

Quelques éléments solides sur liquides et décharges et d'autres moins substantiels

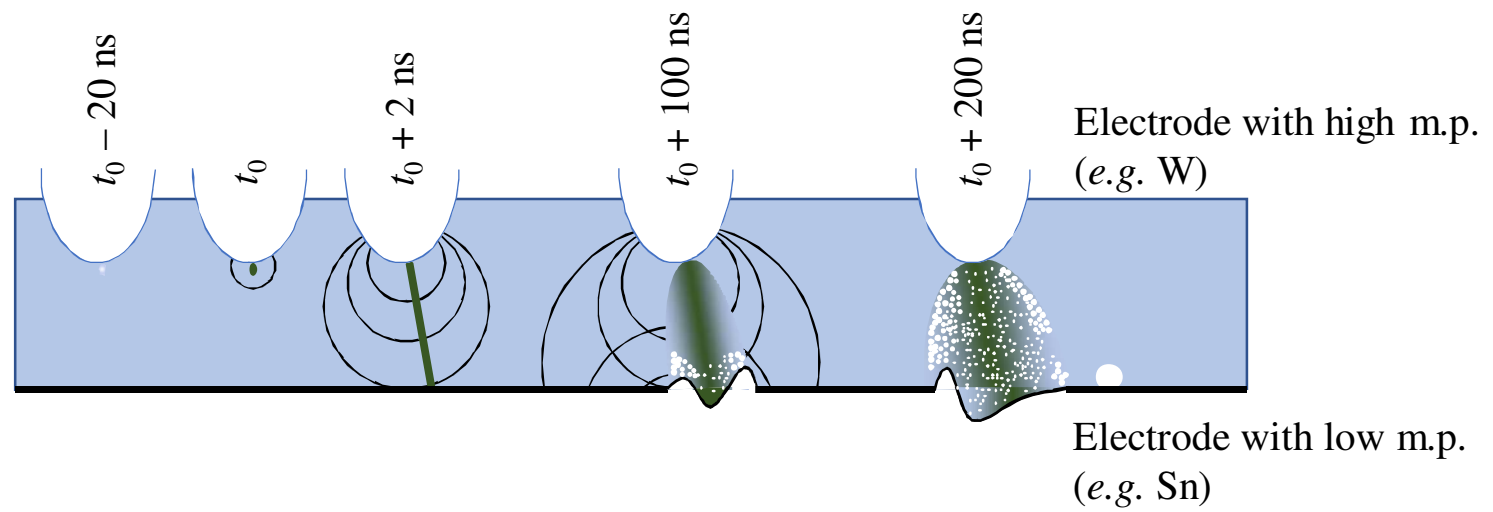
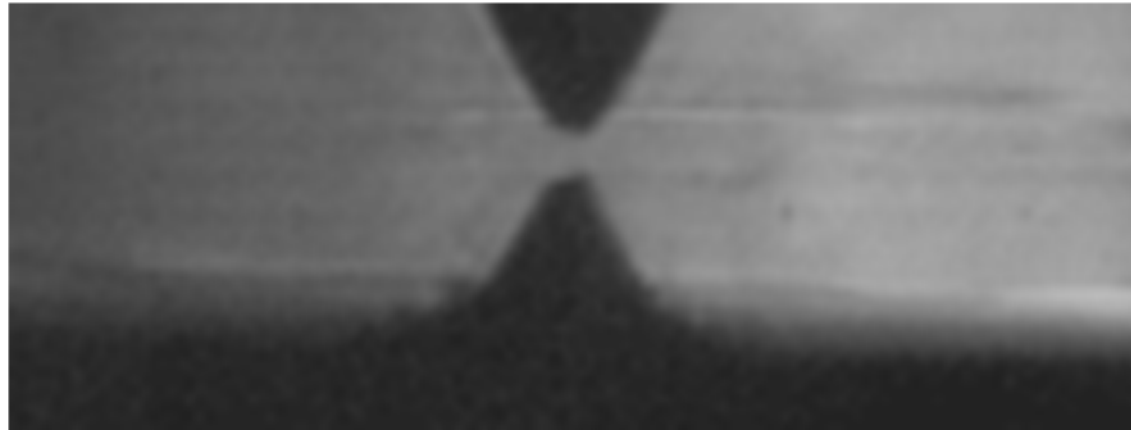
T. Belmonte

Institut Jean Lamour - CNRS - Université de Lorraine - Nancy, France

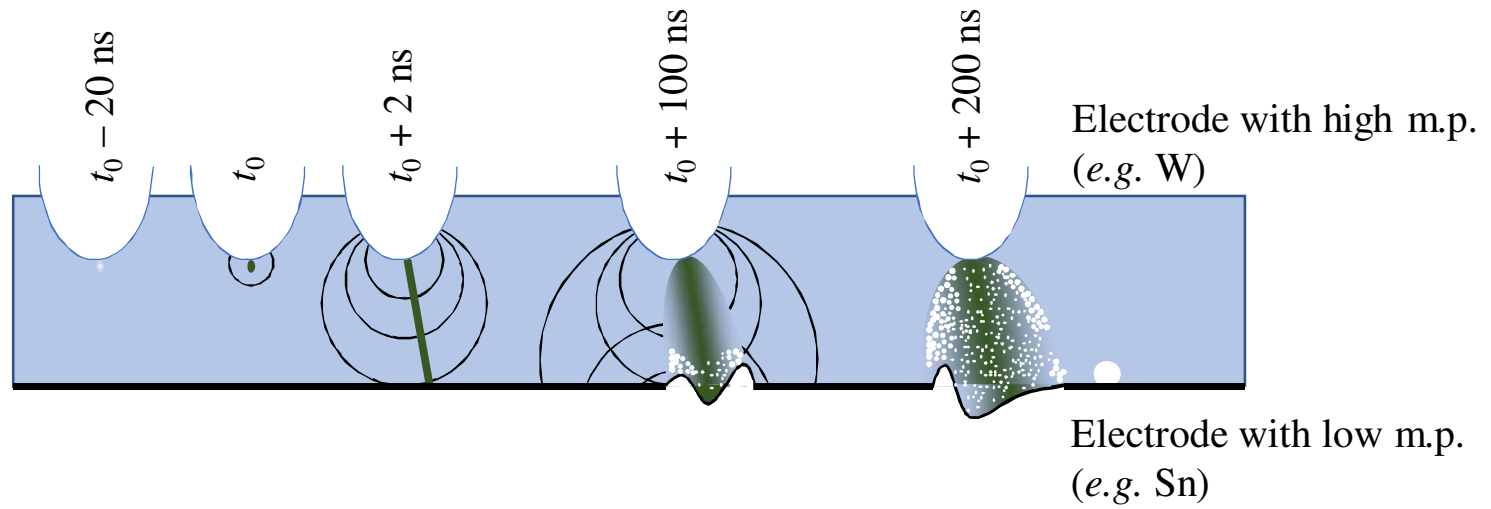
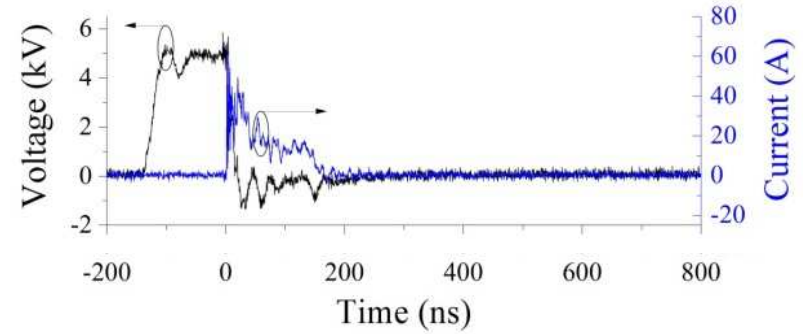
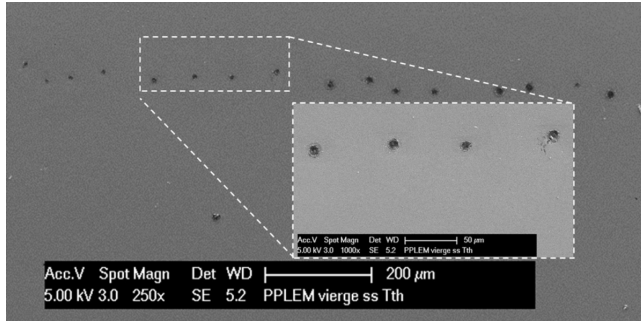
Nancy, 5-8 juillet 2021



1. INTRODUCTION



1. INTRODUCTION



1. INTRODUCTION

L'état liquide et ses inconnues

Charges, injection et transport

Le claquage

La propagation des canaux

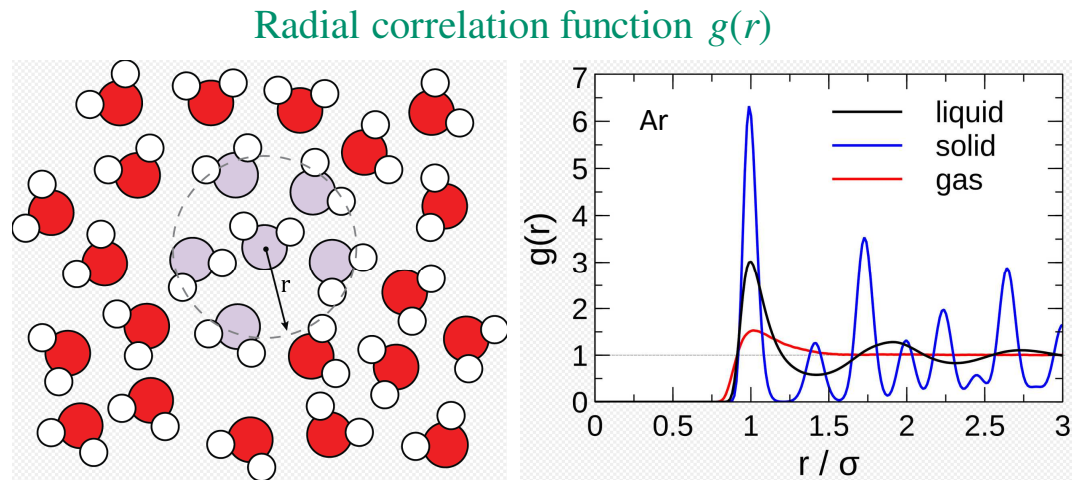
L'érosion des électrodes

Exemple d'application : synthèse de nanoparticules hors équilibre

2. L'état liquide et ses inconnues

Pureté d'un liquide et propriétés élémentaires

Qu'est-ce qu'un liquide?



$$g(r) = 4\pi r^2 \rho(r) dr$$

Calcul généralement réalisé par dynamique moléculaire

2. L'état liquide et ses inconnues

Pureté d'un liquide et propriétés élémentaires

Purification d'un liquide

- Filtration brute pour les grosses particules,
- Filtration au carbone,
- Adoucissement de l'eau,
- Osmose inverse,
- Exposition aux rayons ultraviolets pour le contrôle du carbone total organique et/ou le contrôle statique des bactéries,
- Polissage à l'aide de résines échangeuses d'ions ou électrodéionisation
- Filtration ou ultrafiltration.

L'eau ultra-pure (millicube) présente une résistivité électrique de l'ordre de $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$

L'eau déminéralisée (dite aussi déionisée) de l'ordre de $0,1\text{-}10 \text{ M}\Omega \text{ cm}$

L'eau distillée de l'ordre de $2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ (type II)

L'eau potable de l'ordre de $1 \text{ M}\Omega \text{ cm}$

l'eau de mer de l'ordre de $20 \Omega \text{ cm}$!

2. L'état liquide et ses inconnues

Pureté d'un liquide et propriétés élémentaires

Eau « ultra-pure » requises pour l'industrie des semi-conducteurs (type I – norme ISO 3696), débarrassée d'une grande partie de ses impuretés (mais pas de toutes)

Table I.1 : Valeurs typiques de paramètres pour de l'eau dite « ultra-pure ».

Paramètres	Valeur référence
Résistivité (à 25°C)	$> 18,18 \times 10^6 \Omega \text{ cm}$
Carbone organique total (< 10 ppb)	$< 1 \mu\text{g L}^{-1}$
Oxygène dissous	$10 \mu\text{g L}^{-1}$
Particules (> 0,05 μm)	$< 200 \text{ L}^{-1}$
Résidus non-volatiles	$0,1 \mu\text{g L}^{-1}$
Silice (totale et dissoute)	$0,5 \mu\text{g L}^{-1}$
Métaux/Bore (par ICP/MS)	
22 éléments les plus courants	$< 0,001\text{-}0,01 \mu\text{g L}^{-1}$
Ions (par IC)	
7 principaux anions et ammonium	$0,05 \mu\text{g L}^{-1}$
Microbiologique	
Bactéries	$< 1 \text{ CFU pour } 100 \text{ mL}$

2. L'état liquide et ses inconnues

L'eau est un liquide très particulier

Table 2. Some physical data of dielectric liquids at 1 atm and 293 K (except for liq.N₂ (75 K), liq.He (5 K) and liq.Ar (85 K)); m.p.: melting point; b.p.: boiling point; B.S.: breakdown strength.

Liquid	ϵ_r	Ion mobility (m ² V ⁻¹ s ⁻¹)	λ (W m ⁻¹ K ⁻¹)	m.p.–b.p. (K)	μ (kg m ⁻¹ s ⁻¹)	B.S. (MV cm ⁻¹)	Reference
<i>Non-polar liquids</i>							
Liquid N ₂	1.44	2.50×10^{-7}	0.137	63.1–77.4	1.66×10^{-4}	1.6–1.9	Henson (1964)
Liquid He	1.05	4.62×10^{-6}	0.0198	b.p.: 4.2	3.32×10^{-6}	0.7	Donnelly and Barenghi (1998)
Liquid Ar	1.6	6.00×10^{-8}	0.132	83.8–87.2	2.78×10^{-4}	1.1–1.42	Henson (1964)
Hexane	2.0	1.90×10^{-8}	0.124	177.9–341.8	3.09×10^{-4}	1.1–1.3	Gray and Lewis (1969)
Benzene	2.3	2.76×10^{-7}	0.167	279.2–353.2	6.50×10^{-4}	1.1	Huang and Freeman (1980)
Vegetal (castor) oil	3.2	1.60×10^{-10}	0.17	260 – >660	0.985	1.0	Yang <i>et al</i> (2012)
Mineral (white) oil	2.2	2.60×10^{-9}	0.11	264–648	0.020	1.0	Yang <i>et al</i> (2012)
<i>Polar liquids</i>							
Pure water	80	2.00×10^{-7}	0.609	273.2–373.2	1.00×10^{-3}	0.65	Light and Licht (1987)
Ethanol	23	2.10×10^{-7}	0.171	159.2–351.5	1.20×10^{-3}	1.65	Atten and Gosse (1969)
Chlorobenzene	5.69	2.54×10^{-8}	0.132	228.2–404.6	1.06×10^{-3}	0.95	Barret <i>et al</i> (1975)
Nitrobenzene	35	2.00×10^{-7}	0.149	278.8–484.1	1.96×10^{-3}	0.5–1	Atten and Gosse (1969)
Propylene carbonate	64.4		0.165	224–515	2.48×10^{-3}	2.2	Atten and Gosse (1969)

2. L'état liquide et ses inconnues

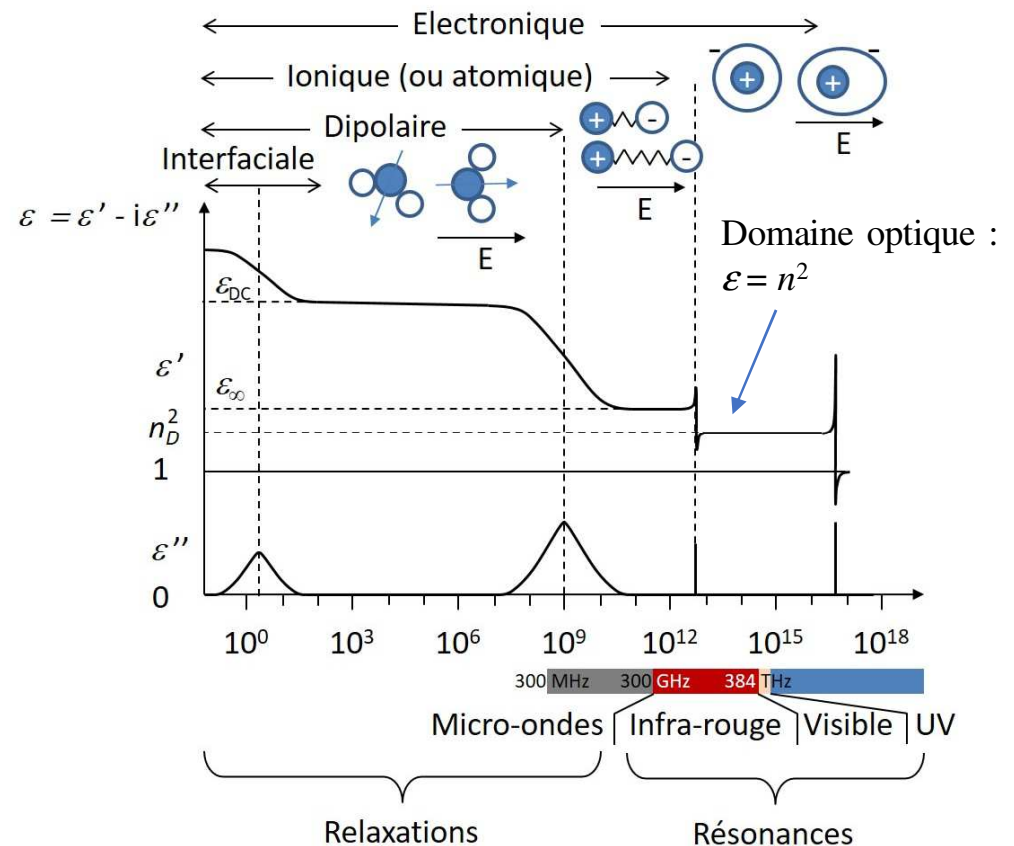
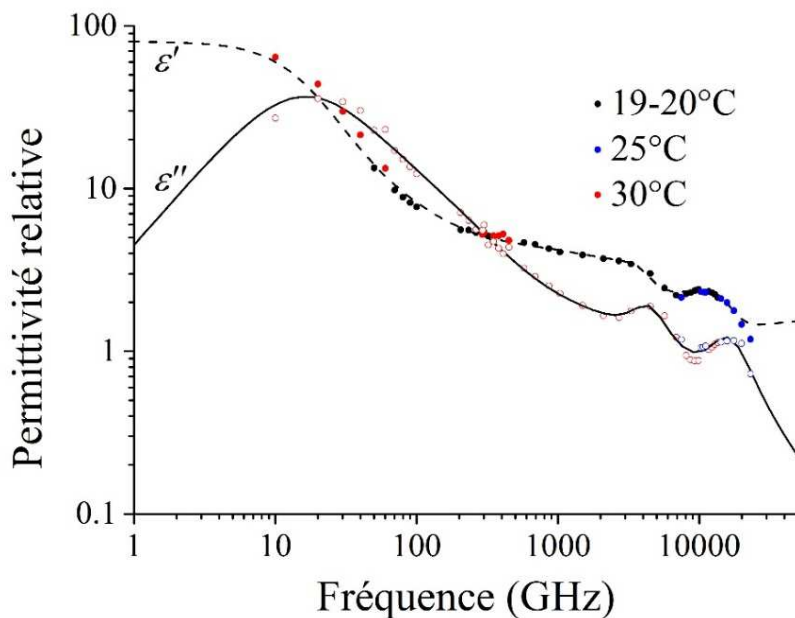
Polarisation d'un liquide

Le champ électrique extérieur n'apparaît pas directement !

Expression toujours satisfaite de la polarisation

$$\vec{P} = \epsilon_0 (\epsilon - 1) \vec{E}$$

$$\vec{\mu} = (\alpha_e + \alpha_a) \vec{E}_{int} + \alpha_d \vec{E}_{dir}$$



$$\vec{P} = N((\alpha_e + \alpha_a) \vec{E}_{int} + \alpha_d \vec{E}_{dir})$$

2. L'état liquide et ses inconnues

Lien entre permittivité et polarisabilité

Table III.1 : Comparaison des expressions produites par différents auteurs de la permittivité d'un liquide.

Auteur	Relation	Conditions d'utilisation
Clausius-Mossotti	$\frac{(\varepsilon - 1)}{(\varepsilon + 2)} = \frac{N\alpha}{3\varepsilon_0}$	Molécules non polaires Faible densité (gaz)
Debye	$\frac{(\varepsilon - 1)}{(\varepsilon + 2)} = \frac{N}{3\varepsilon_0} \left(\alpha + \frac{\mu_p^2}{3kT} \right)$	Molécules polaires Faible densité (milieux liquides dilués) Permittivité < 2
Onsager	$\frac{(\varepsilon - n^2)(2\varepsilon + n^2)}{\varepsilon(2 + n^2)^2} = \frac{N\mu_0^2}{9\varepsilon_0 kT}$	Molécules polaires sans interaction entre elles.
Kirkwood	$\frac{(\varepsilon - 1)(2\varepsilon + 1)}{9\varepsilon_0} \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3\varepsilon_0} \left(\alpha + \frac{g\mu_k^2}{3kT} \right)$	Molécules polaires avec interaction dipôle-dipôle.
Fröhlich	$\frac{(\varepsilon - 1)}{(\varepsilon + 2)} \frac{M}{\rho} = \frac{3\varepsilon(2 + n^2)}{(2\varepsilon + n^2)(\varepsilon + 2)} \frac{N_A}{3\varepsilon_0} \left(\frac{g\mu_k^2}{3kT} \right)$	Molécules polaires avec interaction dipôle-dipôle.

e.g. pour les polymères
 - polar. d'orientation
 - polar. de déformation
 sans corrél. pour K
 avec corrél. pour F.

3. Charges, injection et transport

L'électron peut être :

- *Pré-solvaté, solvaté*
- *Piégé, localisé*
- *Quasi-localisé*
- *Hydraté, aqueux (on trouve aussi wet)*
- *Libre ou quasi-libre*
- *Etc.*

L'électron hydraté, e_{aq}^- , est une espèce transitoire ubiquitaire présente dans un système aqueux qui joue un rôle central dans la photochimie et la photoélectrochimie des solutions.

3. Charges, injection et transport

L'électron occupe une cavité ou un trou dans le solvant et est entouré, et solvatoé (*i.e.* régi par un potentiel d'interaction electron-solvant), par des molécules d'eau. Confirmation théorique en 2019 seulement, après plusieurs propositions alternatives.

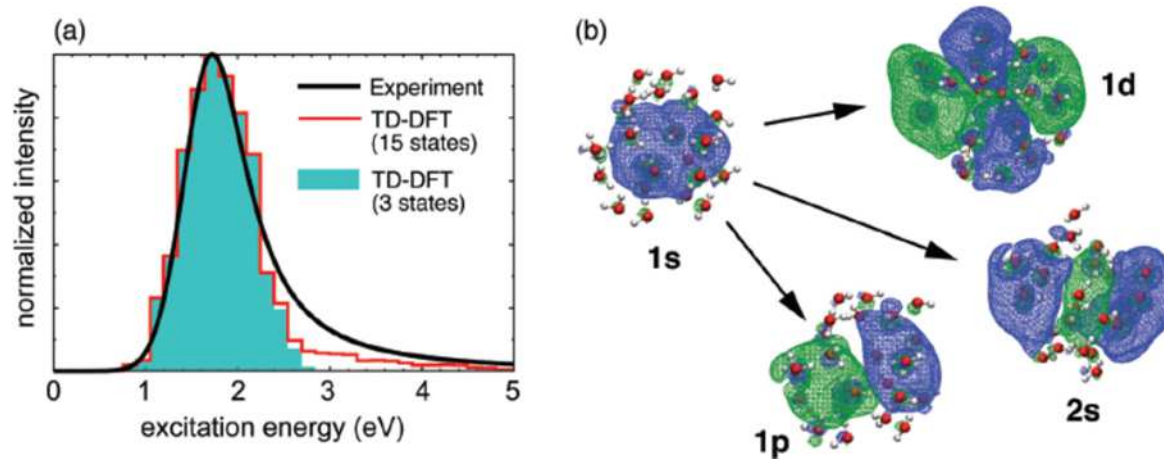
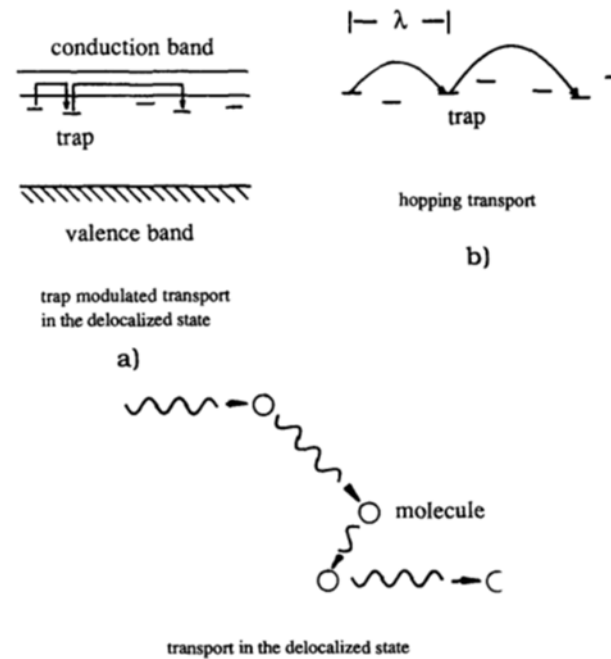
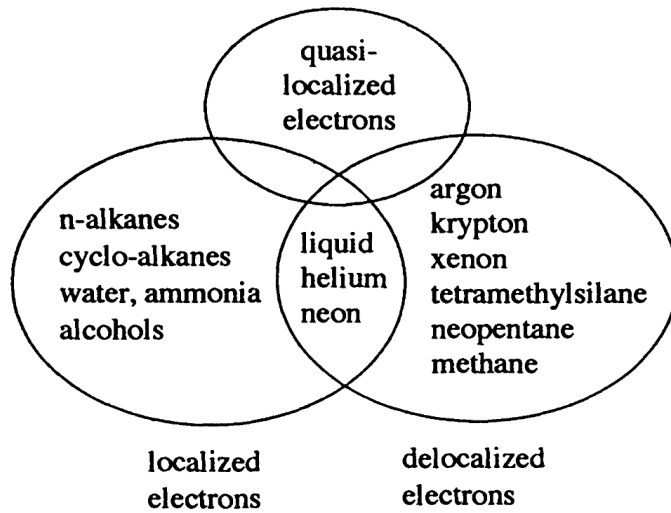


Fig. 2 (a) Experimental absorption spectrum of $e^{-}(aq)$ along with time-dependent (TD-)B3LYP/6-31+G* calculations, averaged over many snapshots of the traditional cavity model.⁷⁶ (b) Representative TD-DFT natural transition orbitals from one particular snapshot, with quantum numbers suggestive of a "particle in a spherical box".⁷⁵ (Isosurfaces encapsulate 90% of the probability density, and classical water molecules from the QM/MM simulation are omitted for clarity.) The lowest three excited states are quasi-degenerate $s \rightarrow p$ transitions, and a TD-DFT calculation that is limited to only three excited states reproduces the main, Gaussian feature in the absorption spectrum. Adapted from ref. 75; copyright 2010 American Chemical Society.

J. M. Herbert (2019) Phys. Chem. Chem. Phys. 21, 20538

3. Charges, injection et transport

Liquides non polaires



3. Charges, injection et transport

Généralisation du modèle de bandes aux liquides (une approche limitée)

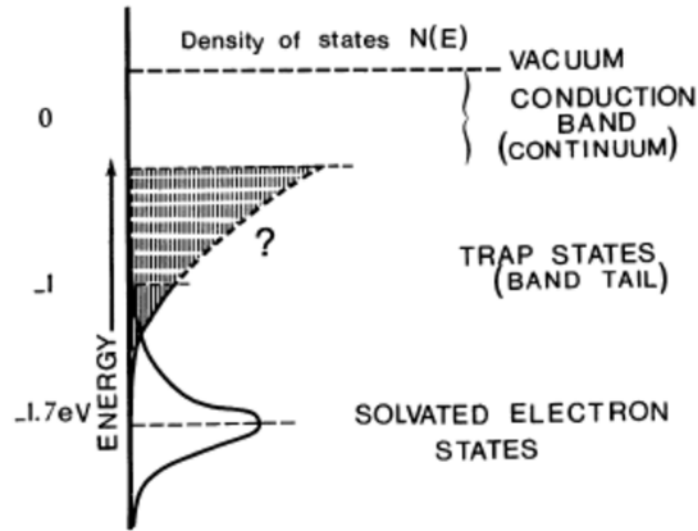
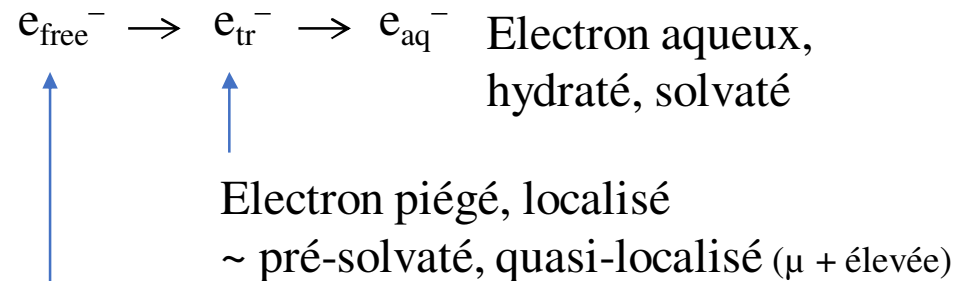


Fig. 4. — Schematic representation of the energy diagram and density states for presolvated and solvated electron in liquid water.

Y. Gauduel (1987) *Revue Phys. Appl.* 22 1755

Le modèle de base est celui dit des « 2-états » :



Electron libre ou quasi-libre (*i.e.* dans la bande de conduction)

Identification de processus plus complexes mais globalement similaires



p^* état d'excitation électronique sur un état relaxé p_{rlx} . (**Etat pré-solvaté**)

s^* est un état fondamental excité vibrationnellement.

τ_p est une constante de temps qui caractérise la solvation de p^*

τ_s est une constante de temps qui caractérise le refroidissement vibrationnel.

3. Charges, injection et transport

Autres modèles de transport

Diffusion simple

Approche de Lekner (1967) $V_0 = \frac{\hbar^2}{2m_e} 4\pi a$ Diffusion sphères dures

Springett Jortner Cohen (1968) $\left(-\frac{\hbar}{8\pi^2 m_e} \Delta + V(r)\right) \psi(r) = V_0 \psi(r)$

Basak et Cohen (1979)

$$V_0 = \frac{\hbar^2 k_0^2}{8\pi^2 m_e} + V_{att}$$

Potentiel en U

Wigner-Seitz (1967)



$$\frac{1}{\Lambda_0} \approx \left(\frac{\partial V_0}{\partial N}\right)^2 S(0) \bar{N}$$

Potentiel de déformation

Diffusion multiple

$$V_0(r) \approx V_0 + \frac{\partial V_0}{\partial N} \Delta N(r) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V_0}{\partial N^2} [\Delta N(r)]^2$$


Théorie de la bulle

Pseudopotentiel

$$U(r) \approx V(r) + N \int V(|r-r'|) F(|r-r'|) g(r') dr'$$

Cohen et Lekner (1966)

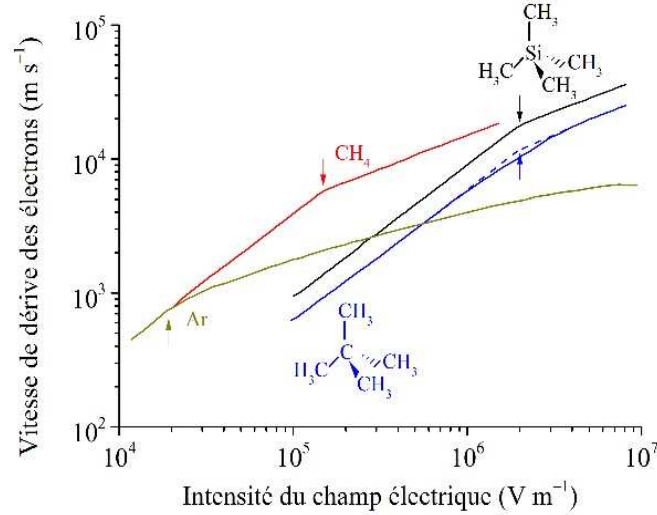
Théorie cinétique appliquée aux liquides $\frac{1}{3} (eE\Lambda_0) (eE\Lambda_1) \sim (2m/M) (kT)^2$



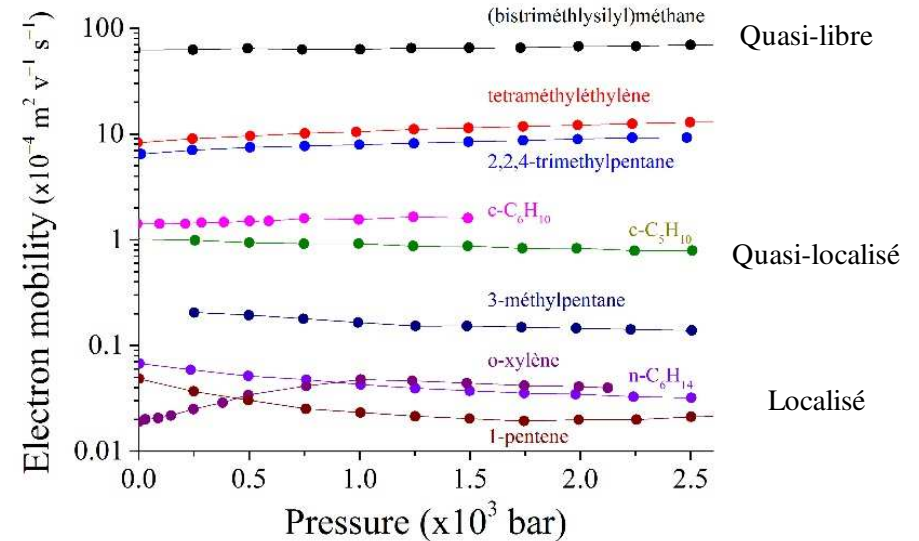
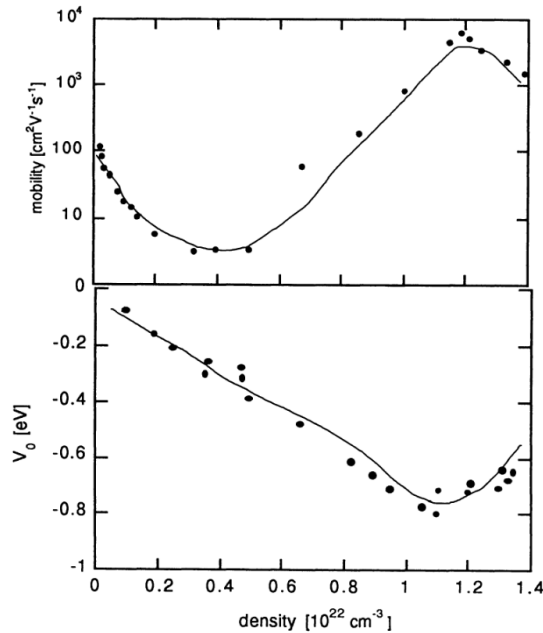
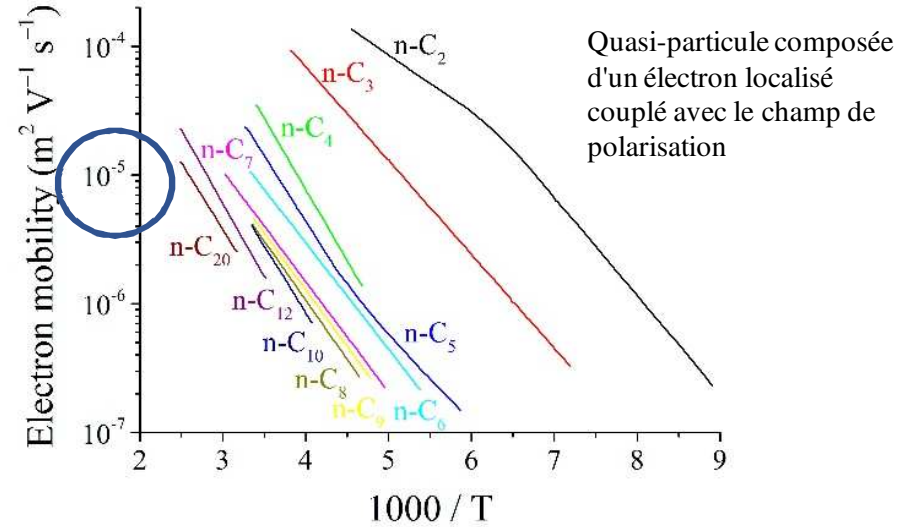
$$\mu_e = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{2}{\pi m_e kT}} \times e\Lambda_1$$

3. Charges, injection et transport

Champ critique au-delà duquel la dépendance linéaire de la mobilité avec le champ n'est plus valable



Rupture de pente pour C2 et C5



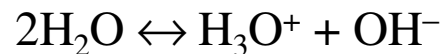
3. Charges, injection et transport

Liquides non polaires

- Electrons quasi-libres ($\mu_e > 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
- Electrons localisés ($\mu_e < 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
et quasi-localisés ($10^{-5} < \mu_e < 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
- Trous
- Ions négatifs / positifs

Liquides polaires

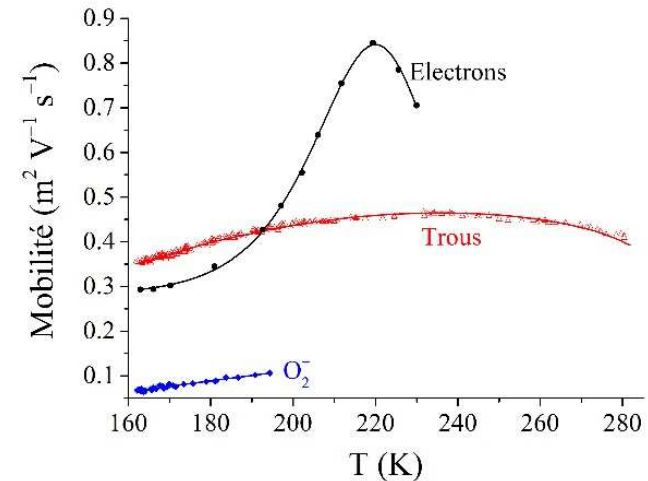
Les liquides polaires sont dits aprotiques s'ils ne se dissocient pas en un proton et un anion moléculaire, comme dans le cas du nitrobenzene. En revanche, les autres liquides polaires (parfois qualifiés de protiques) comme l'eau se dissocient spontanément :



L'électrolyte est fort si les charges de l'électrolyte sont totalement séparées :



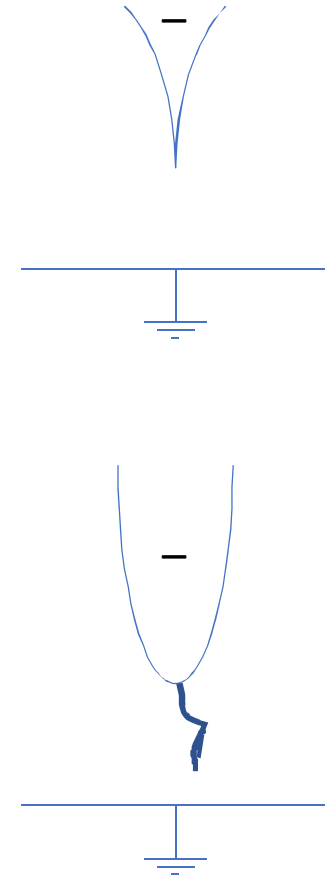
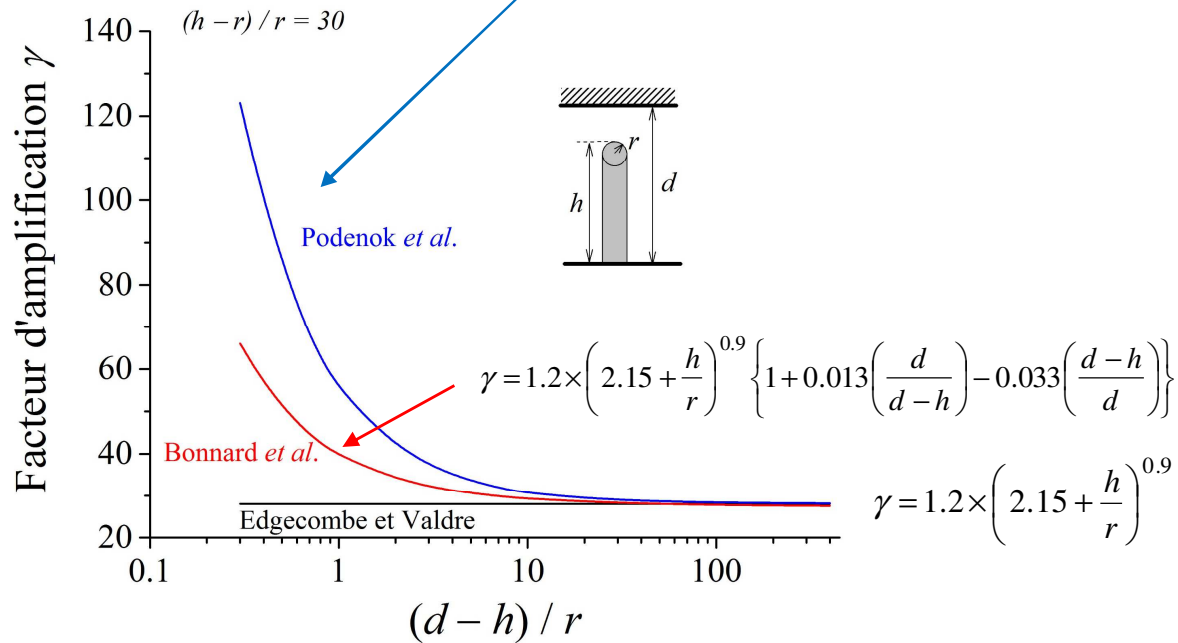
Xénon liquide



3. Charges, injection et transport

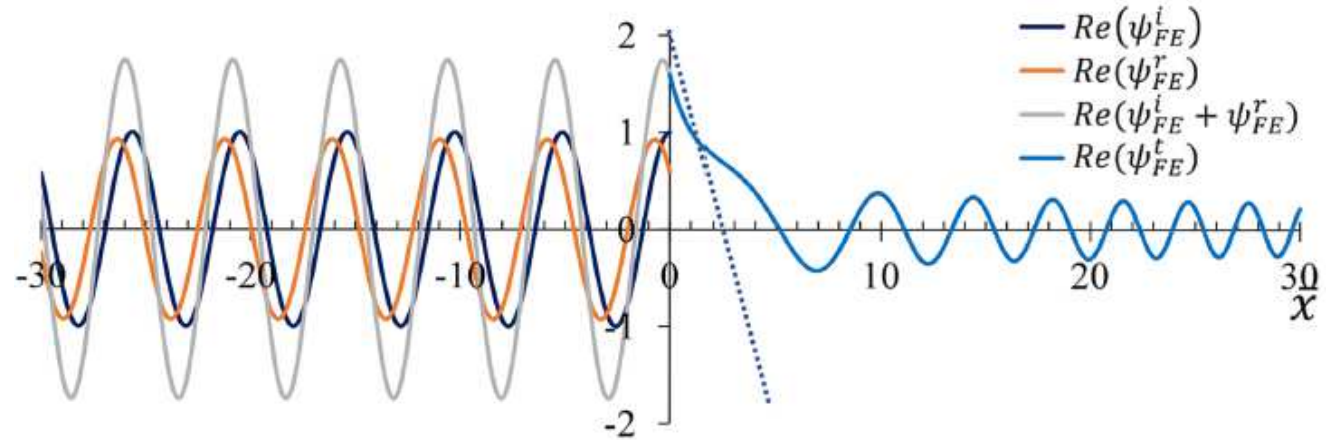
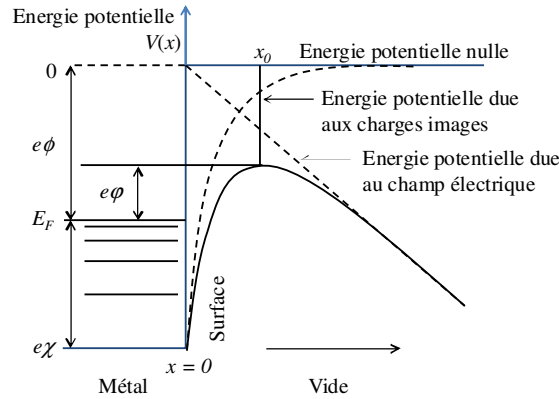
Injection unipolaire sous fort champ (typiquement 10 MV m⁻¹, soit 10 kV sur 1 mm)

$$\gamma = \left(3 + 1.13 \times \left(\frac{h-r}{r} \right)^{0.912} \right) \left(1 + 0.00308 \left(\frac{h-r}{d-h} \right) \right) \left(1 + 0.818 \left(\frac{r}{d-h} \right) \right) \left(1 - 0.00918 \left(\frac{r}{d-h} \right)^2 \right)$$



3. Charges, injection et transport

Emission par effet tunnel



Fonction d'onde des électrons sous émission de champs. D'après Zhang et Pan.

En pratique, on utilise l'expression de la densité de courant :

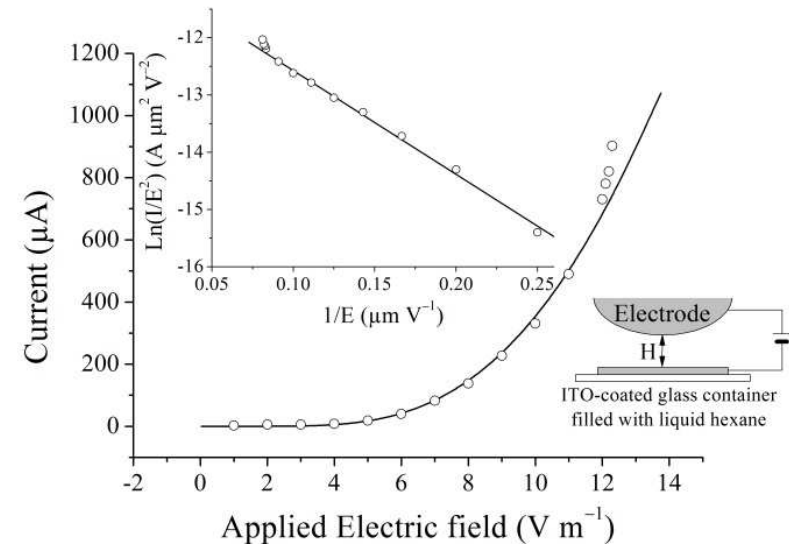
$$j = \frac{\alpha E^2}{\phi \tau_E} \exp\left(-\frac{v_E \epsilon \phi^{3/2}}{E}\right) \quad v_E \text{ et } \tau_E \text{ sont des termes correcteurs}$$

$$\alpha = e^3 / 8\pi h \quad \epsilon = (8\pi/3)(2m_e)^{1/2} / eh$$

En introduisant la surface A émettrice :

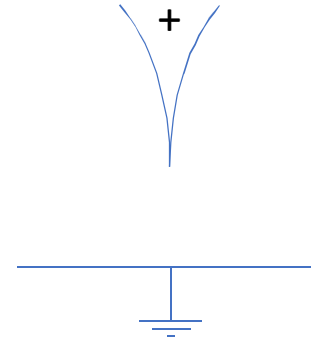
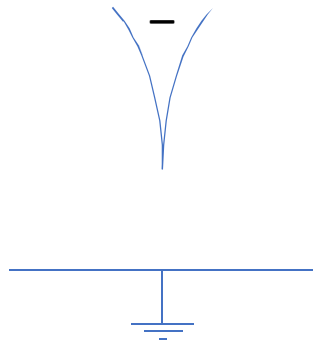
$$\ln\left(\frac{j \times A}{E^2}\right) = \ln\left(\frac{\alpha}{\phi \tau_E}\right) - \frac{v_E \epsilon \phi^{3/2}}{E}$$

INJECTION D'ELECTRONS FROIDS !

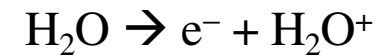


3. Charges, injection et transport

Injection unipolaire sous fort champ



7 GV m⁻¹



300 GV m⁻¹

Szklarczyk *et al.* (1989) *J. Electrochem. Soc.* **136** 2512

Lorsque le champ augmente de 0,1 à 2 GV m⁻¹, la pression augmente dans l'eau de 3,5 à 2200 MPa. L'eau se transforme en glace VI à température ambiante pour une pression hydrostatique de 1 GPa.

3. Charges, injection et transport

Pression d'électrostriction : $\Delta P = f(E)$ Approche statique

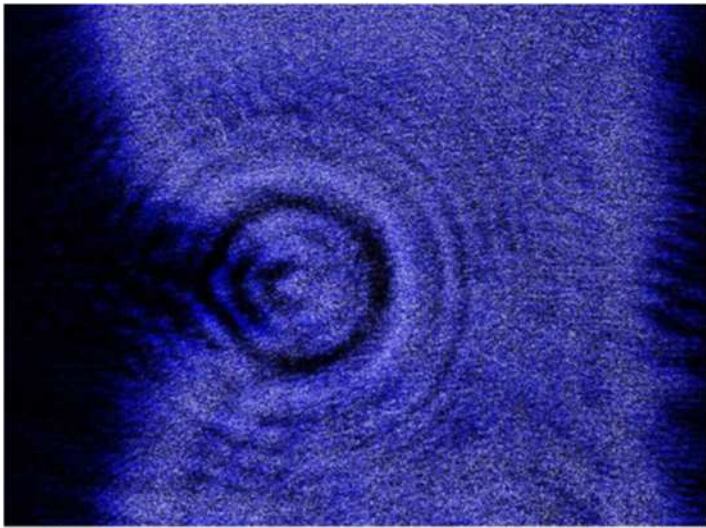
$$\Delta P = \epsilon_0 \rho \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right) \frac{E^2}{2}$$

polaire
Clausius-Mossotti

$\rho \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right) = \frac{(\epsilon - 1)(\epsilon + 2)}{3}$

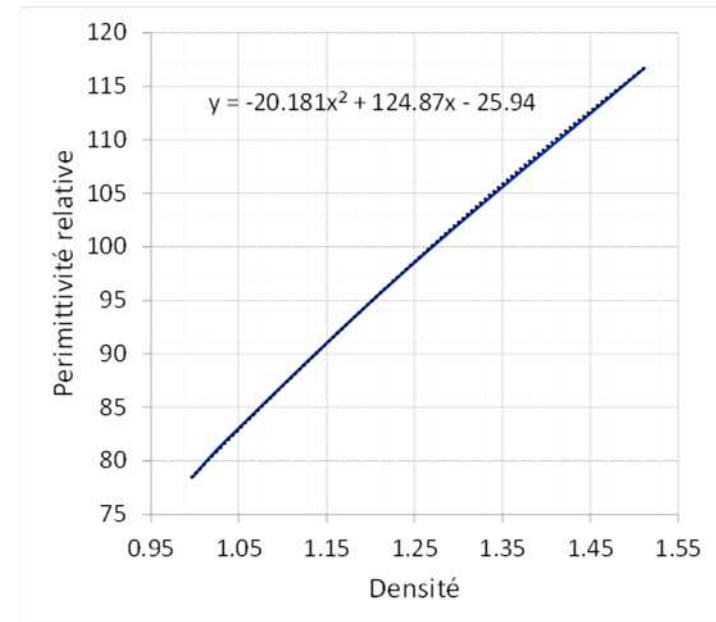
non-polaire
Onsager

$\rho \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right) = \epsilon - \epsilon_\infty$



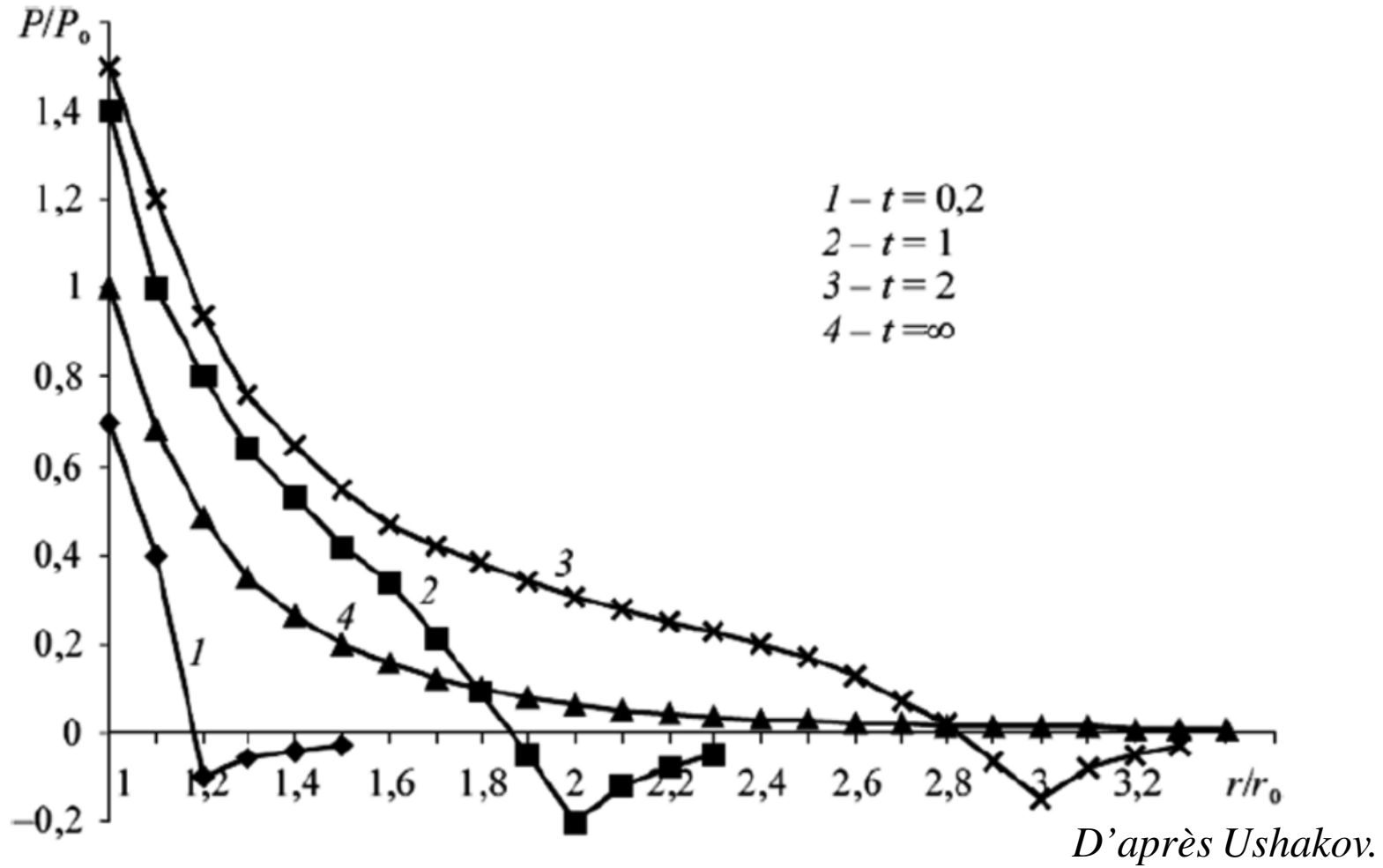
The electrostriction rarefaction wave without breakdown. Water, $U = 9$ kV, 20 ns. The image was collected 200 ns after the HV pulse. Starikovskiy (ICPIG 2015)

@298 K



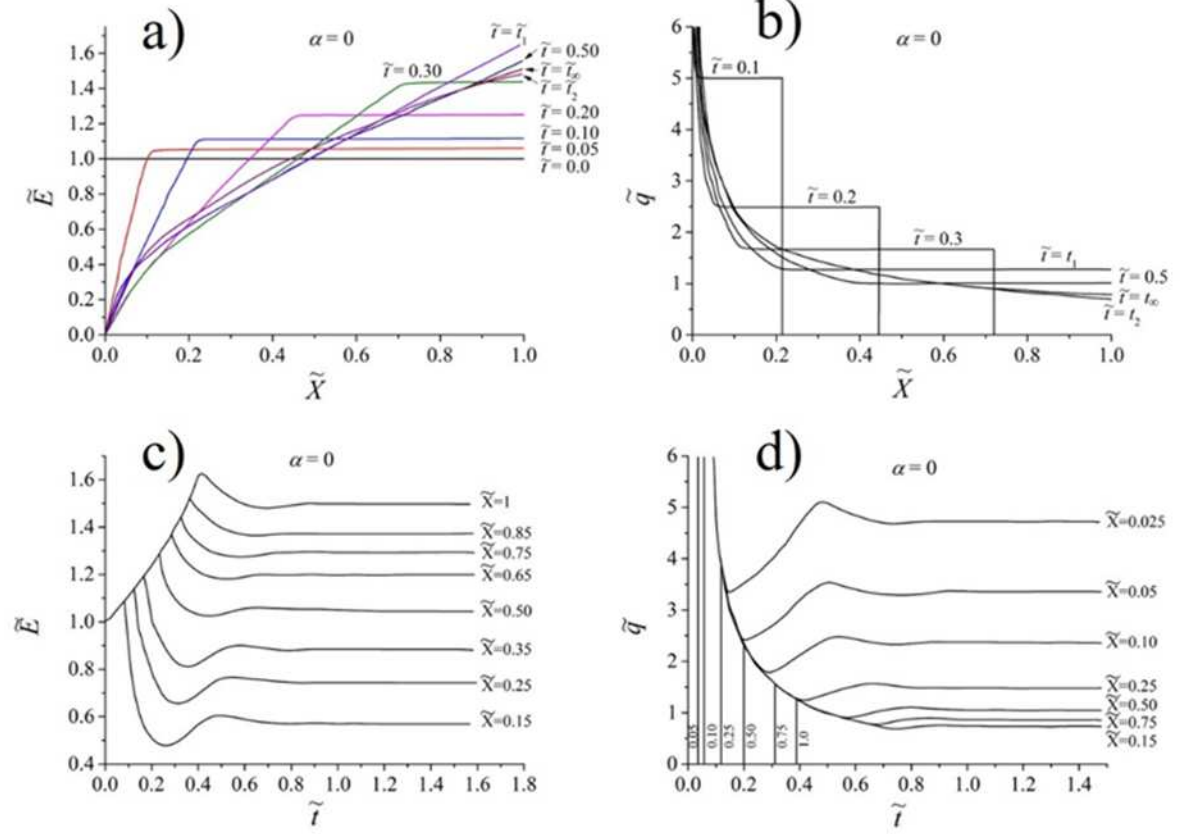
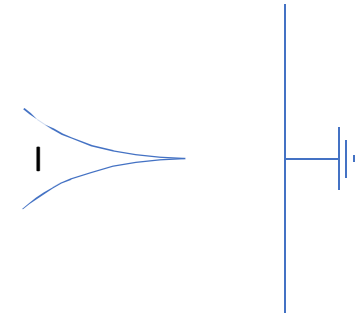
3. Charges, injection et transport

Pression d'électrostriction : $\Delta P = f(E)$ Approche dynamique



3. Charges, injection et transport

Cas d'un créneau de tension



Conduction limitée par la charge d'espace

Zahn *et al.*, *J. Appl. Phys.* 45 (1974) 2432
 Voir aussi Denat *et al.*, *J. Electrostat.* 7 (1979) 205
 Atten & Elouadi, *J. Electrostat.* 34 (1995) 279 (EHD)

4. Claquage

Mécanismes d'initiation

Il existe différents mécanismes :

- Formation / présence d'une « bulle » (ou zone de faible densité)
 - par échauffement du liquide, *e.g.* lorsque celui-ci est parcouru par un courant (mécanisme électrothermal),
 - par diminution de la pression, *e.g.* sous l'effet d'un champ électrique,
 - par dissociation du liquide conduisant à des sous-produits gazeux, *e.g.* par impact électronique

- Mécanisme intrinsèque (< 1 nanoseconde)

- Autres (micro-explosion, aspérité, etc.)

4. Claquage

Formation de bulles sous champ

Le temps de formation de la bulle de gaz est souvent long par rapport au pulse de tension : Il faut recourir à la préexistence de bulles, notamment sur les surface (cf Korobeynikov).

Les bulles sont générées par un chauffage pulsé d'une électrode pointe en fil Nichrome (0,2 mm Ø) ayant une forme de U inversé (rayon de courbure : 0,5 mm)

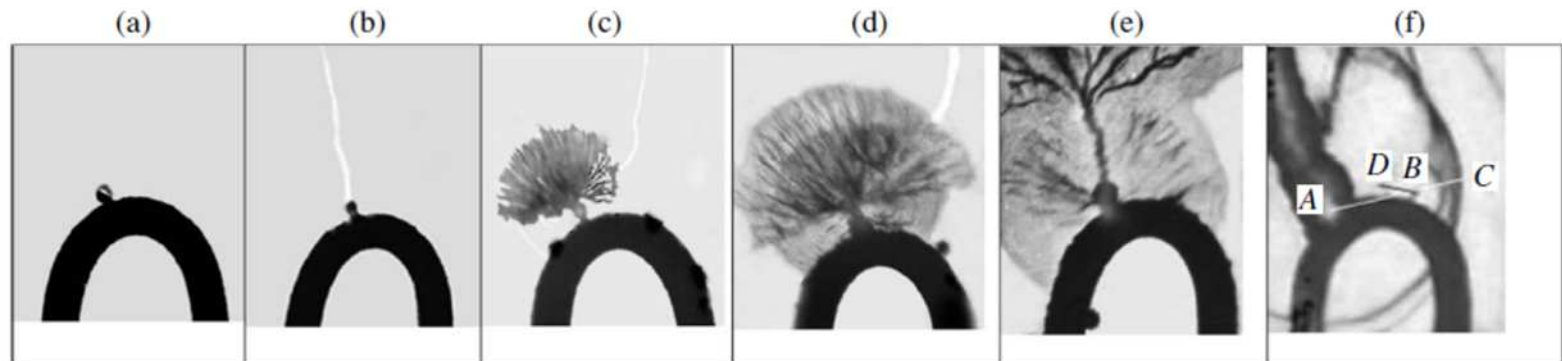


Fig. 3. The sequence of events leading to a breakdown from the anode: (a) initial bubble; (b) deformed bubble; the moment of photographing $\tau_1 = 0.45 \mu\text{s}$ after the application of voltage; the moment of discharge $\tau_b = 1.2 \mu\text{s}$ after the application of voltage; (c) fan (brush) of streamers from the bubble tip, $\tau_1 = 1.0 \mu\text{s}$, and $\tau_b = 1.3 \mu\text{s}$; (d) fan of streamers before its stopping, $\tau_1 = 1.2 \mu\text{s}$, $\tau_b = 1.4 \mu\text{s}$; (e) disappearance of the first fan of streamers and the emergence of the subsequent fan of streamers, $\tau_1 = \tau_b = 1.5 \mu\text{s}$; (f) postbreakdown hydrodynamics, $\tau_1 = 1.7 \mu\text{s}$, and $\tau_b = 1.2 \mu\text{s}$.

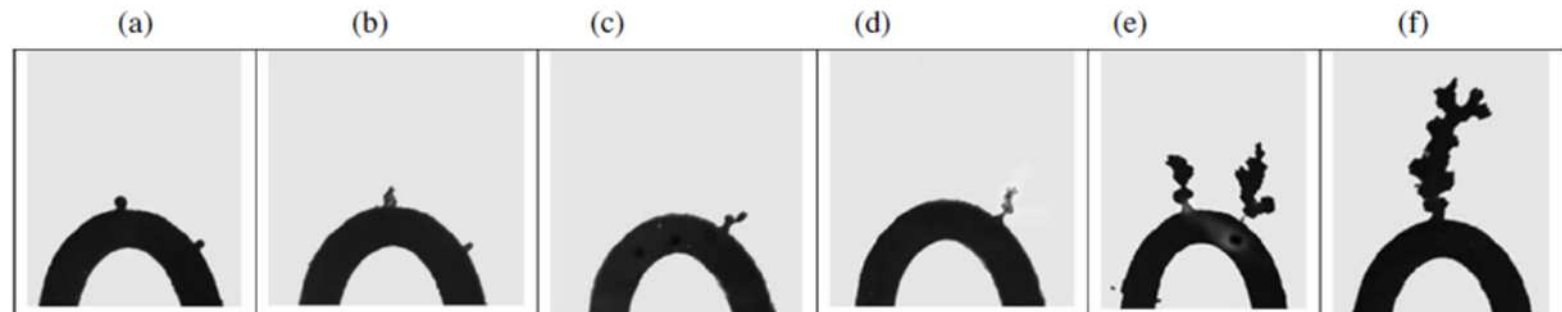


Fig. 4. The sequence of events leading to a breakdown from the cathode: (a) initial bubbles; (b) deformed bubbles, the smaller one is elongated, a bush-like formation begins to grow on the surface of the larger one, $\tau_1 = 0.25 \mu\text{s}$; (c) bubble assumes a "mushroom shape with an elongated thin stem and a cap," $\tau_1 = 0.65 \mu\text{s}$; (d) bubble of finished mushroom shape, with a bush-like formation developing on the bubble surface, $\tau_1 = 0.65 \mu\text{s}$; (e) several bubbles on the surface, a larger "bush" grows from the smaller bubble, $\tau_1 = 1.0 \mu\text{s}$; (f) "bush" of the maximal size, $\tau_1 = 1.5 \mu\text{s}$.

4. Claquage

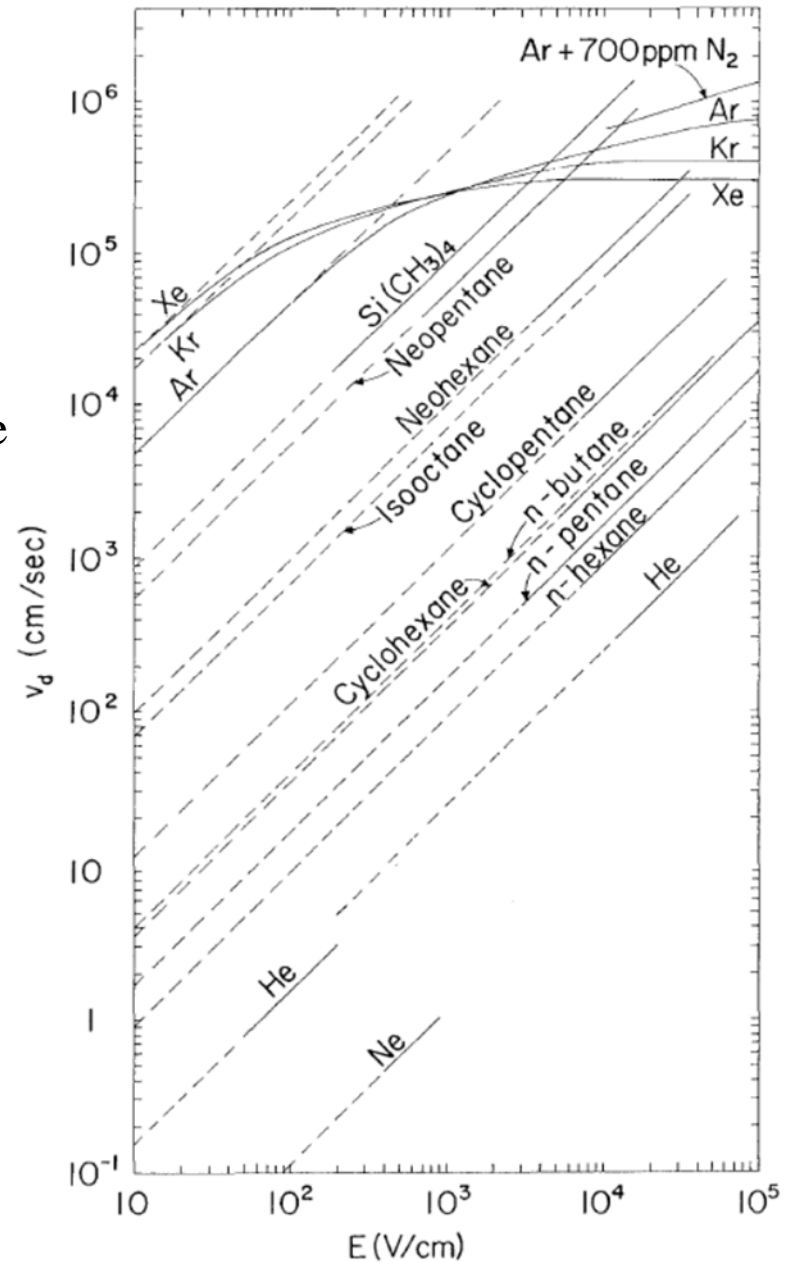
Mécanisme intrinsèque

$$\frac{dN}{dx} = \alpha N(x)$$

multiplication des porteurs de charges par avalanche

Des avalanches ont néanmoins été observées dans le cas de certains alcanes comme le cyclohexane, le propane ou de liquides cryogéniques comme le xénon ou l'argon.

Dans ce dernier cas, leurs apparitions étant erratiques, il est possible de stabiliser le phénomène en ajoutant quelques dizaines de ppm de xénon. Il faut donc avoir des mobilités de porteurs élevées.



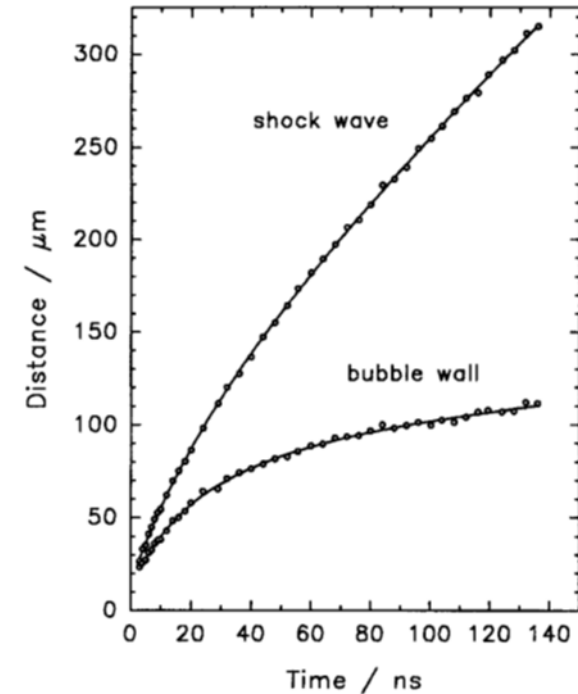
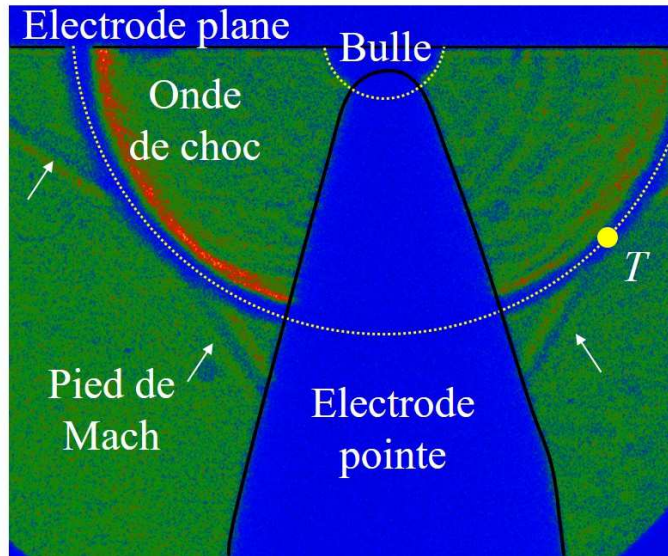
4. Onde de choc

Apparition quasi-simultanée de la bulle et de l'onde de choc

Relations de Rankin-Hugoniot

$$u_S = \frac{\rho u_P - \rho_0 u_0}{\rho - \rho_0} = u_0 \pm V_0 \dot{m} = u_P \pm V \dot{m}$$

$$P - P_0 = \pm \dot{m}(u_P - u_0)$$



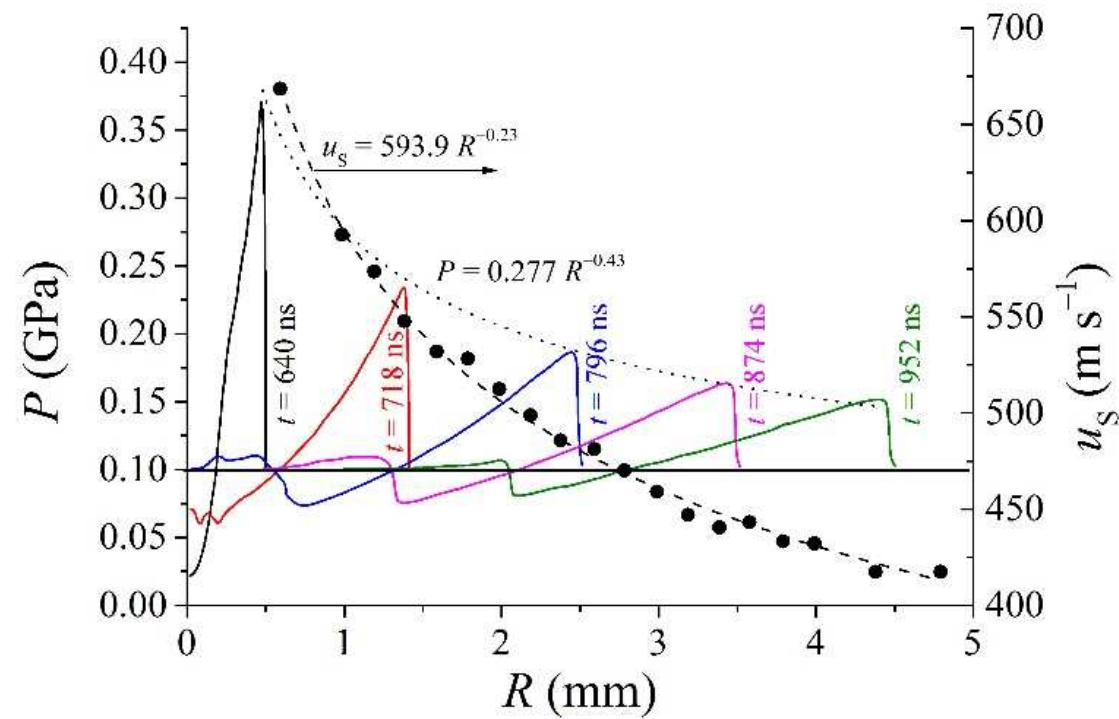
Il convient de distinguer deux descriptions temporelles utiles :

D'après Vogel *et al.*

- l'évolution temporelle du front de choc
- l'évolution temporelle de ces paramètres lorsque l'on considère un point fixe sur lequel l'onde va passer (comme dans le cas d'un capteur de pression qui va enregistrer l'évolution temporelle à une distance donnée du point d'origine).

4. Onde de choc

$$R = \left(\frac{E}{\kappa \rho_0} \right)^{1/5} t^{2/5}$$

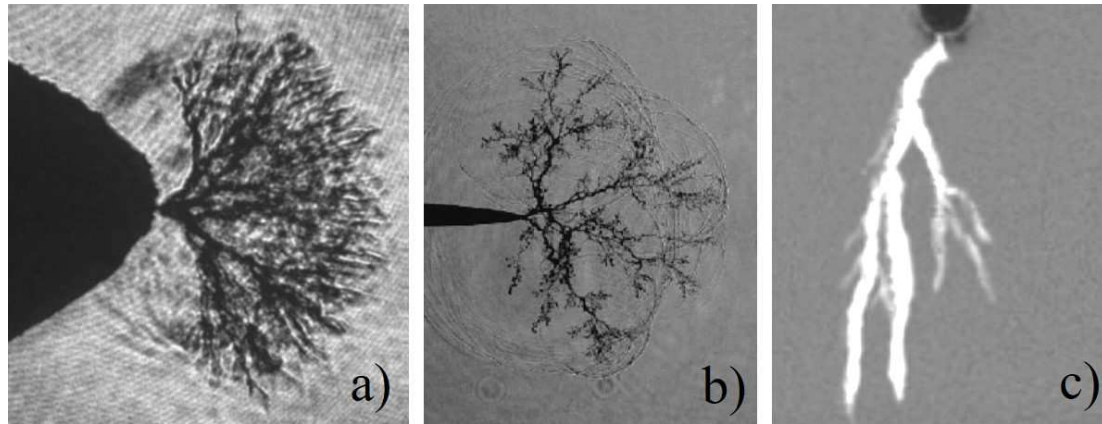


Evolution spatiale calculée de la pression en fonction du temps. Evolutions spatiales de la vitesse de choc (points expérimentaux et traits pointillés) et de la pression. On remarquera la présence dans la traîne du choc d'une seconde onde de choc.

5. Propagation des canaux

Formes des « canaux »

- de type « buisson » (bushlike) ou « cavité » parfois,
- de type « arbre » (treelike),
- de type « filament »,

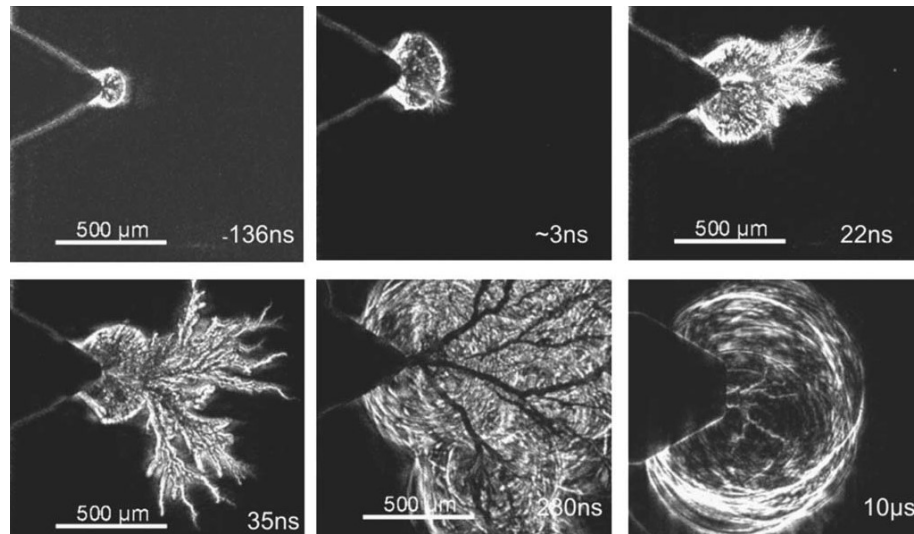


Les principales formes de canaux. a) type « buisson » (bushlike) d'après An *et al.*, b) type « arbre » (treelike) d'après Rogza, type « filament » d'après Li *et al.* Les canaux b) et c) sont du mode II.

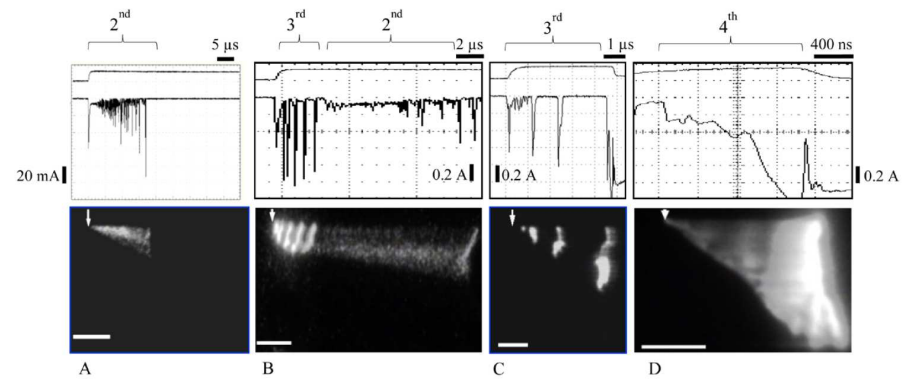
5. Propagation des canaux

Difficultés sous-jacentes

L'une des difficultés qui apparait rapidement avec la notion de mode, c'est que plusieurs modes peuvent aussi coexister



Images Schlieren du développement de canaux de modes I et II à différents instants. On observe clairement la présence simultanée de canaux en buissons et en arbres. L'image prise à 10 µs est à un grandissement plus faible que pour les autres clichés. D'après An *et al.*

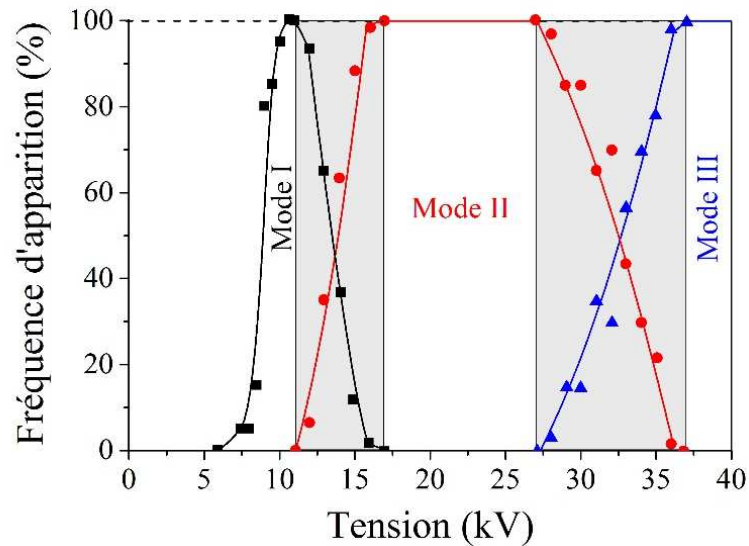


Modes de propagation à haute tension dans un ester naturel. En haut : Traces de l'oscilloscope fournissant la tension appliquée et le courant transitoire. En bas : images obtenues en caméra streak. (A) mode II, 120 kV; (B) modes III et II, 120 kV; (C) mode III, 142 kV; (D) mode IV, 152 kV

5. Propagation des canaux

Difficultés sous-jacentes

L'une des difficultés qui apparaît rapidement avec la notion de mode, c'est que plusieurs modes peuvent aussi coexister



Fréquence d'apparition de canaux de mode I à III dans le cyclohexane. La fréquence d'apparition est déterminée à partir de 20 essais à chaque niveau de tension. D'après O. Lesaint

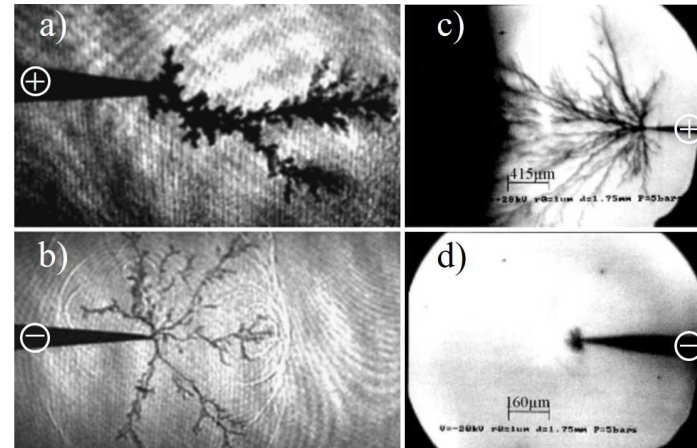
5. Propagation des canaux

Effet de la polarité

En géométrie pointe-plan, lorsque l'électrode pointe est polarisée positivement, on constate par rapport la même situation en polarité négative que :

- la tension de claquage est toujours plus faible, même si l'on s'attend à ce que le claquage soit plus simple à la cathode où l'injection électronique se produit,
- le temps de préclaquage est plus court,
- la vitesse de propagation est plus rapide et n'atteint pas de limite lorsque la tension appliquée augmente,
- les canaux sont plus de type « arbre » contrairement aux canaux en polarité négative qui adoptent des structures davantage en buisson avec des bases (racines) plus épaisses.

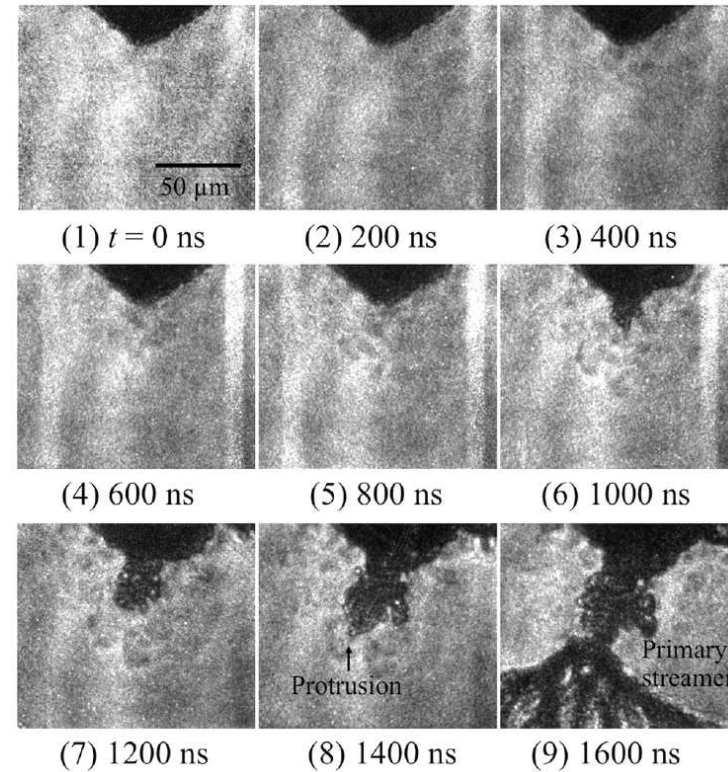
a) Image par ombroscopie d'un canal initié à la cathode dans l'huile de transformateur à 1 bar pour une géométrie pointe-plan. b) même conditions mais avec un canal initié à l'anode. D'après Butcher *et al.* c) Image par ombroscopie d'un canal initié à la cathode dans de l'azote liquide à 5 bar pour une géométrie pointe-plan. b) même conditions mais avec un canal initié à l'anode. D'après Frayssines *et al.*



5. Propagation des canaux

Relation bulle - canal

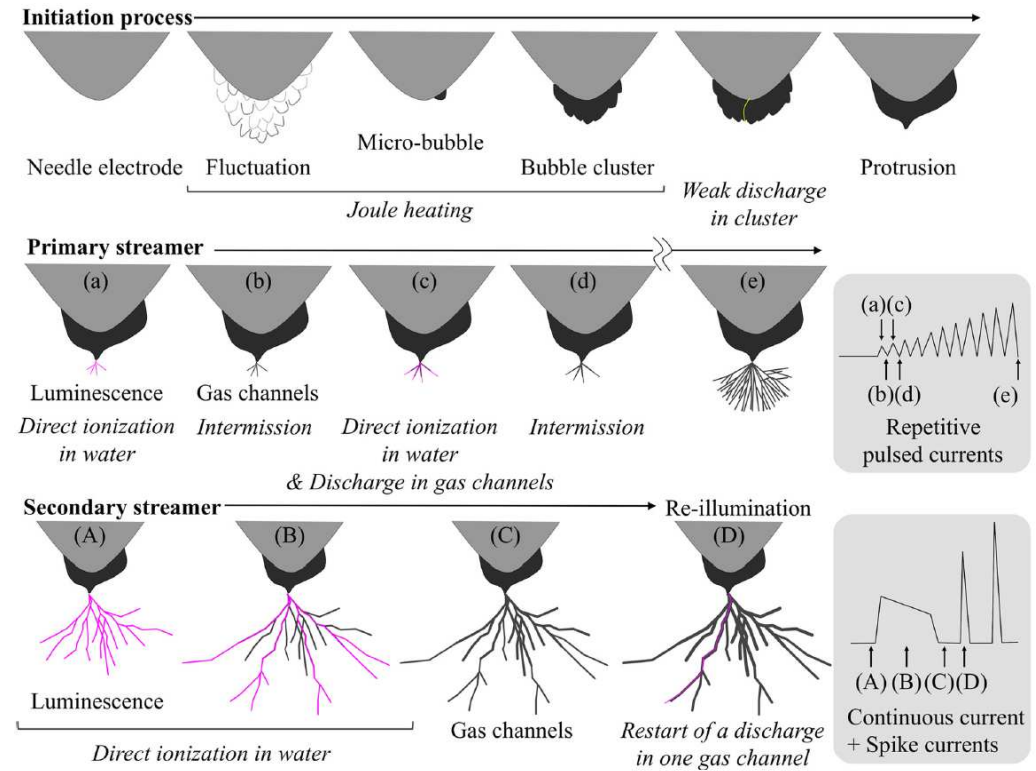
Le processus d'initiation commence par des fluctuations liées aux mouvements électrohydrodynamiques de charges qui induisent un chauffage par effet Joule à $t = 200$ ns. Une microbulle se forme ensuite sur la surface de l'électrode à $t = 800$ ns. La formation d'un amas de bulles a été clairement observée à $t = 1000$ ns et le début d'un canal de mode II (*i.e.* se propageant à $2-3 \text{ km s}^{-1}$) apparait au niveau de la protubérance à $t = 1600$ ns. Le rayon de courbure de la pointe de la protubérance est estimé à $t = 1400$ ns à moins d' $1 \text{ }\mu\text{m}$. Cette protubérance agit probablement comme une électrode virtuelle.



5. Propagation des canaux

Fujita *et al.* proposent que les canaux de mode II (*i.e.* se propageant à 2-3 km s⁻¹) comme ceux de mode III (*i.e.* se propageant à 25-30 km s⁻¹) croissent par ionisation directe dans l'eau sur la base de deux arguments principaux :

- les champs électriques locaux à l'extrémité des canaux sont supérieurs à 10 MV cm⁻¹
- la luminescence du canal précède sa formation.

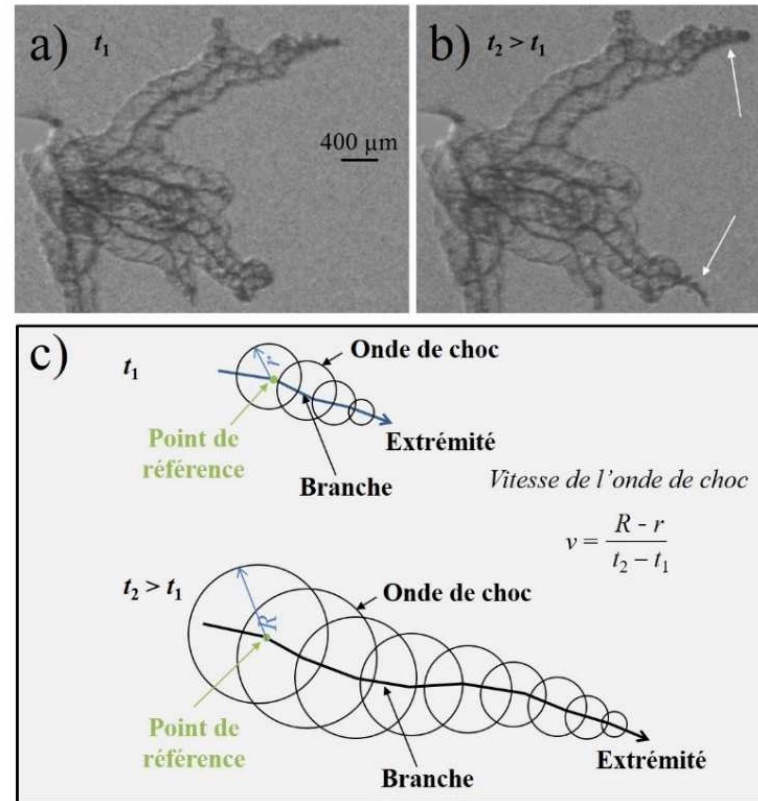


5. Propagation des canaux

Propagation des canaux positifs (rapides)

Evolution entre deux instants successifs t_1 a) et t_2 b) d'une décharge positive de mode II dans l'eau. Chaque image correspond à un pic d'intensité lumineuse associé à un pic de courant. La propagation se fait pas à pas. Chaque nouveau pic conduit à l'émission d'une nouvelle onde de choc mais uniquement sur le nouveau segment créé. Il n'y a pas de deuxième tube à ondes de choc émis dans la section existante du canal. Les deux images sont séparées de 20 ns. D'après P. Ceccato. Le schéma est adapté de Lu *et al.*

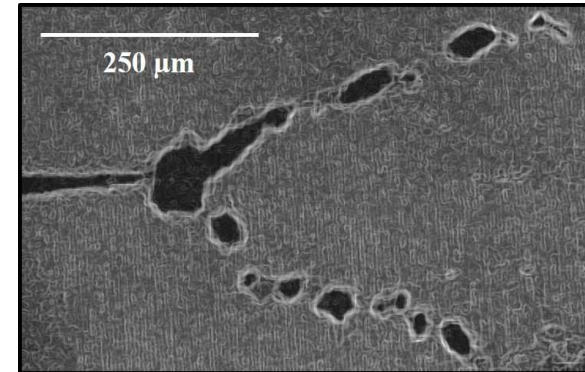
Le canal se comporte comme une électrode



5. Propagation des canaux

Arrêt du canal et confirmation de sa nature gazeuse

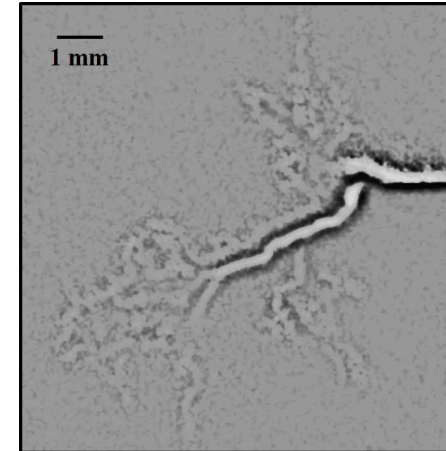
Dans le cas d'une décharge partielle, l'expansion du canal s'achève à la longueur d'arrêt et est l'effondrement de la colonne gazeuse conduit à un train de bulles de gaz



On observe parfois ce que l'on nomme un phénomène de réillumination. Ce phénomène correspond à ce qu'il advient dans le cas d'une excitation de tension qui se produit en 4 phases :

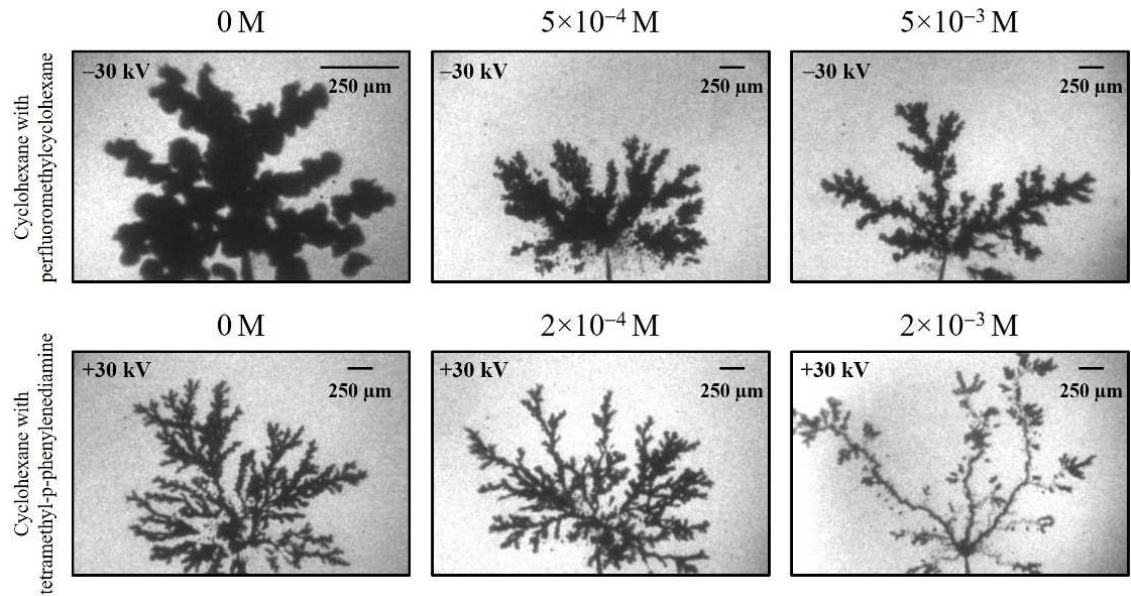
- initiation du canal
- propagation
- écrantage et extinction du canal
- réillumination

Ce phénomène s'observe à faible conductivité uniquement.



5. Propagation des canaux

Propagation des canaux négatifs (lents)



Images en ombroscopie de canaux négatifs (en haut) et positifs (en bas) entièrement développées dans le cyclohexane avec addition d'une concentration molaire précisée dans chaque cas de perfluorométhylcyclohexane ou de tétraméthyl-p-phénylènediamine. D'après Ingebrinsten *et al.*

5. Propagation des canaux

L'approche de Korobeynikov

3 types de propagation :

- *Canaux supersoniques (mode pulsé) : mécanisme intrinsèque (surtout à l'anode)*

- *Canaux subsoniques (mode pulsé) : mécanisme de la bulle (à l'anode ou à la cathode)*

L'ionisation du canal assure sa croissance. L'émission d'électrons du canal plasma dans le liquide s'accompagne d'une libération d'énergie dans le liquide près de la tête du canal et de la formation de nouvelles bulles. Une contribution notable provient des bulles de gaz qui préexistent dans le liquide avant l'application du champ.

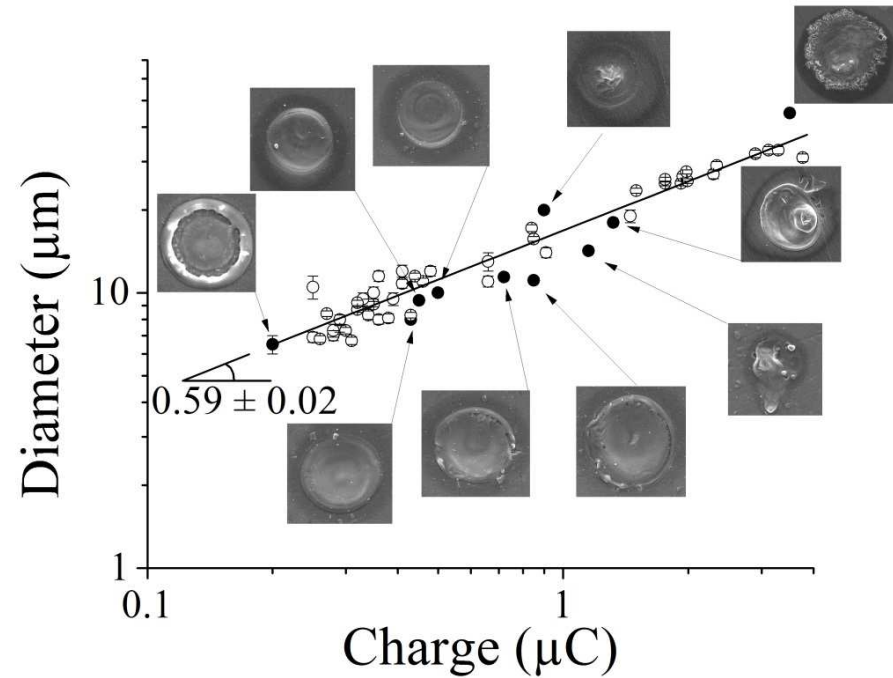
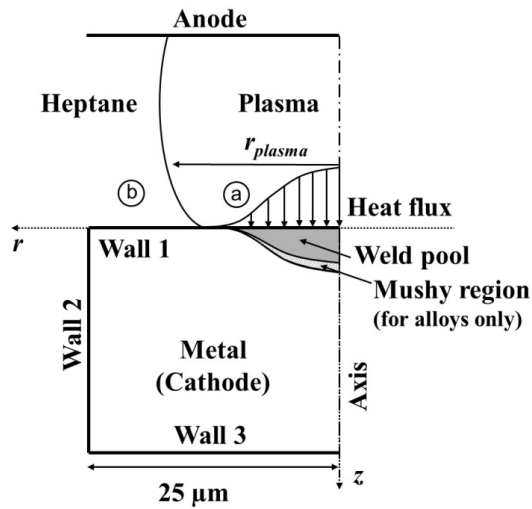
- *Canaux électrothermiques (mode continu) : mécanisme électrothermal*

Deux étapes se succèdent :

- échauffement du liquide (principalement par des courants ioniques),
- ébullition du liquide avec formation de cavités gaz-vapeur et ionisation à l'intérieur de la cavité. Le canal de décharge s'allonge, ce qui limite l'échauffement local de la région et l'ébullition du liquide.

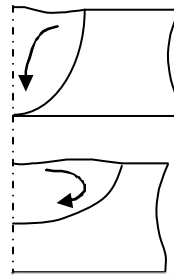
6. Erosion des électrodes

Approche thermique de la fusion des électrode



$$\frac{\partial \sigma}{\partial T} = +10^{-4} \text{ N m}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad \text{Marangoni positif}$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial T} = -10^{-4} \text{ N m}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad \text{Marangoni négatif}$$



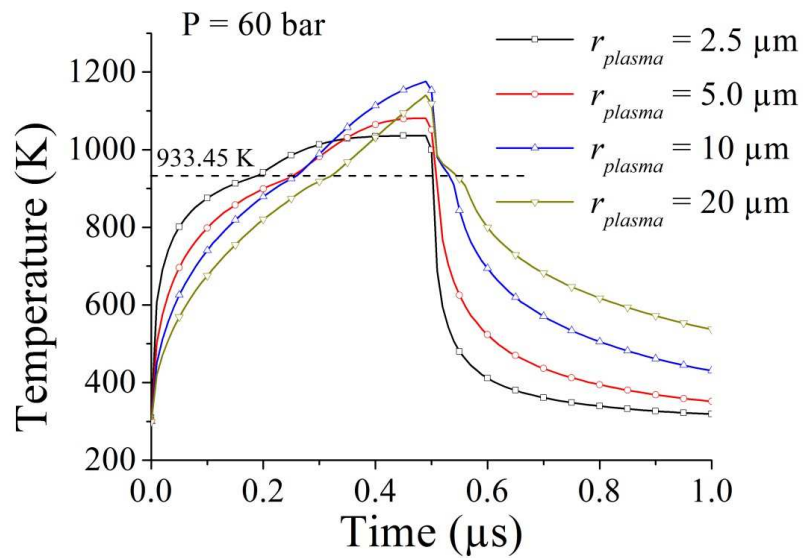
$$P_{surf} = P_{plasma} - \sigma \nabla \cdot \left(\frac{\vec{n}}{\|\vec{n}\|} \right)$$

$$\tau_{\perp\perp} = \mu \frac{\partial u}{\partial e_{\perp}} \approx K \gamma e_{\perp}$$

$$\tau_{\perp\parallel} = \mu \frac{\partial u}{\partial e_{\parallel}} = \frac{d\gamma}{dT} \frac{\partial T}{\partial e_{\parallel}}$$

6. Erosion des électrodes

Approche thermique de la fusion des électrodes



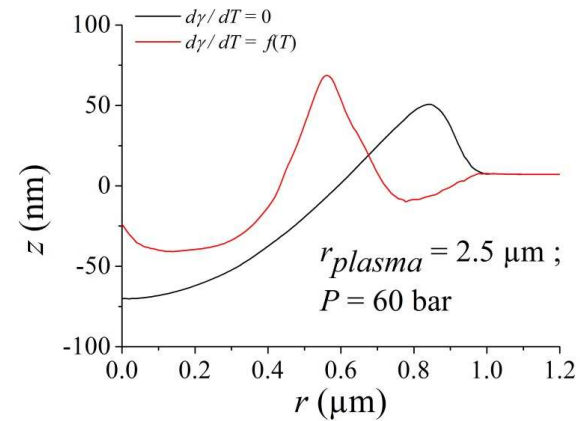
$Q=1.6 \text{ W/m}^2$
 $R_p=2.5 \mu\text{m}$
 $P=60 \text{ bar}$

6. Erosion des électrodes

Approche thermique de la fusion des électrodes

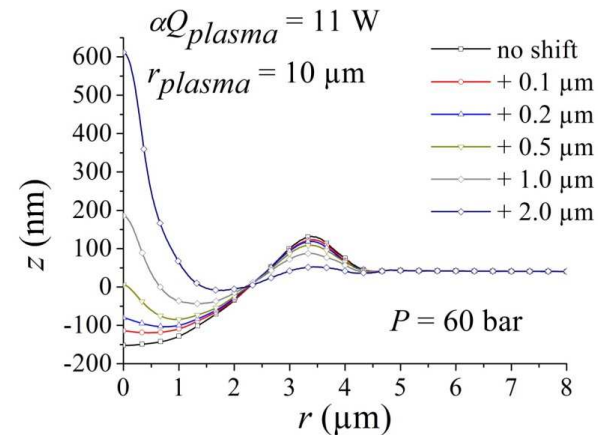
Thomson-Marangoni's effect

- Only negligible on large impacts ($> 10 \mu\text{m}$) where pressure dominates
- Strong influence on $d\gamma/dT$



Pressure effect

- Dominant on large impacts ($> 10 \mu\text{m}$)
- Strong effect of the plasma orientation (tilt)



The plasma cannot be hollow ($\epsilon = 1.92$)

Babaeva et al., J. Phys. D: Appl. Phys. (2009) 42, 132003

6. Erosion des électrodes

Approche thermique de la fusion des électrodes

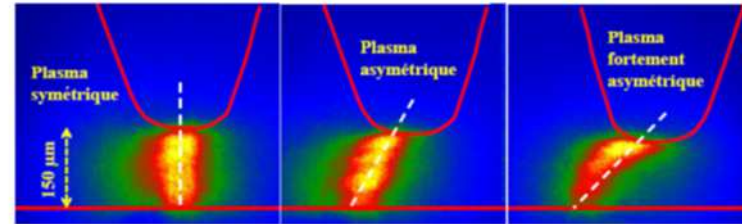
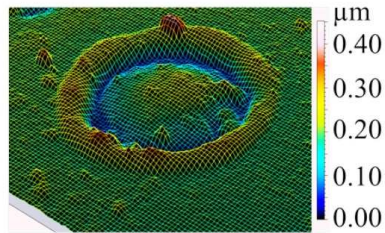
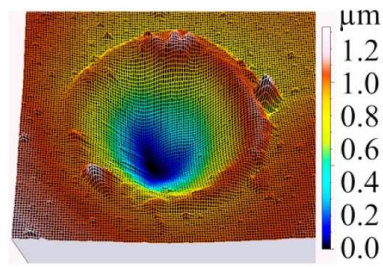


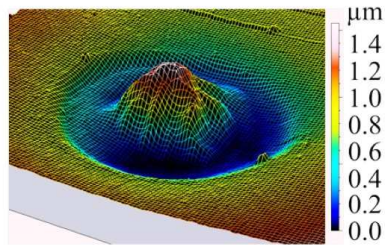
Figure V.6 : Asymétrie du plasma et donc de la pression : images obtenues par ombroscopie.



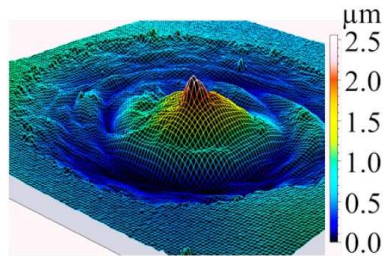
$q = 0.20 \mu\text{C} - P = 8.5 \text{ bar}$



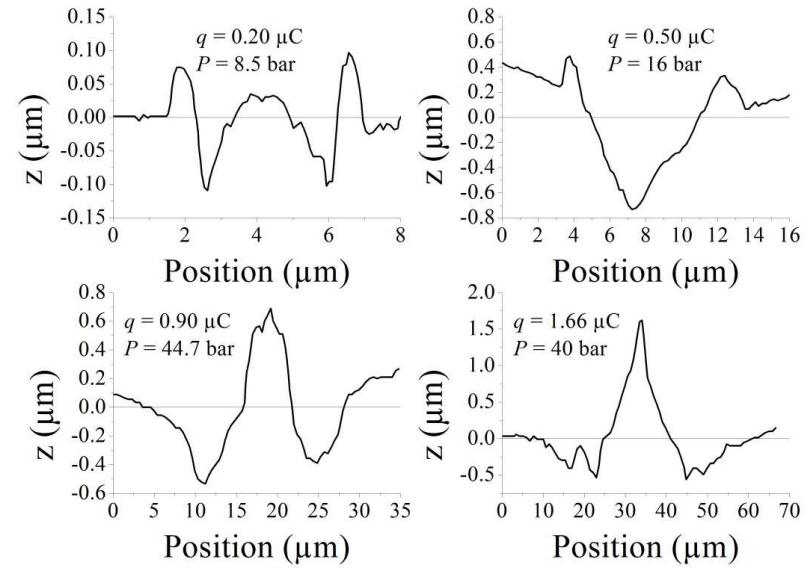
$q = 0.50 \mu\text{C} - P = 16 \text{ bar}$



$q = 0.90 \mu\text{C} - P = 44.7 \text{ bar}$



$q = 1.66 \mu\text{C} - P = 40 \text{ bar}$



$V_+/V_- = 1$ but practically $V_+/V_- > 0.8$

6. Erosion des électrodes

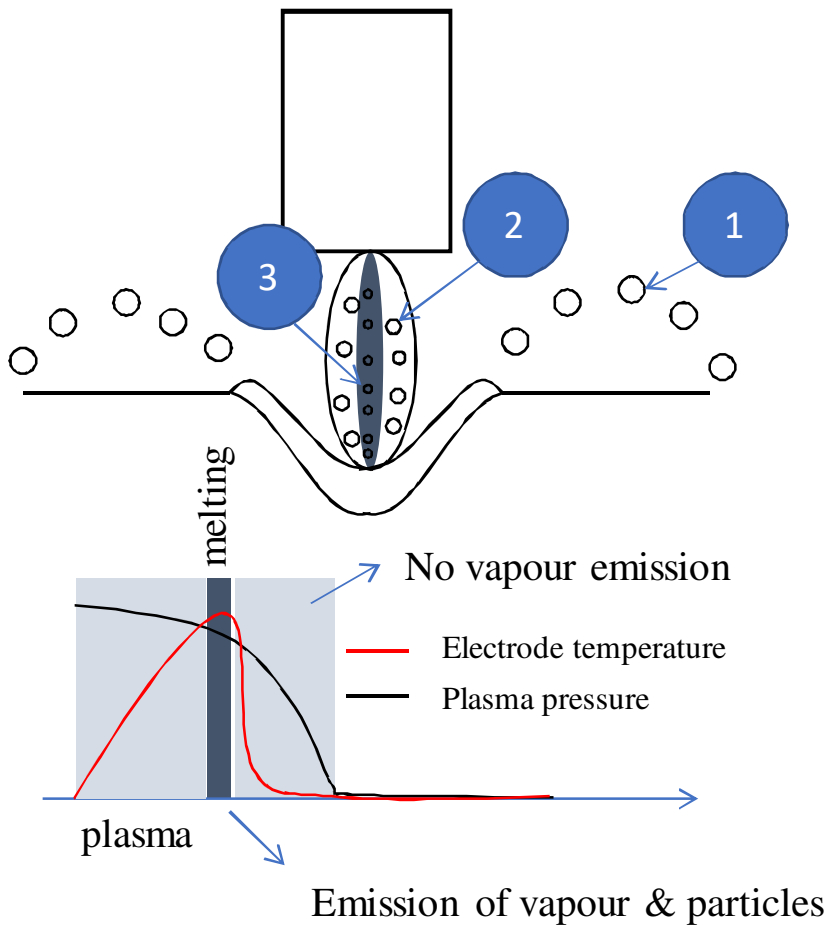
Approche thermique de la fusion des électrodes

Plasma radius r_{plasma} [μm]	Heat flux αQ_{plasma} [W]	Maximal temperature [K]	Impact radius [μm]	Energy to create impact [μJ]	Total energy (exp. data) [mJ]
2.5	1.6	1036	0.96	0.80	0.02
5.0	3.8	1080	2.05	1.90	0.50
10	11	1176	4.67	5.50	0.90
20	35	1140	8.69	17.5	1.66

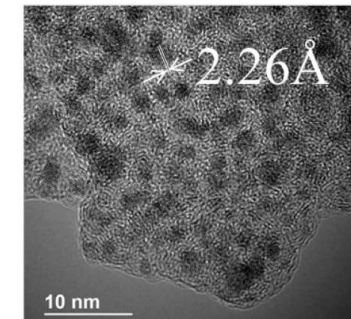
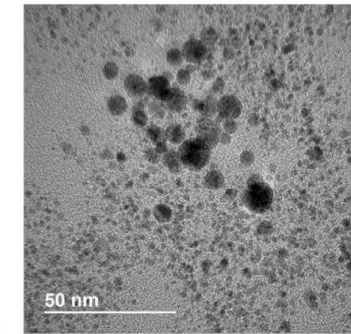
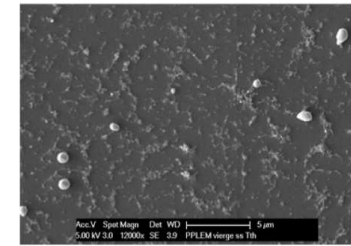
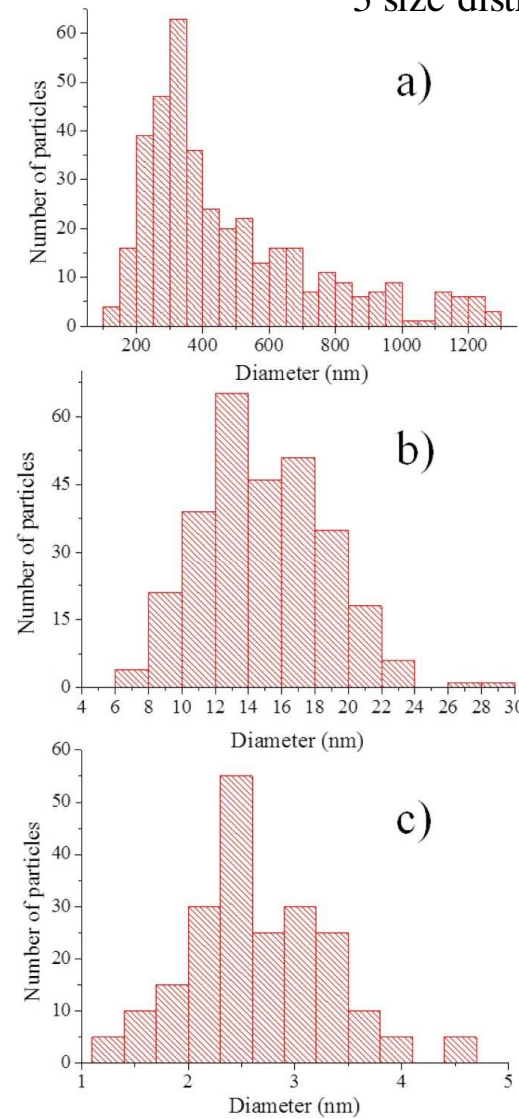
From 0.4 to 4% of the total energy is used in electrode erosion

6. Erosion des électrodes

Formation de nanoparticules



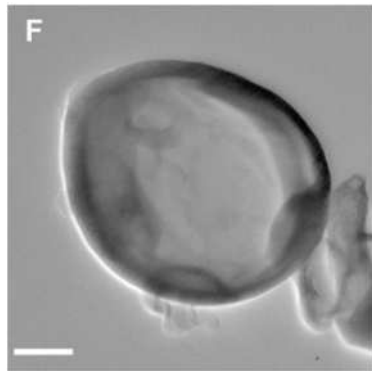
3 size distributions



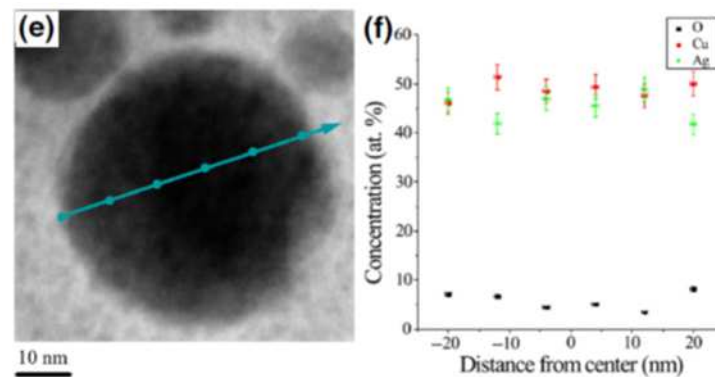
6. Erosion des électrodes

Nouvelles tendances :

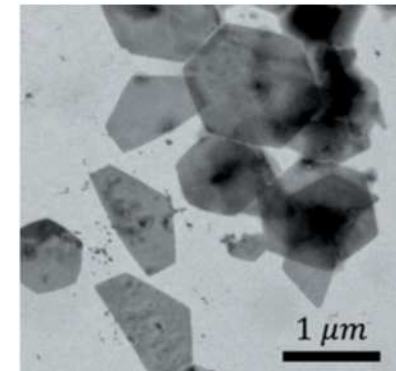
- Etude sur les alliages non-miscibles à 2, voire 3 éléments
- Etude sur les nanoparticules de nouveaux matériaux : QC et approximants, HEA, MOFs
- Etude sur la formation de matériaux 1D et 2D



Mingabudinova *et al.*
(2019) *Nanoscale* **11**, 10155



Tarasenka *et al.*
(2020) *Phys. Rev. Appl.* **13**, 014021



Kabbara *et al.*
(2019) *J. Appl. Cryst.* **52**, 304

7. Conclusion

- Approches expérimentales bénéficiant de technologies plus rapides (picoseconde) et mieux résolues (μm).
- Travaux de spectroscopie fournissant une information plus riche mais encore parcellaire
- Processus interfaciaux en progrès mais encore mal compris.
- Quelques tentatives de modélisation (encore difficilement convaincantes : pas de prise en compte correcte de l'amplification de champ, de l'augmentation de pression, de l'abaissement de potentiel d'ionisation, de conductivité électrique du liquide, etc.)
- Mécanismes de formation des nano-objets mieux appréhendés mais encore incomplets.

→ Des progrès évidents mais le fond du sujet résiste encore.

Merci pour votre attention

(Je recrute un post-doc pour la fin de l'année sur la synthèse de mousses métalliques avec le CEA)



Wei-wei's masterpiece