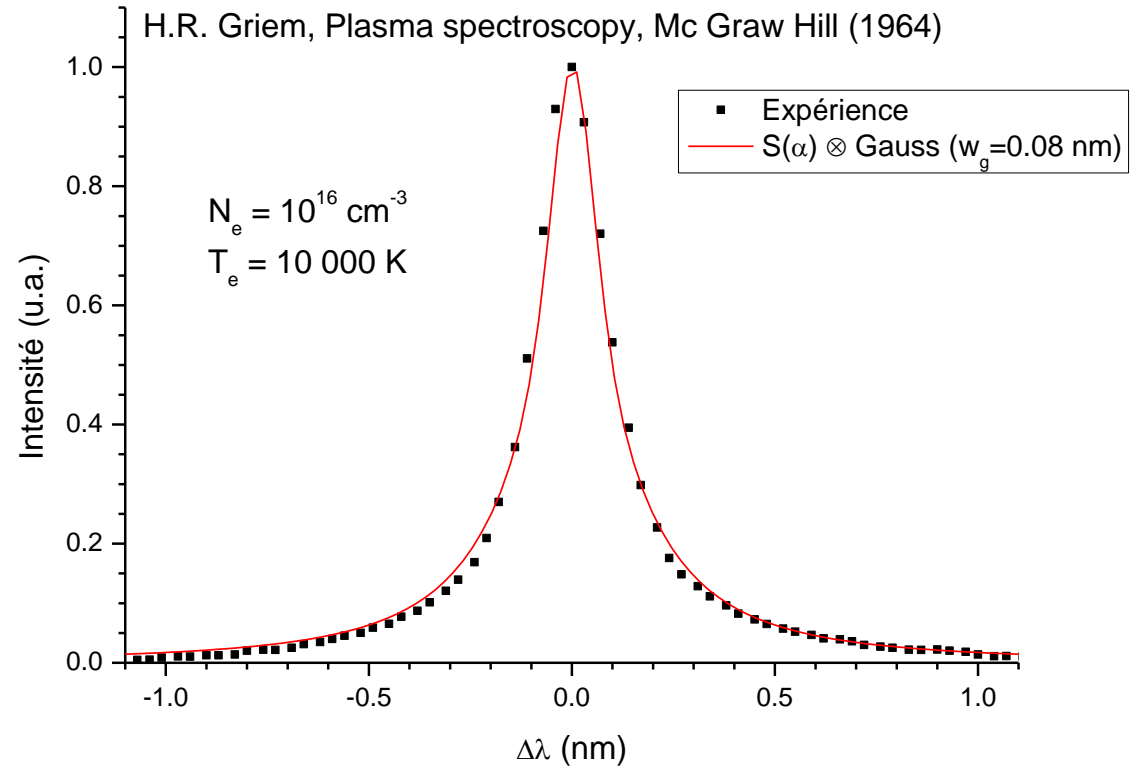
Interpolation de la raie H α à partir de la théorie de Griem

Plutôt satisfaisant

1 valeur de N_e

1 valeur de T_e

$N_e \approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$; $T_e \approx 10\,000 \text{ K}$



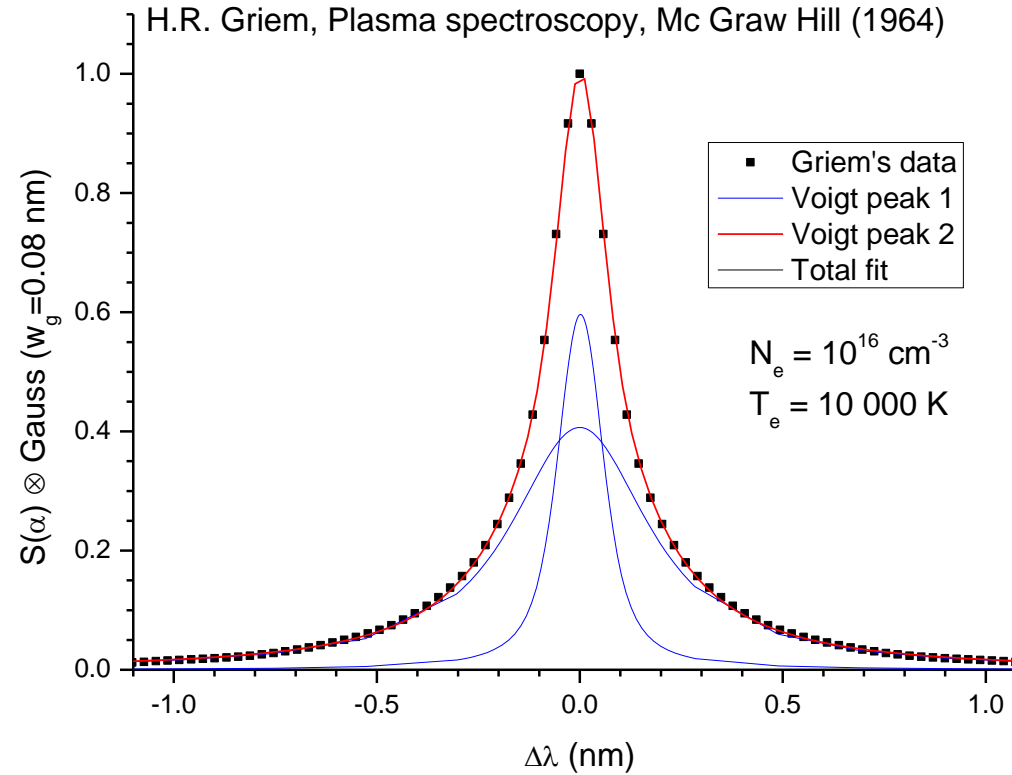
Oxydation micro-arc – Spectroscopie d'émission optique

Interpolation de la raie H α à partir de la théorie de Griem

Les données de Griem s'interpolent bien avec deux fonctions de Voigt

Qui a raison ?

La question reste ouverte

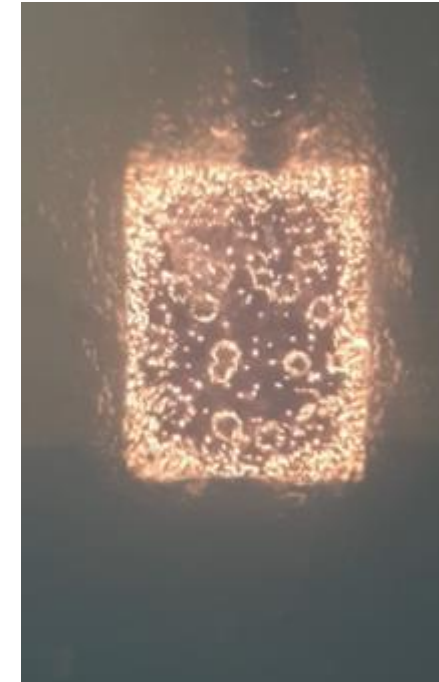
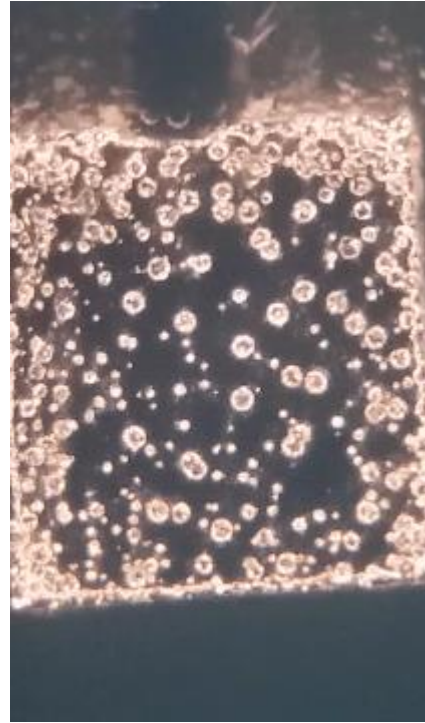
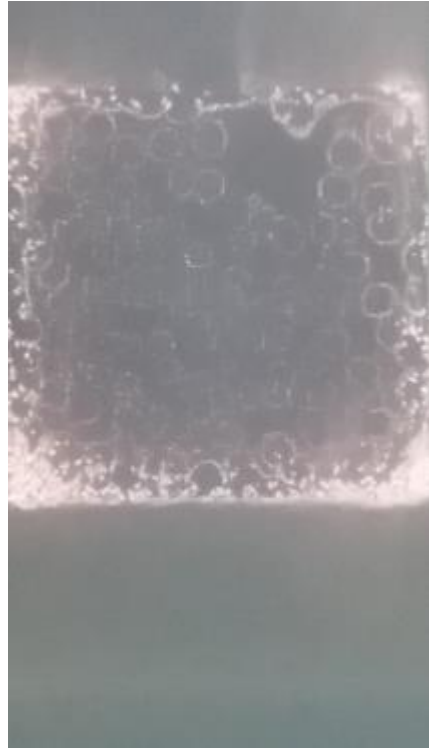


Attention à ne pas tirer de conclusion trop hâtives !

Quelques phénomènes surprenants (encore inexpliqués)



Oxydation micro-arc – Auto organisation et mouvement des micro-décharges



Durée réelle : 25 minutes

Vitesse réelle

Oxydation micro-arc – Auto organisation et mouvement des micro-décharges



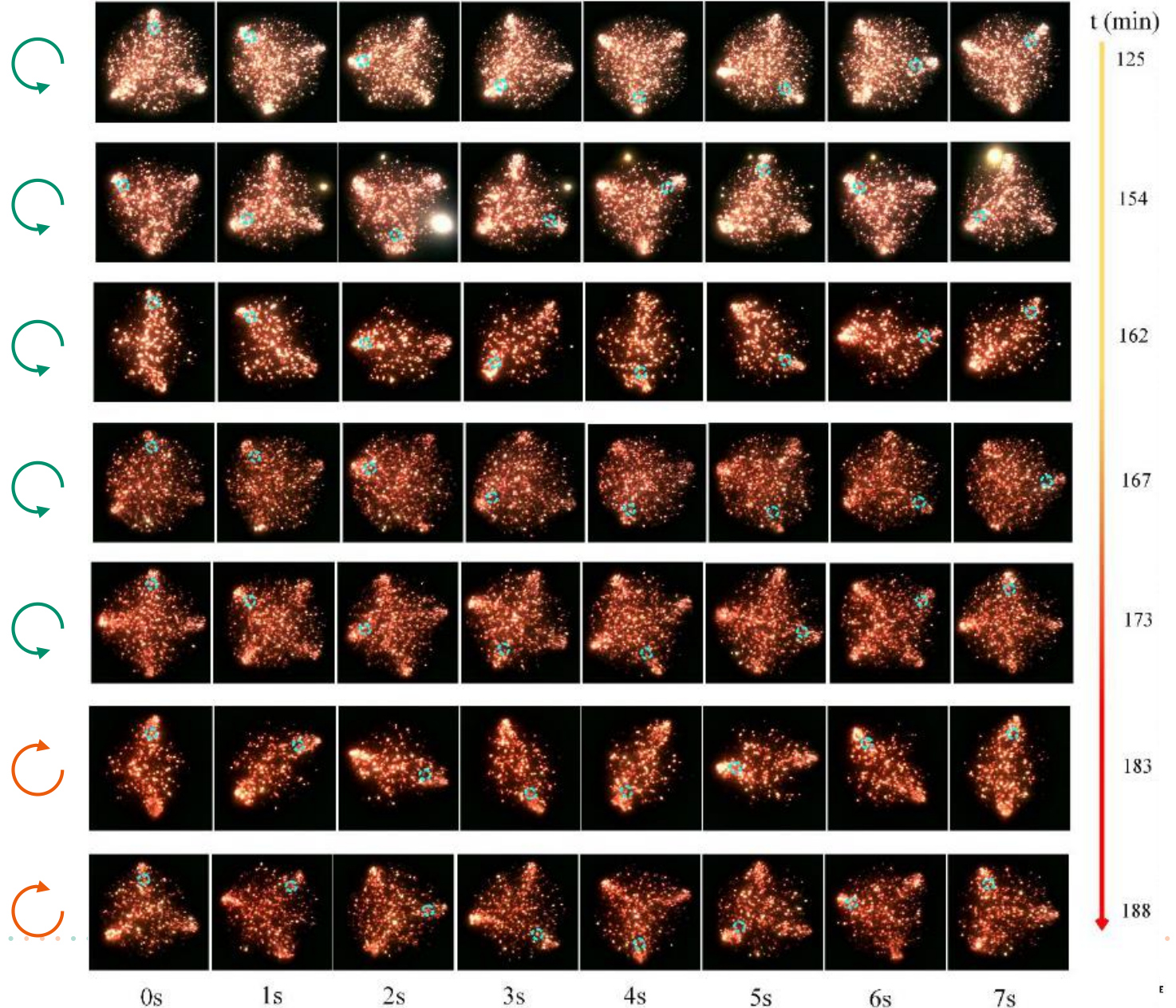
Vitesse réelle

Oxydation micro-arc – Auto organisation et mouvement des micro-décharges

Structure collective due à un effet d'accumulation de charges ?

Distribution surfacique du potentiel ?

Qu'est ce qui gouverne le mouvement des décharges ?



Thank you for your attention

