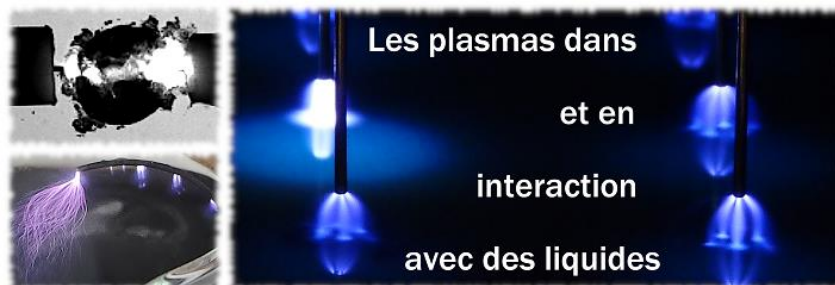
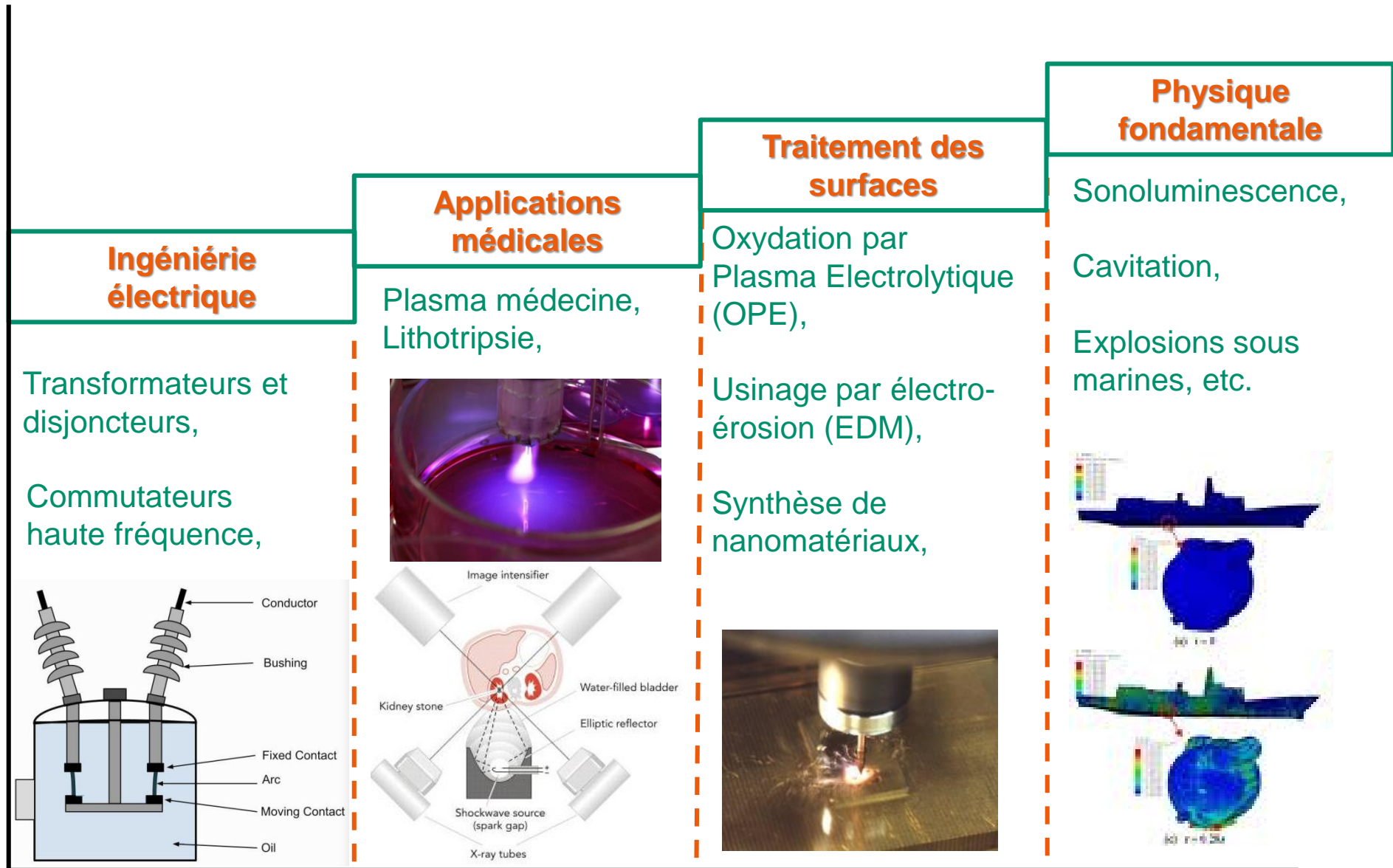


## Retour d'expérience en diagnostic optique



# Introduction - Plasmas et liquides – Domaines d'application

Plasmas dans les liquides



Quelques domaines d'applications

# Introduction – Quels diagnostics pour quel plasma ?

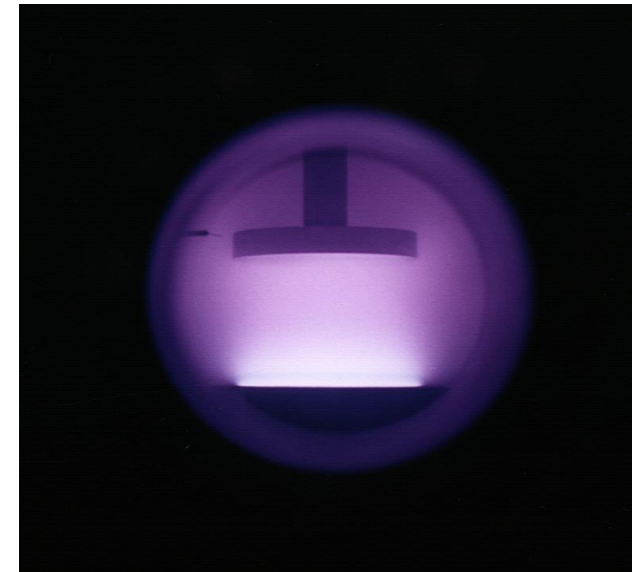
## Diagnostic plasma

- Sondes électriques (Langmuir, Hairpin, RFA, ...)
- Spectroscopie d'émission (OES, actinométrie, pyrométrie, ...)
- Diffusion optique (Rayleigh, Thomson, ...)
- Spectroscopie laser (AAS, CRDS, ICLAS, ...)
- E-FISH
- 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

$L \sim 0,01 - 1 \text{ m}$   
 $P \leq 1 \text{ bar}$   
 $t \sim \text{minute}$



# Introduction – Quels diagnostics pour quel plasma ?

## Diagnostic plasma

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

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

Diffusion optique (Rayleigh, Thomson, ...)

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

E-FISH

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

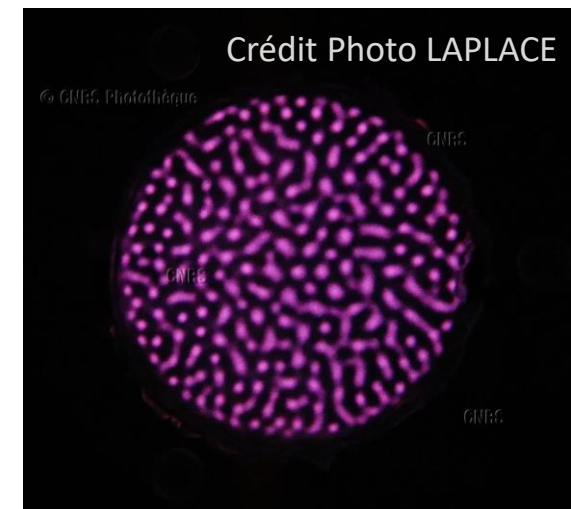
.....

**Micro-Plasma gazeux**  
**monophasique**

$L \leq 1 \text{ mm}$

$P \sim 1 \text{ bar}$

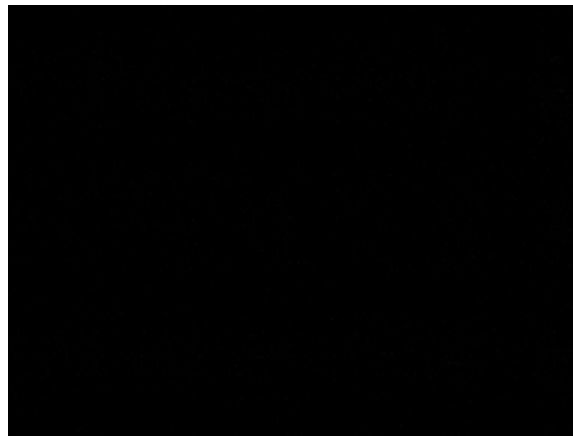
$t \leq \text{s}$



# Introduction – Quels diagnostics pour quel plasma ?

## Diagnostic plasma

- Sondes électriques (Langmuir, Hairpin, RFA, ...)
- Spectroscopie d'émission (OES, actinométrie, pyrométrie, ...)
- Diffusion optique (Rayleigh, Thomson, ...)
- Spectroscopie laser (AAS, CRDS, ICLAS, ...)
- E-FISH
- 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

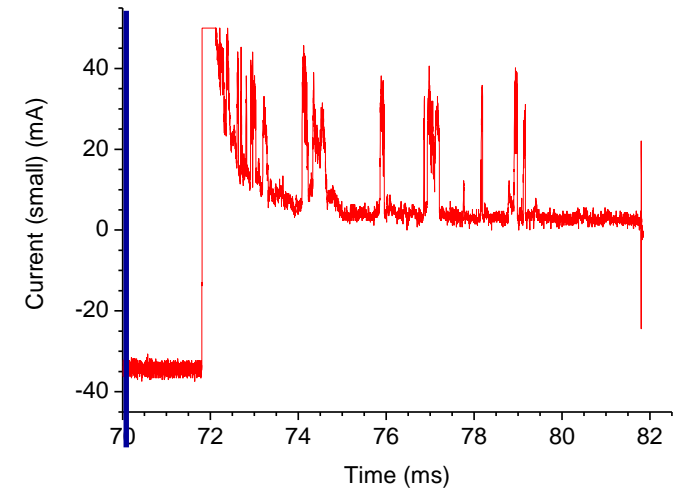
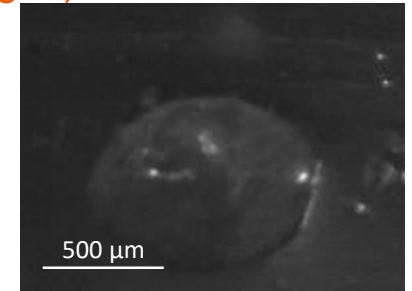
$$L \leq 10 \mu\text{m}$$

$$P \geq 100 \text{ bar}$$

**Multiphasiques**  $t \leq \mu\text{s}$

Multiples interfaces

(solide, liquide, gaz)



# Les diagnostics optiques – plasmas dans les liquides

## Spectroscopie d'émission (OES)

Analyse spectrale du rayonnement émis par le plasma

➡ Information (densité, température) sur les espèces qui rayonnent

### Rayonnement discret

Transitions entre états excités des atomes ou des molécules ou radicaux

→ spectre de raies

### Rayonnement continu

Rayonnement de Planck

Rayonnement de freinage  
(Bremsstrahlung)

Recombinaison radiative

} Impliquent les électrons

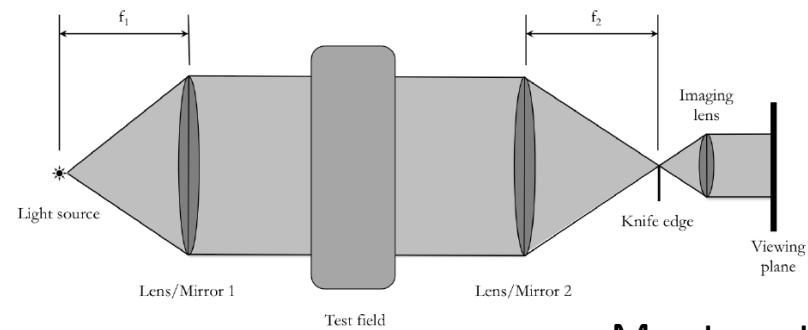
# Les diagnostics optiques – plasmas dans les liquides

## Ombroscopie / Strioscopie (Schlieren)

Etude des variations d'indice :

$dn/dx \rightarrow$  Strioscopie

$d^2n/dx^2 \rightarrow$  Ombroscopie



Montage typique de strioscopie

*Avec l'aimable autorisation de Cathy Rond*

# Les diagnostics optiques – plasmas dans les liquides

## Caméra rapide

### Streak camera

Temps d'ouverture ultra-court  
→ résolution temporelle < 1 ps

Phénomènes répétitifs

Fonctionnement en mode boxcar

### Vidéo rapide

Film vidéo à très haute fréquence d'acquisition  
>  $10^6$  im/s (fps)

Taille image (en pixel) dépend de la fréquence d'acquisition

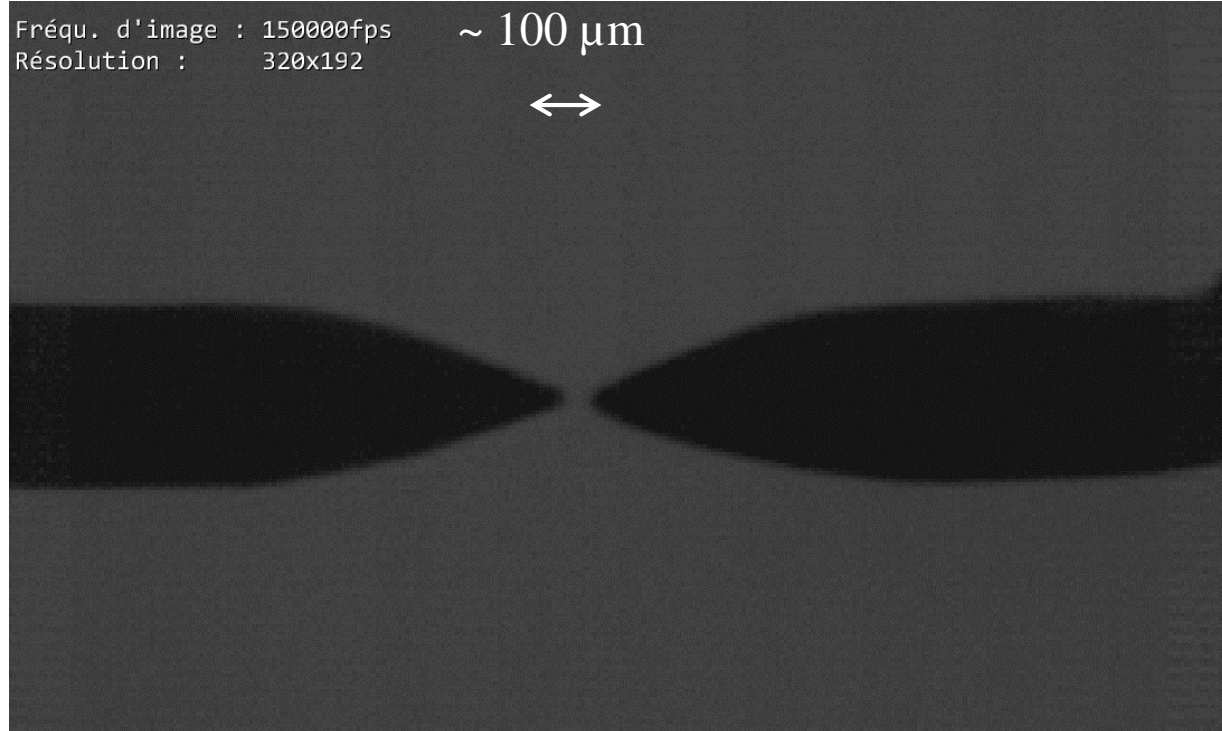
16 000 fps → 1024 x 1024 pxl

1 100 000 fps → 128 x 16 pxl



# Interface plasma-liquide – Dynamique des bulles

## Décharge pointe – pointe dans l'heptane



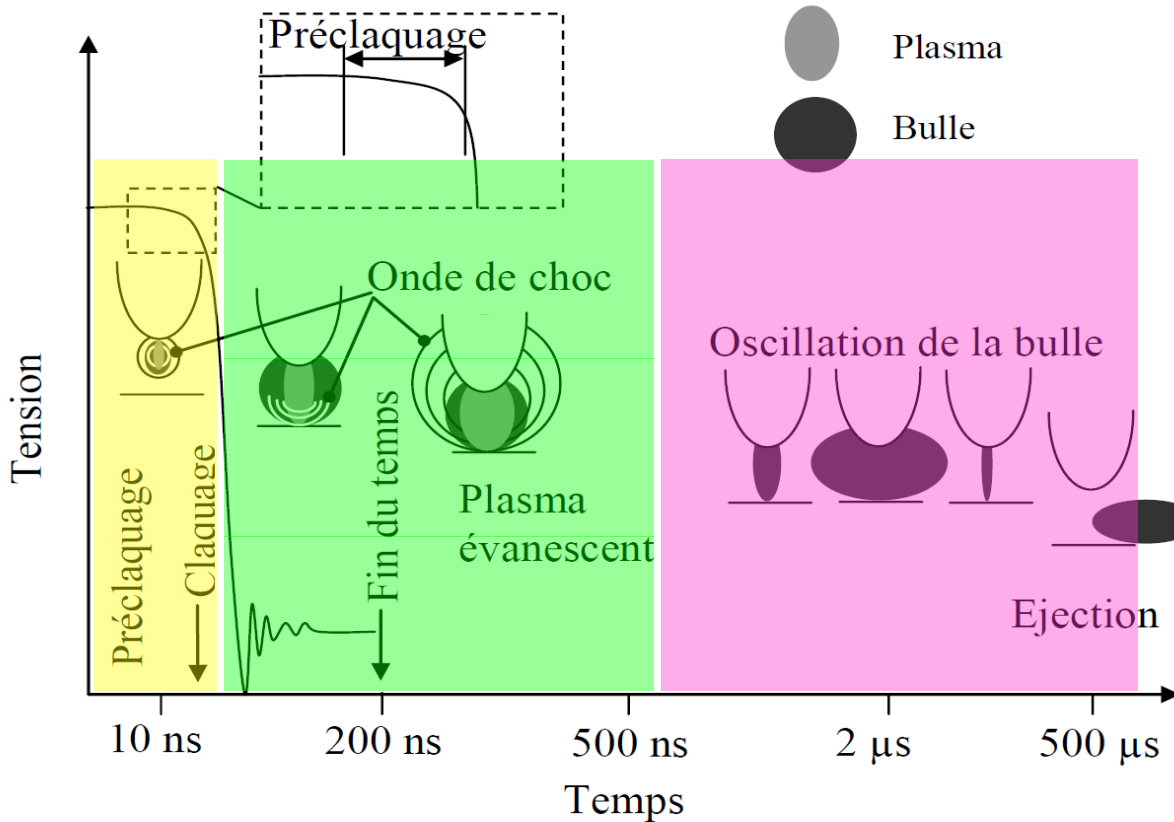
150 000 fps

$\Delta t \sim 6,6 \mu\text{s}$

Durée totale  $\sim 420 \mu\text{s}$

A. Hamdan, thèse, Nancy, 2013

# Développement d'un plasma impulsif dans un liquide



## 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, ...).

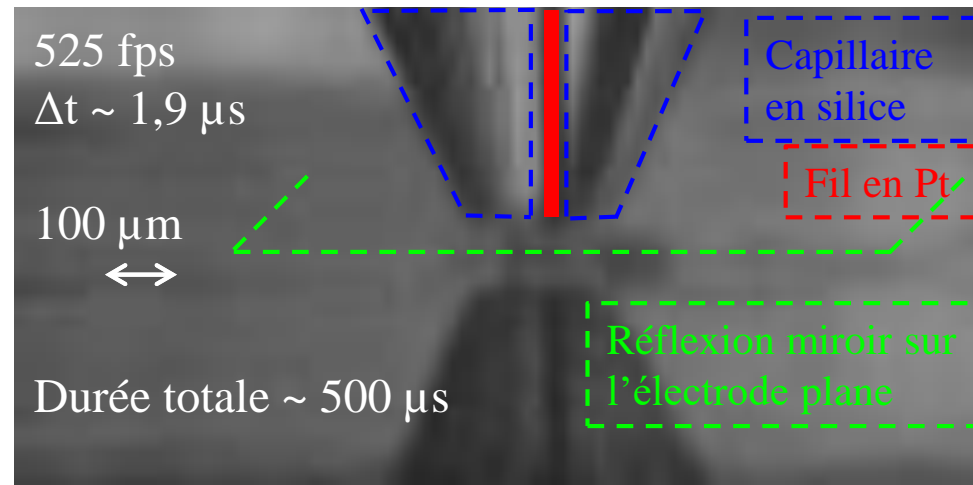
## 5. Formation d'une bulle:

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.

A. Hamdan, thèse, Nancy, 2013

# Interface plasma-liquide – Dynamique des bulles

Exemple 2 : Décharge pointe - plan dans l'heptane - **Liquide isolant**



Thèse A. Hamdan, Nancy, 2013

# Interface plasma-liquide – Dynamique des bulles

## Modèle Rayleigh-Plesset

Liquide non compressible

$$R \ddot{R} + \frac{3}{2} \dot{R}^2 = \frac{P_i}{\rho_0}$$

$R$  Rayon de la bulle

$P_i$  Pression dynamique

$\rho_0$  Densité du liquide (à la  $T_{\text{ambiante}}$ )

$$P_i(t) = P_{\text{gas}}(R, t) - 4\mu \frac{\dot{R}}{R} - \frac{2\sigma}{R} - P_0$$

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

## Modèle de Gilmore

Liquide compressible

$$\left( 1 - \frac{\dot{R}}{C} \right) \frac{R}{C} \frac{dH}{dt} + \left( 1 + \frac{\dot{R}}{C} \right) H - R \ddot{R} \left( 1 - \frac{\dot{R}}{C} \right) - \frac{3}{2} \left( 1 - \frac{\dot{R}}{3C} \right) \dot{R}^2 = 0$$

$H$  est la différence entre l'enthalpie du liquide à la pression  $P$  et à la pression  $P_0$ ,

$C$ : Vitesse du son,

**Equation de Tait**: équation d'état pour l'heptane, elle exprime  $\rho$  en fonction de  $P$

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

## Paramètres

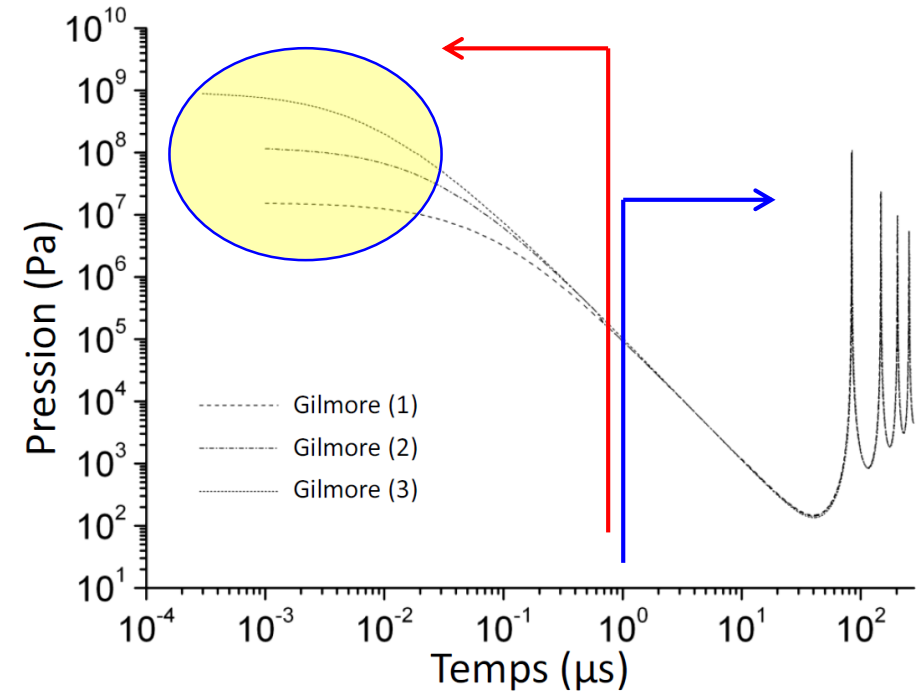
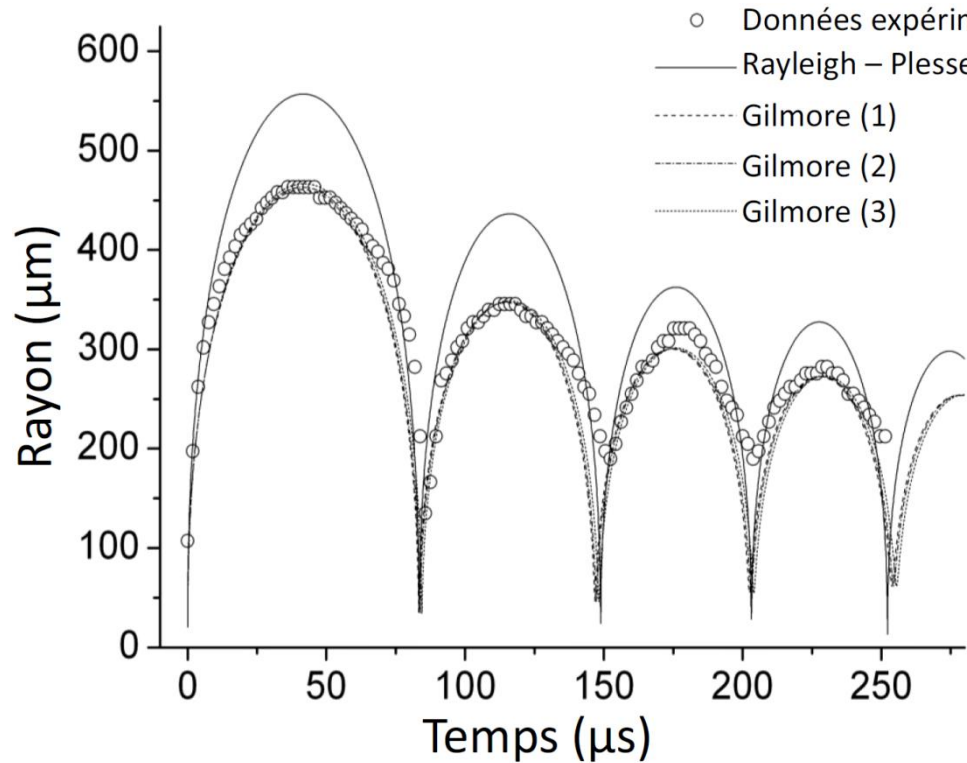
Rayon initial de la bulle,  $R (t = 0)$

Vitesse initiale de l'interface,  $U (t = 0)$

Pression initiale dans la bulle,  $P (t = 0)$

Rayon d'équilibre,  $R_0$

# Interface plasma-liquide – Dynamique des bulles



<i>Gilmore (1)</i>	<i>Gilmore (2)</i>	<i>Gilmore (3)</i>	<i>Rayleigh-Plesset</i>
$R(t=0) = 22 \mu\text{m}$	$R(t=0) = 33 \mu\text{m}$	$R(t=0) = 50 \mu\text{m}$	$R(t=0) = 20 \mu\text{m}$
$R_0 = 137 \mu\text{m}$	$R_0 = 137 \mu\text{m}$	$R_0 = 137 \mu\text{m}$	$R_0 = 60 \mu\text{m}$
$U(t=0) = 1100 \text{ m s}^{-1}$	$U(t=0) = 500 \text{ m s}^{-1}$	$U(t=0) = 250 \text{ m s}^{-1}$	$U(t=0) = 1500 \text{ m s}^{-1}$
$P(t=0) = 8,8 \times 10^8 \text{ Pa}$	$P(t=0) = 1,2 \times 10^8 \text{ Pa}$	$P(t=0) = 1,5 \times 10^7 \text{ Pa}$	$P(t=0) = 2,3 \times 10^7 \text{ Pa}$

# Interface plasma-liquide – Dynamique des bulles

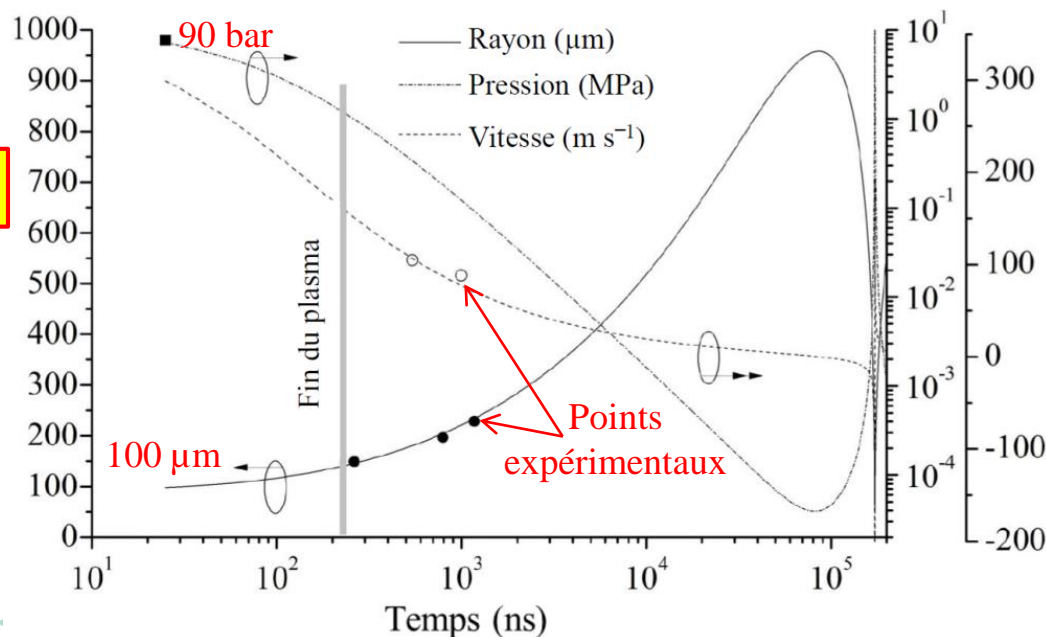


$V_{\text{onde de choc}} \sim 1200 \text{ m s}^{-1} \Rightarrow \text{Pression} = 90 \text{ bar}$

$U_{\text{bulle}} (t > 300 \text{ ns}) \sim 100 \text{ m s}^{-1}$

Modèle de Gilmore

$P(t \sim 0) = 90 \text{ bar}$

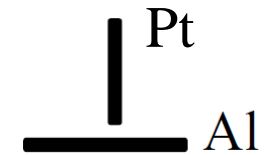
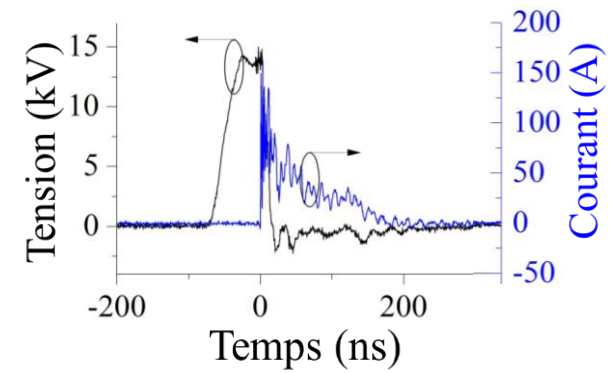
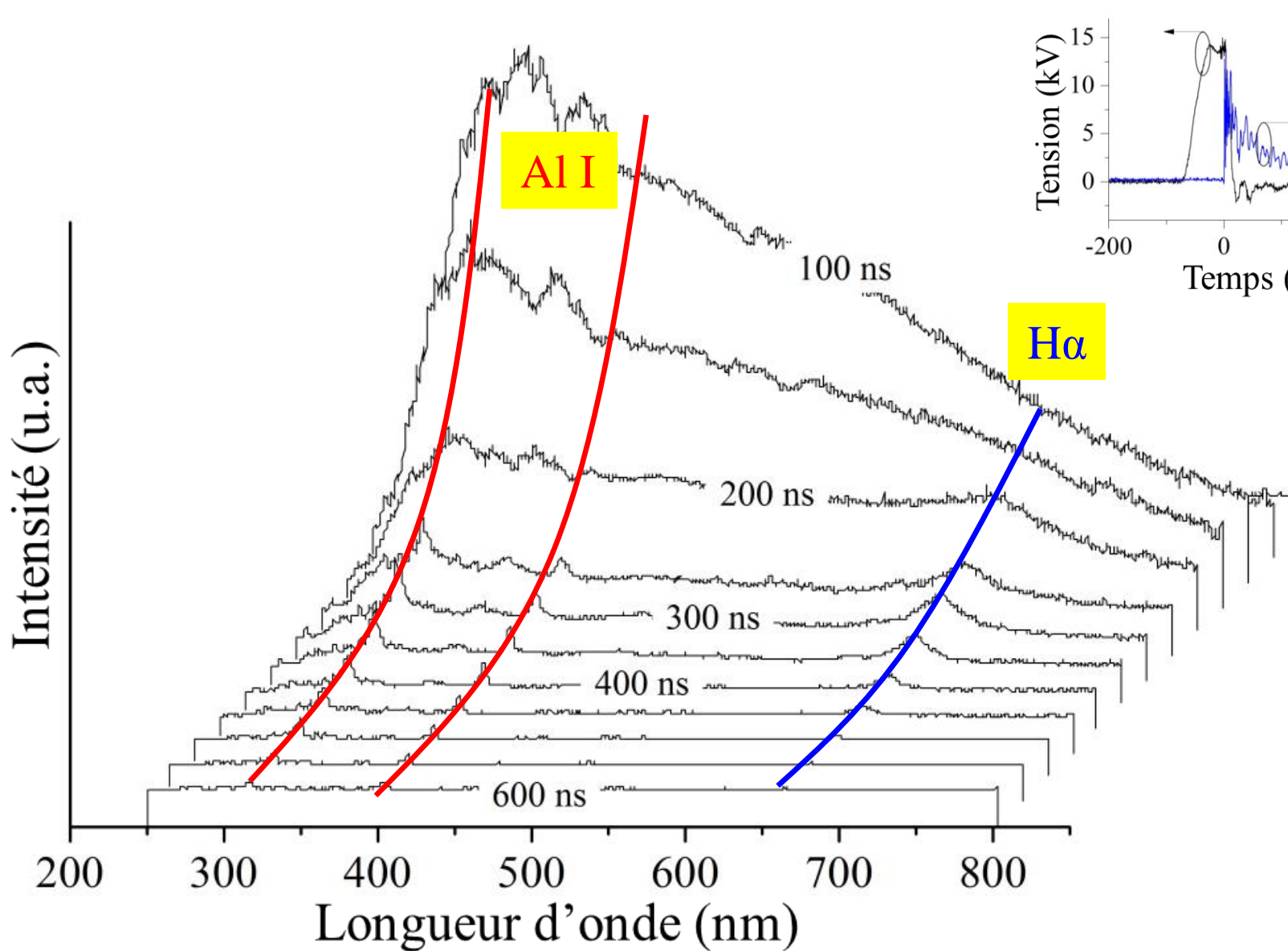


$R(t \sim 0) = 100 \mu\text{m}$   
 $U(t \sim 0) = 560 \text{ m.s}^{-1}$

Thèse A. Hamdan, Nancy, 2013



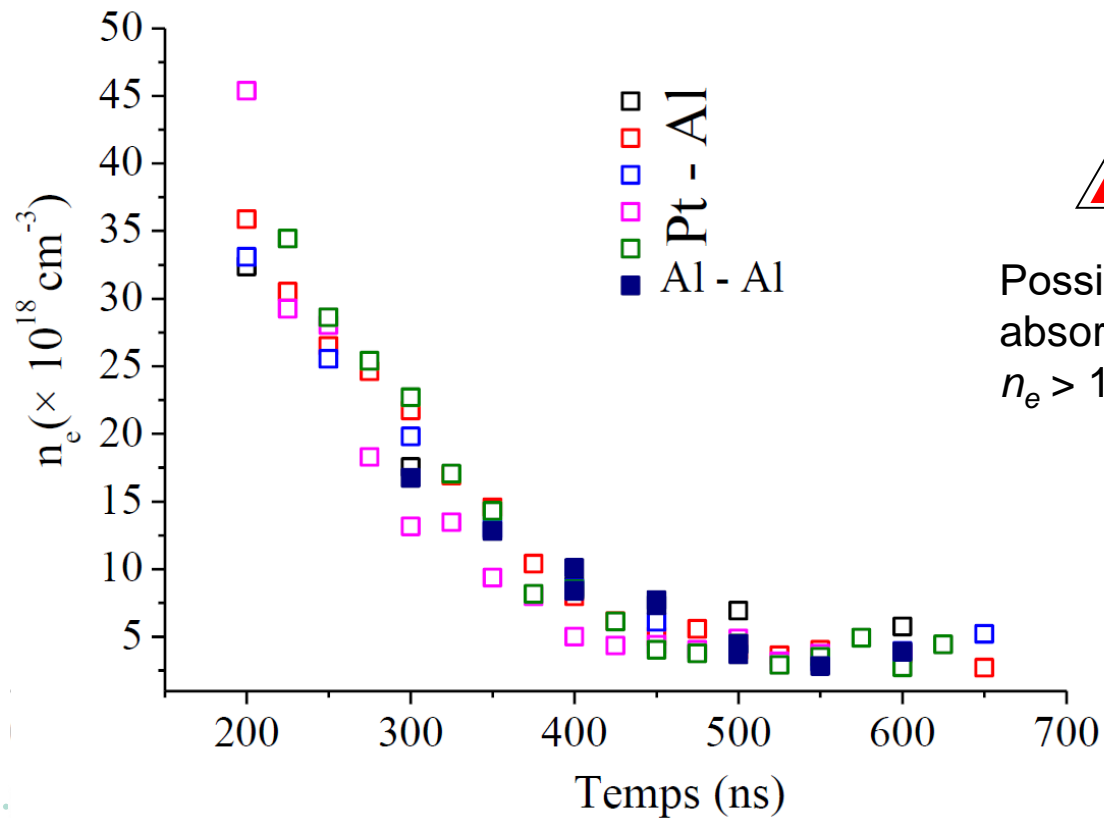
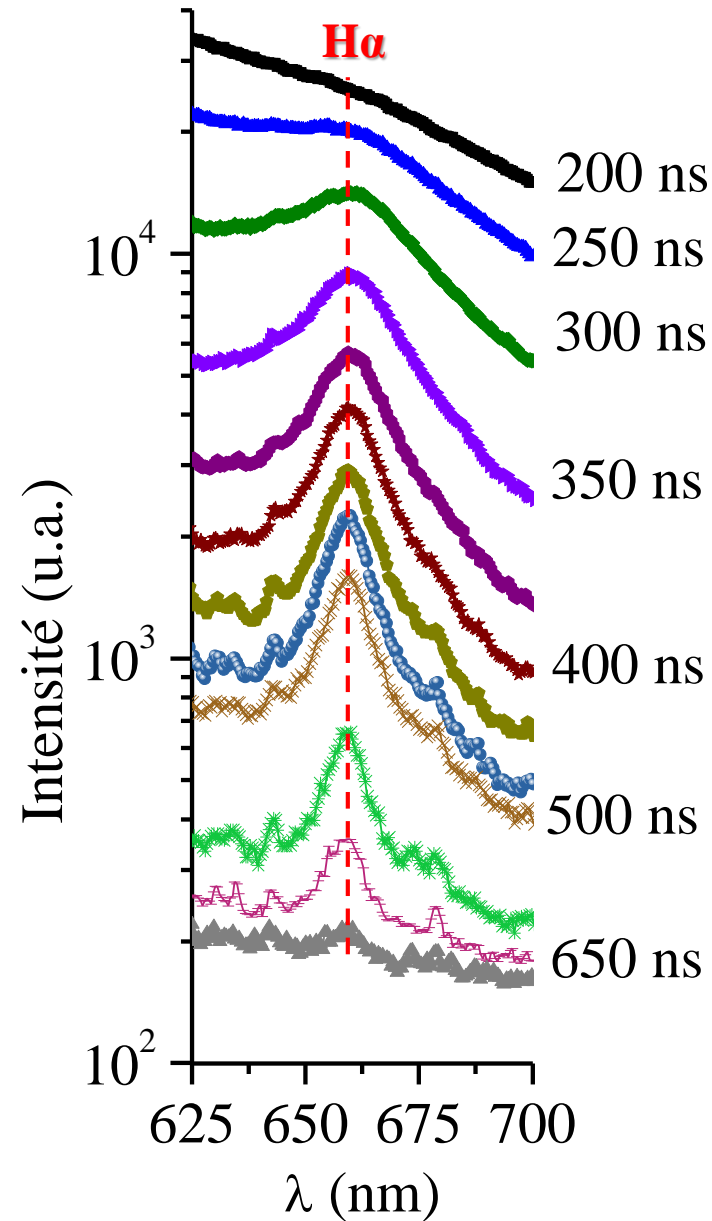
# Diagnostic du plasma impulsif



Heptane  
 Gap = 100  $\mu$ m  
 Impulsion = 200 ns

# Diagnostic du plasma impulsif

Élargissements sur H $\alpha$	Expression	Conditions	Valeur en nm
Naturel	constant	<b>T = 10 000 K</b> <b>P = 100 bar</b> <b>n<sub>e</sub> = 10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup></b>	11,2 × 10 <sup>-5</sup>
Doppler	4,7 × 10 <sup>-4</sup> T(K) <sup>0,5</sup>		0,047
Van der Waals	5,4 × P(bar)/T(K) <sup>0,7</sup>		0,85
<b>Stark</b>	<b>3,86 × 10<sup>-12</sup> n<sub>e</sub>(cm<sup>-3</sup>)<sup>0,668</sup></b>		<b>19</b>



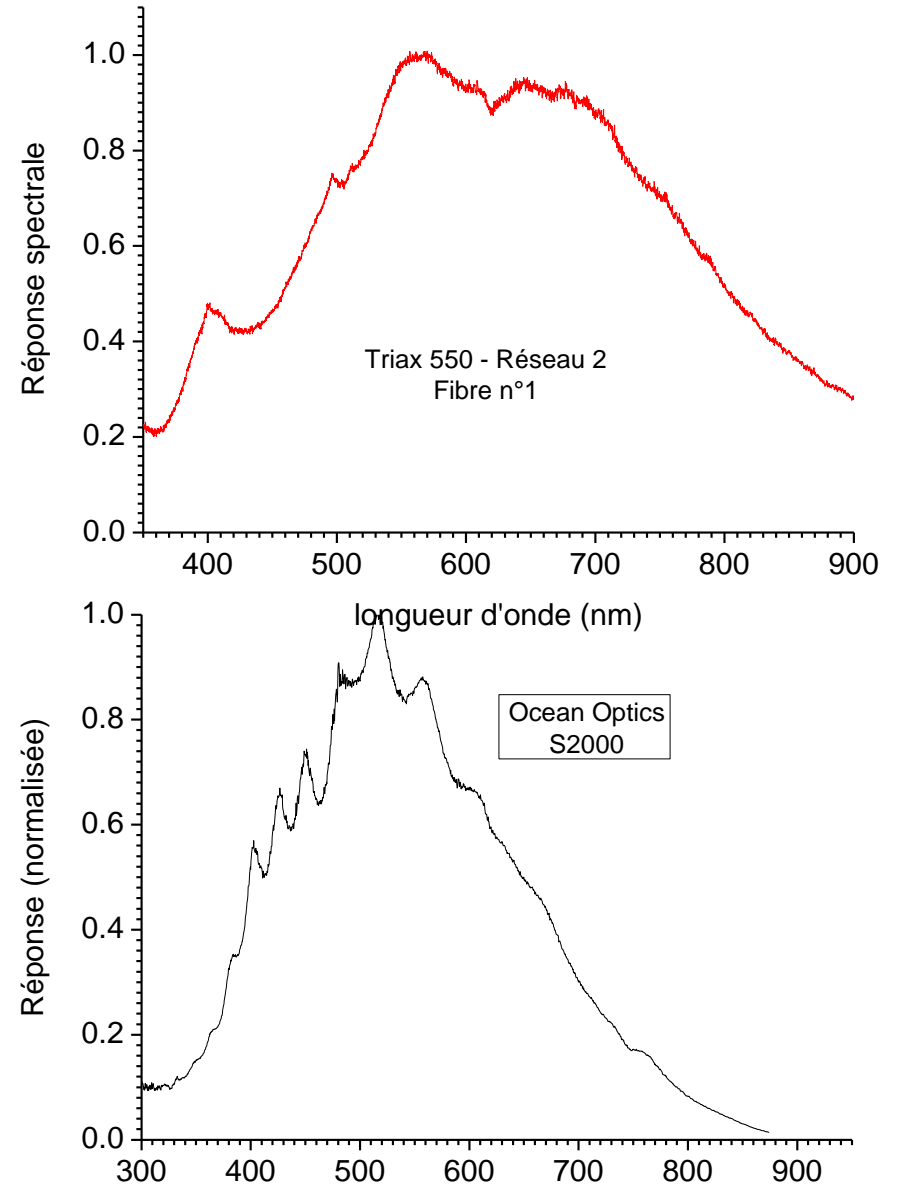
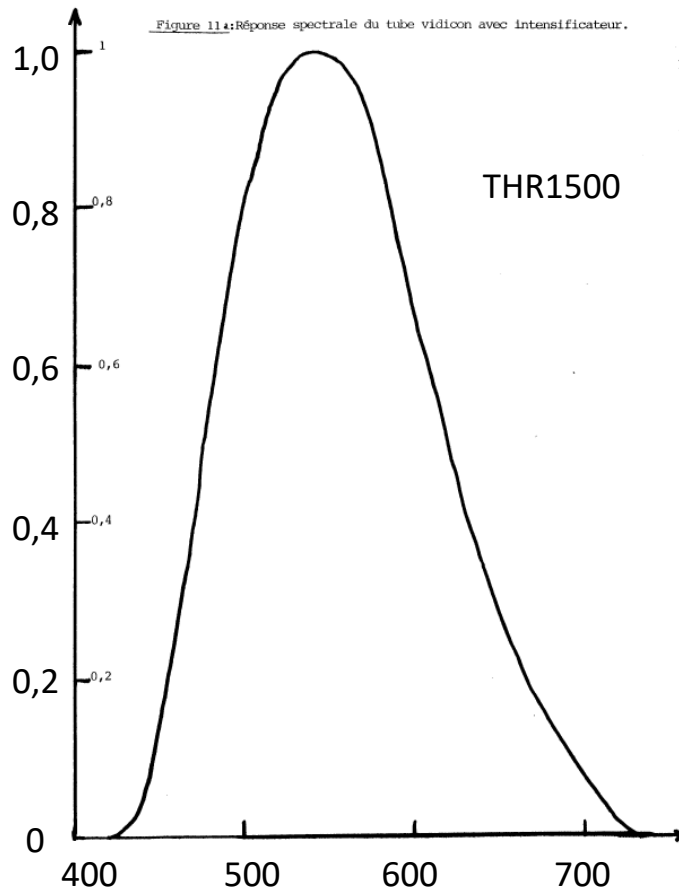
Possibilité d'auto-absorption pour  $n_e > 10^{19} \text{ cm}^{-3}$



# OES – Importance de la réponse spectrale du système

## Qu'est-ce que la réponse spectrale d'un ensemble OES ?

Traduit la sensibilité du système en fonction de la longueur d'onde

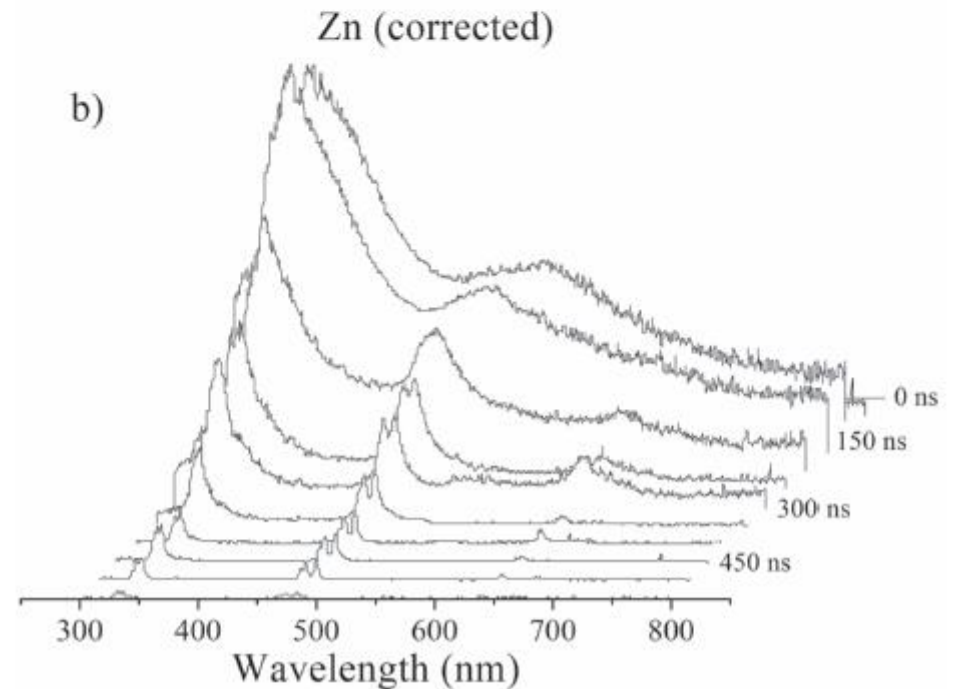
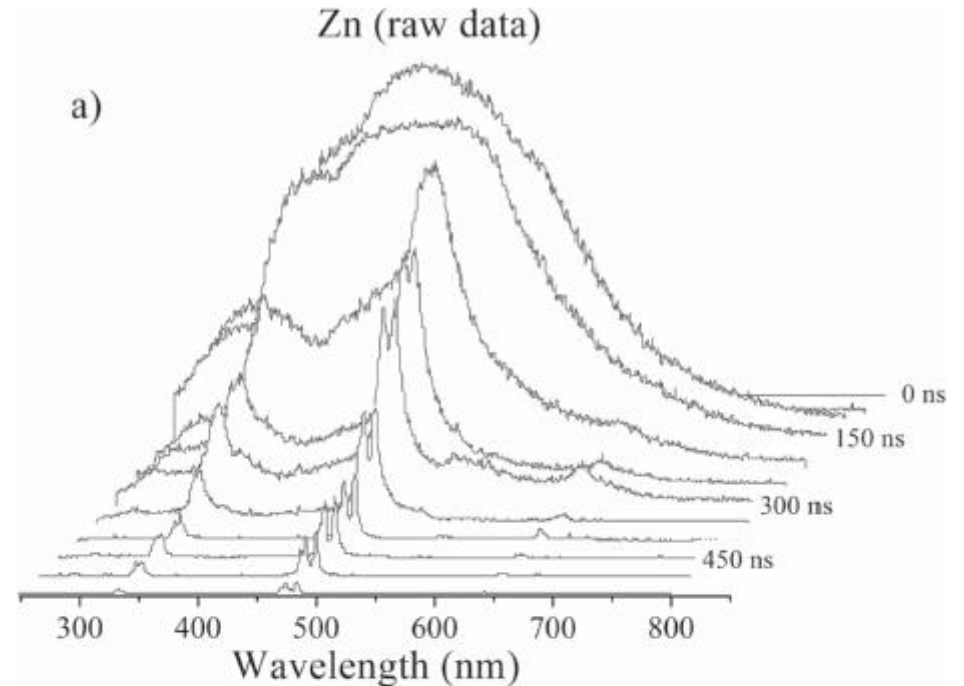


# OES – Importance de la réponse spectrale du système

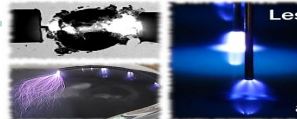
Décharge pointe-pointe entre deux électrodes de Zn dans l'azote liquide.

(a) spectre d'émission dans le visible non corrigé

(b), spectre corrigé de la réponse spectrale



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



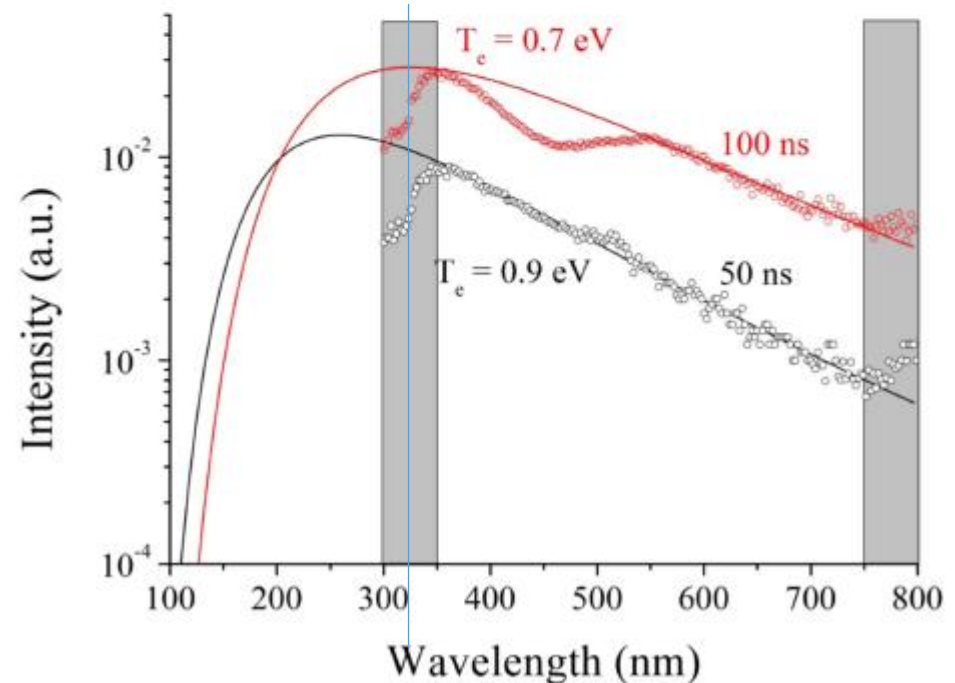
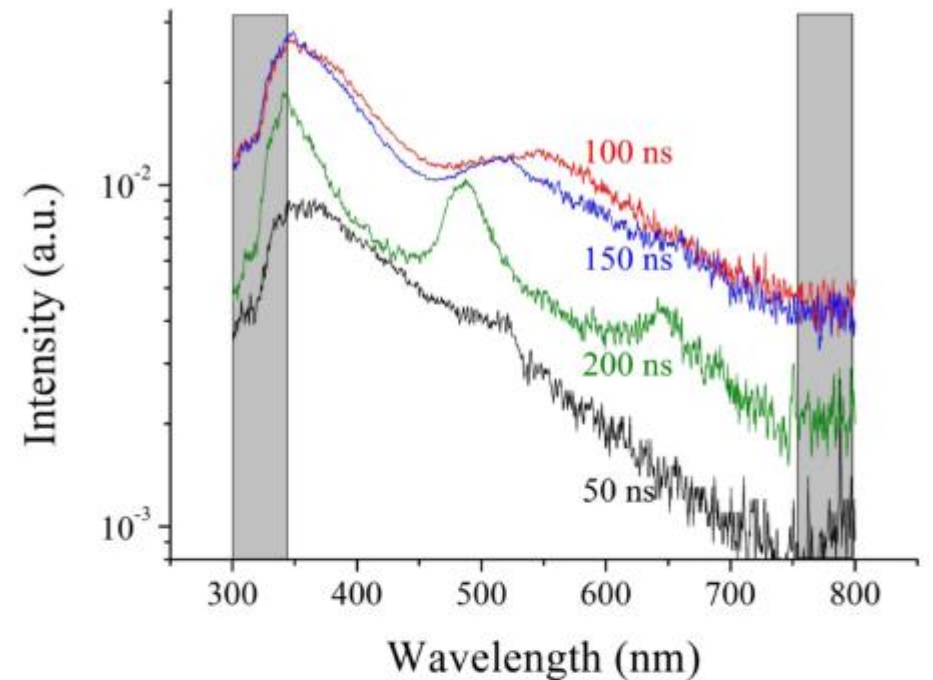
# OES – Importance de la réponse spectrale du système

Décharge pointe-pointe entre deux électrodes de Zn dans l'azote liquide.

(a) Spectre corrigé à différents instants ( $t=0$  correspond à la fin de l'impulsion de HT)

(b) Simulation du fond continu par un rayonnement de Planck

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



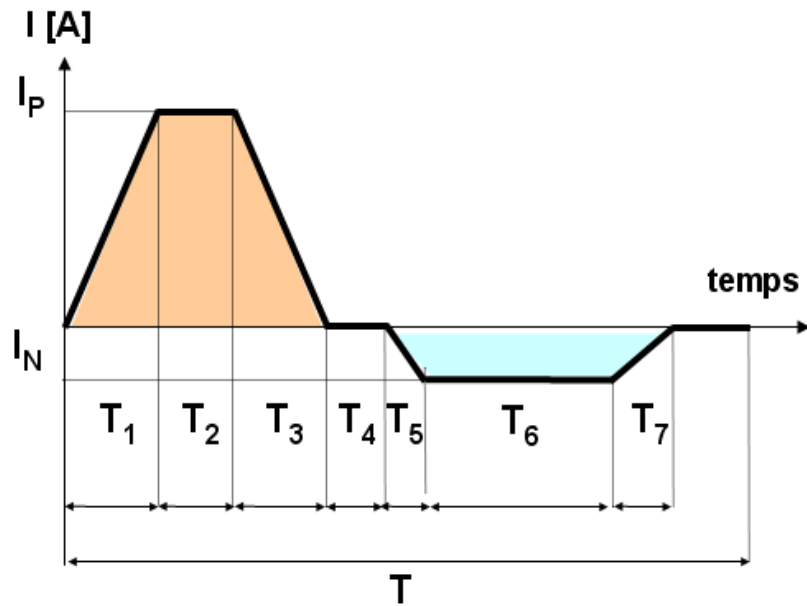
# Plasmas électrolytiques

Plasmas pulsés (bipolaires)

Electrolytes conducteurs

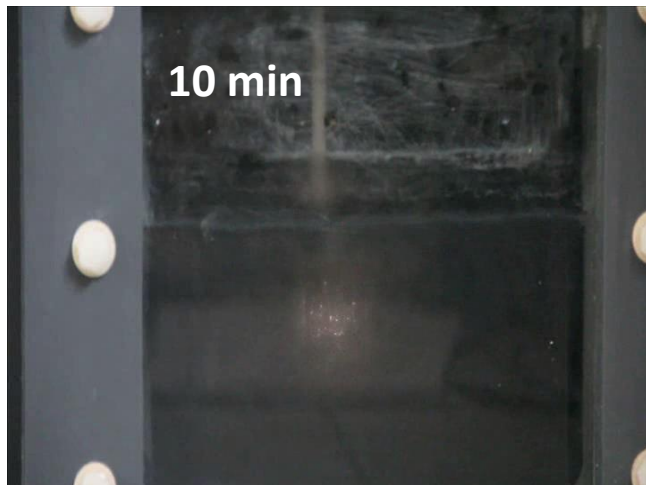
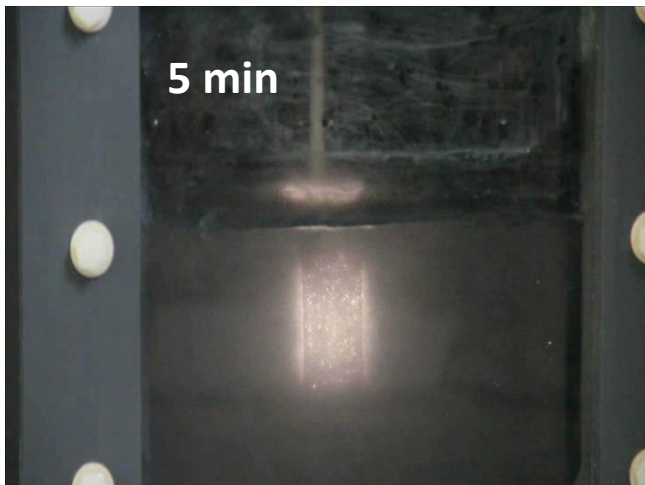
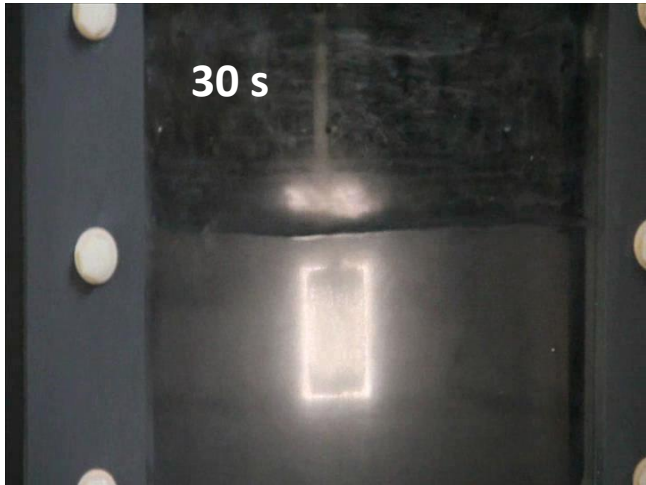
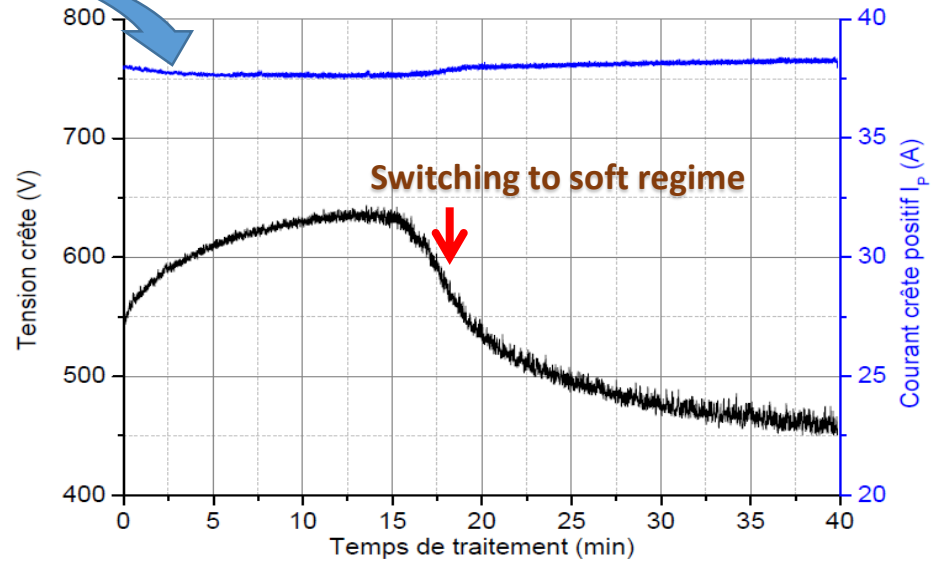
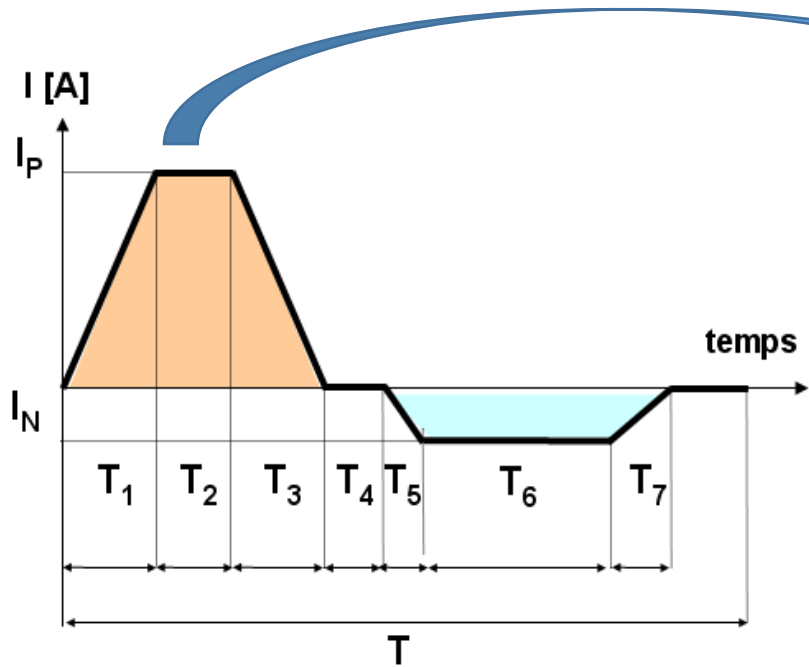
Pas de maîtrise de l'amorçage ni en temps, ni en espace

# Plasmas électrolytiques



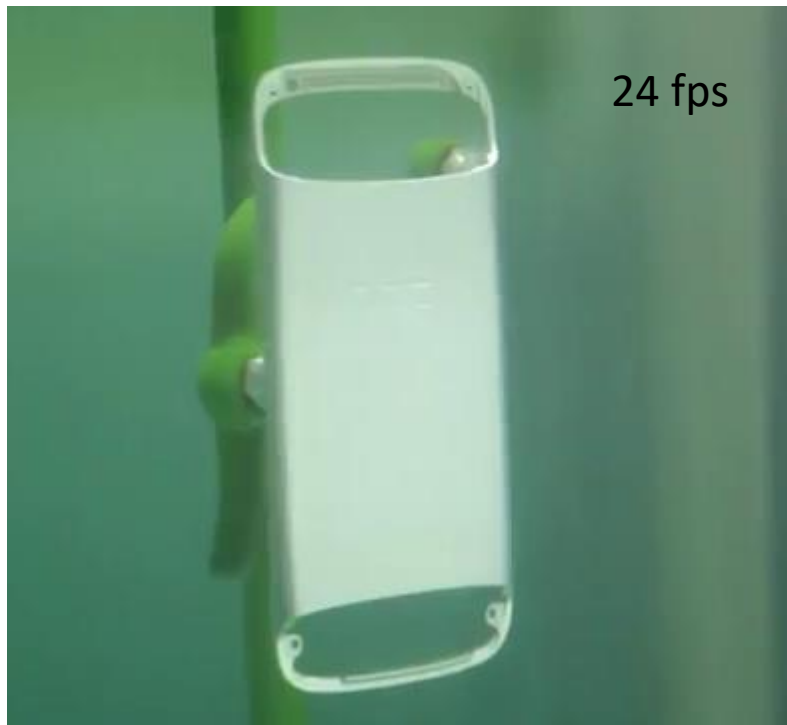
$$r = \frac{q_p}{q_n} = \frac{\int_0^{T_1+T_2+T_3} I_p \cdot dt}{\int_{T_1+T_2+T_3}^T I_n \cdot dt}$$

# Plasmas électrolytiques



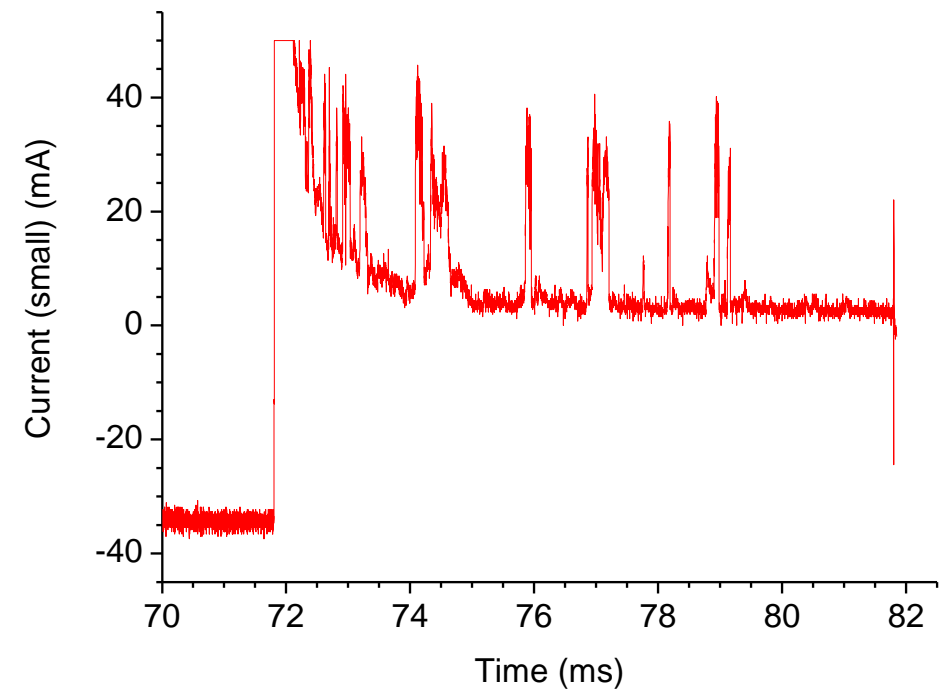
# Plasmas électrolytiques

Exemple : Oxydation micro-arc (plasma electrolytic oxidation)



HTC<sup>®</sup> phones

<https://www.youtube.com/watch?v=ZPZ7y1EDKvk>



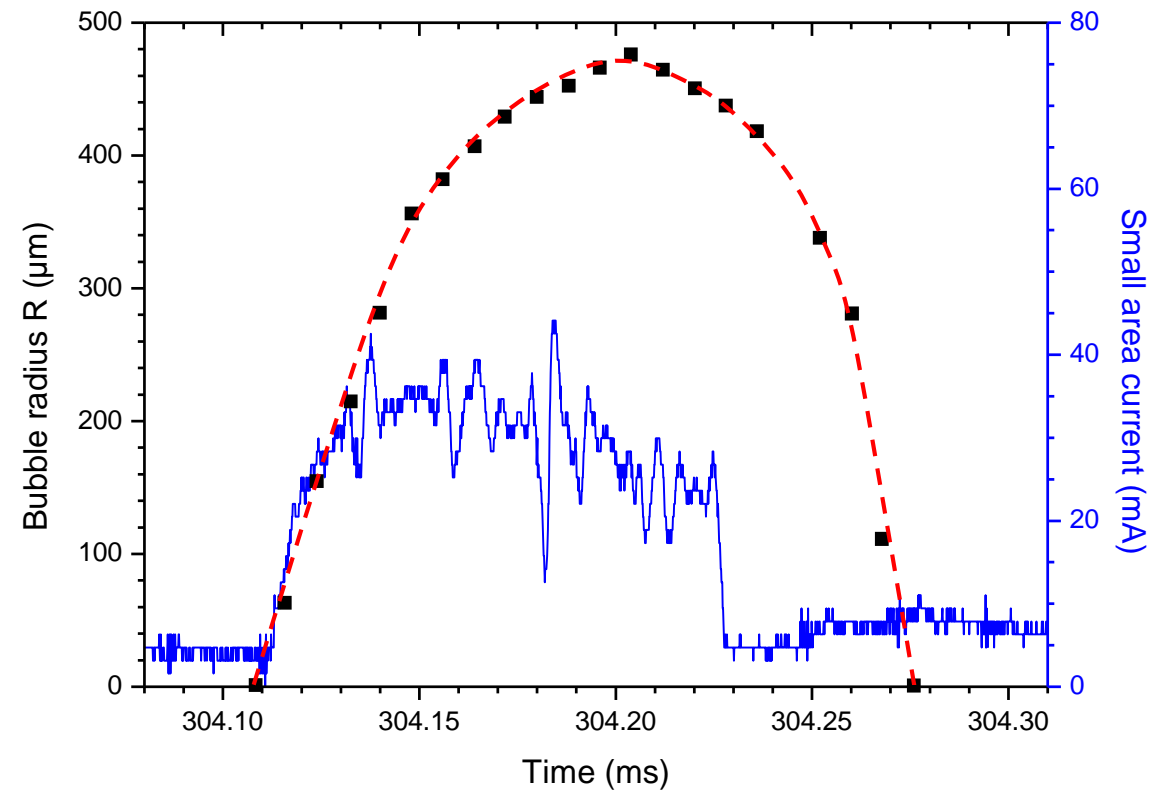
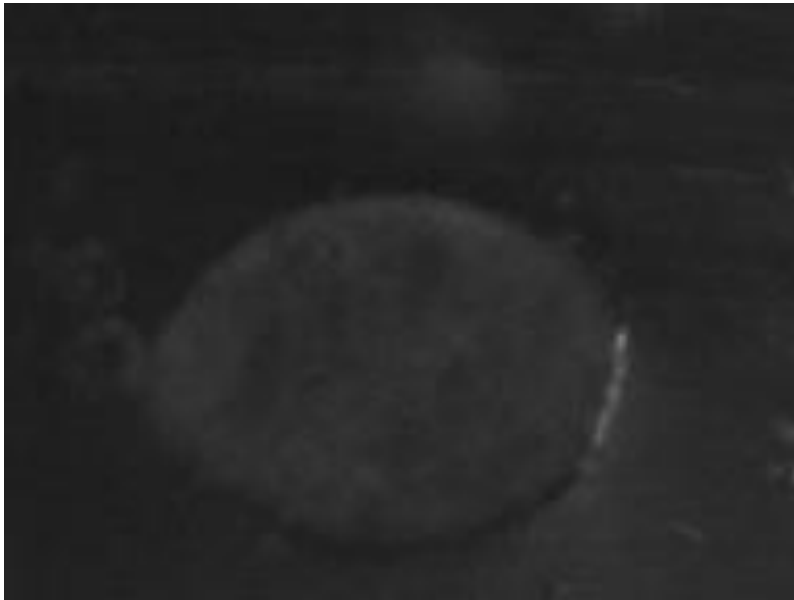
# Interface plasma-liquide – Dynamique des bulles

Exemple : Oxydation micro-arc (plasma electrolytic oxidation)

125 kfps

$\Delta t \sim 8 \mu s$  Durée totale  $\sim 2700 \mu s$

1,5 mm





# Interface plasma-liquide – Dynamique des bulles

Exemple : Oxydation micro-arc (plasma electrolytic oxidation)

Equation de Rayleigh-Plesset

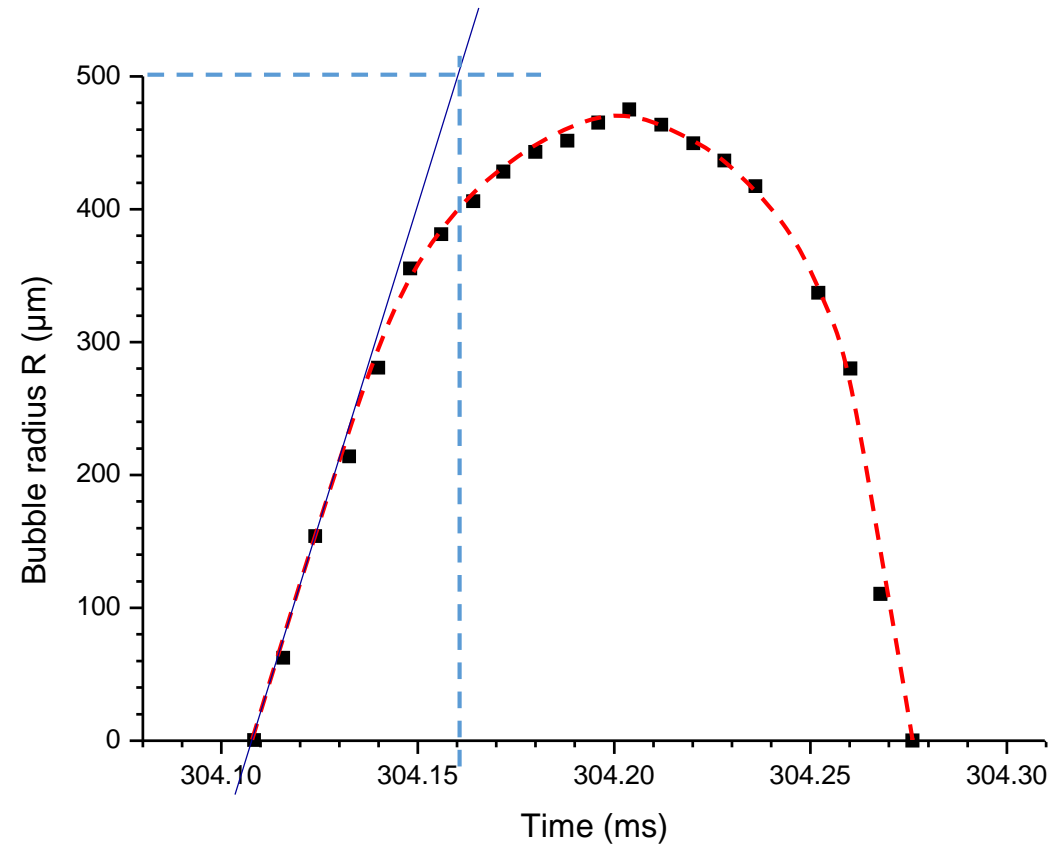
$$\frac{\Delta P}{\rho_L} = R \left( \frac{d^2 R}{dt^2} \right) + \frac{3}{2} \left( \frac{dR}{dt} \right)^2 + \frac{4\mu_L}{R} \left( \frac{dR}{dt} \right) + \frac{2\gamma}{\rho_L R}$$

Croissance initiale

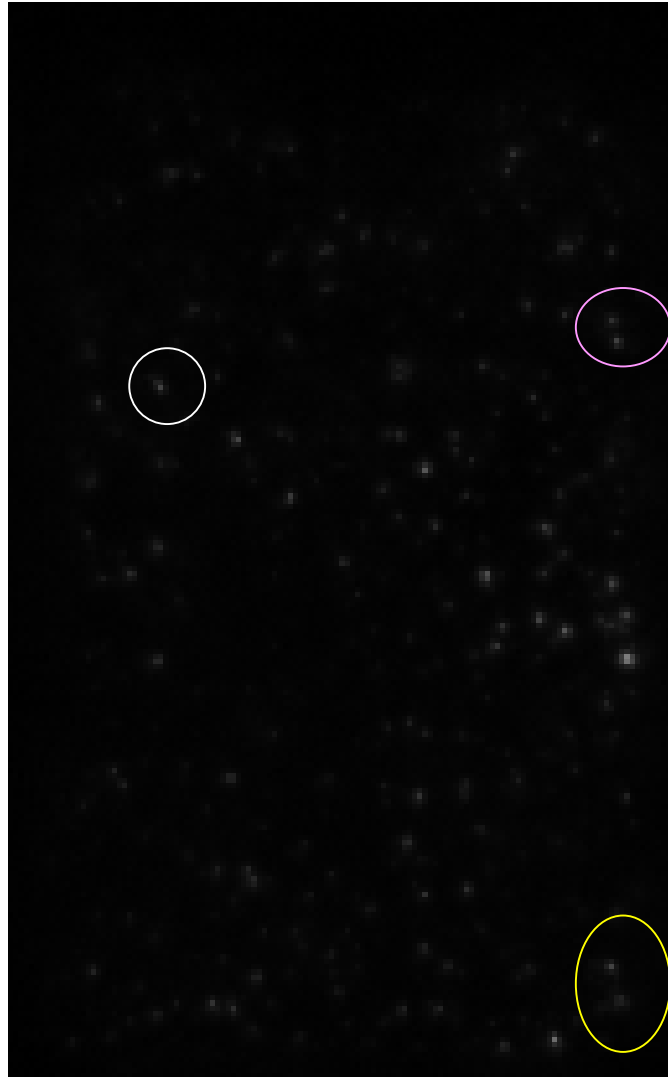
Vitesse d'expansion constante

$$\frac{dR}{dt} \cong 10 \text{ m/s}$$

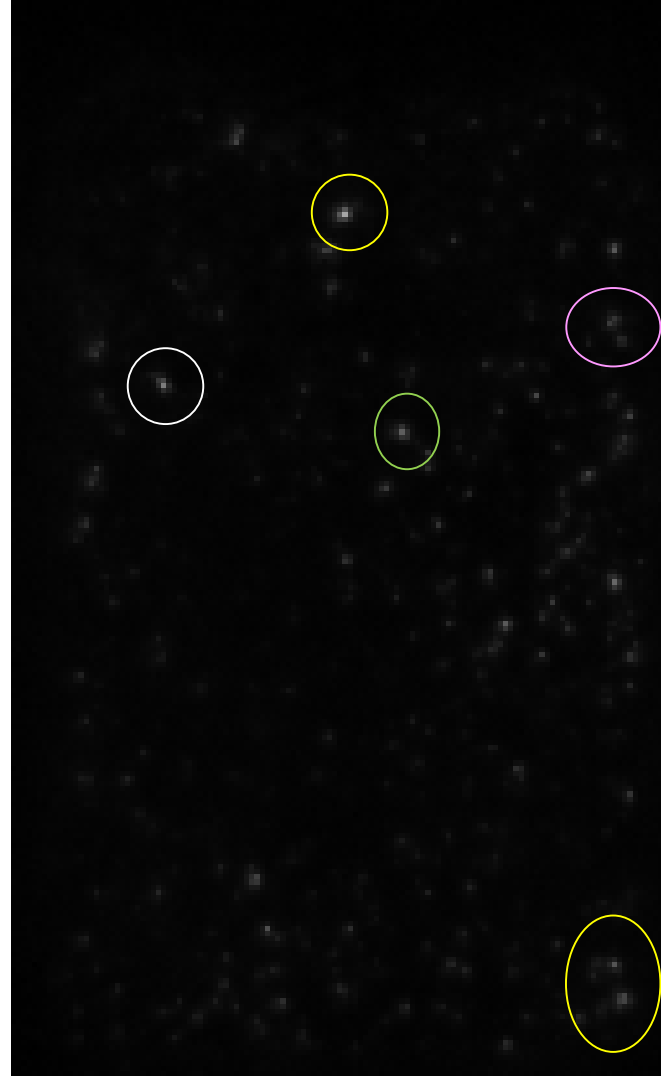
➔  $\Delta P = 1.5 \text{ bar}$



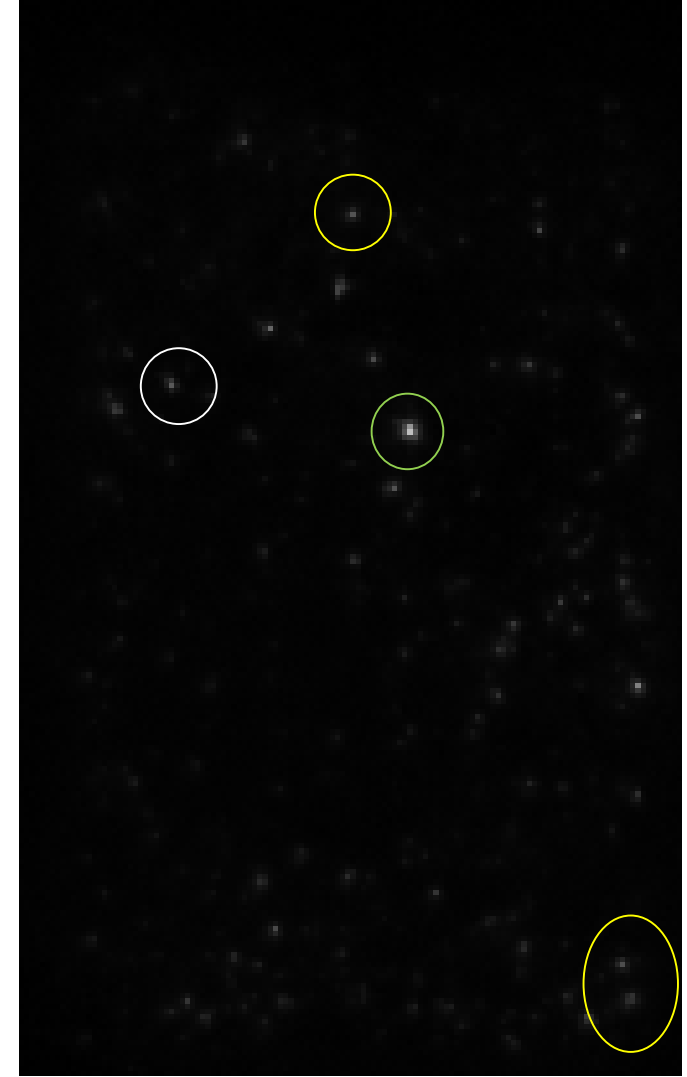
# Vidéo ultra-rapide (> 100 000 images/s)



$t_0$

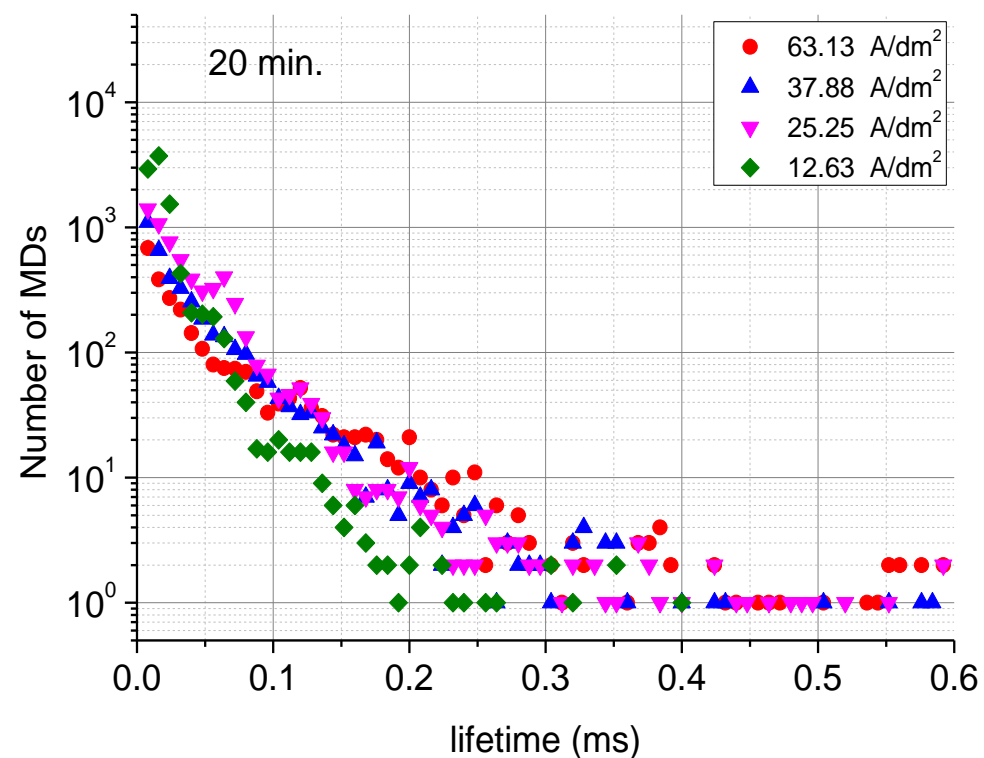
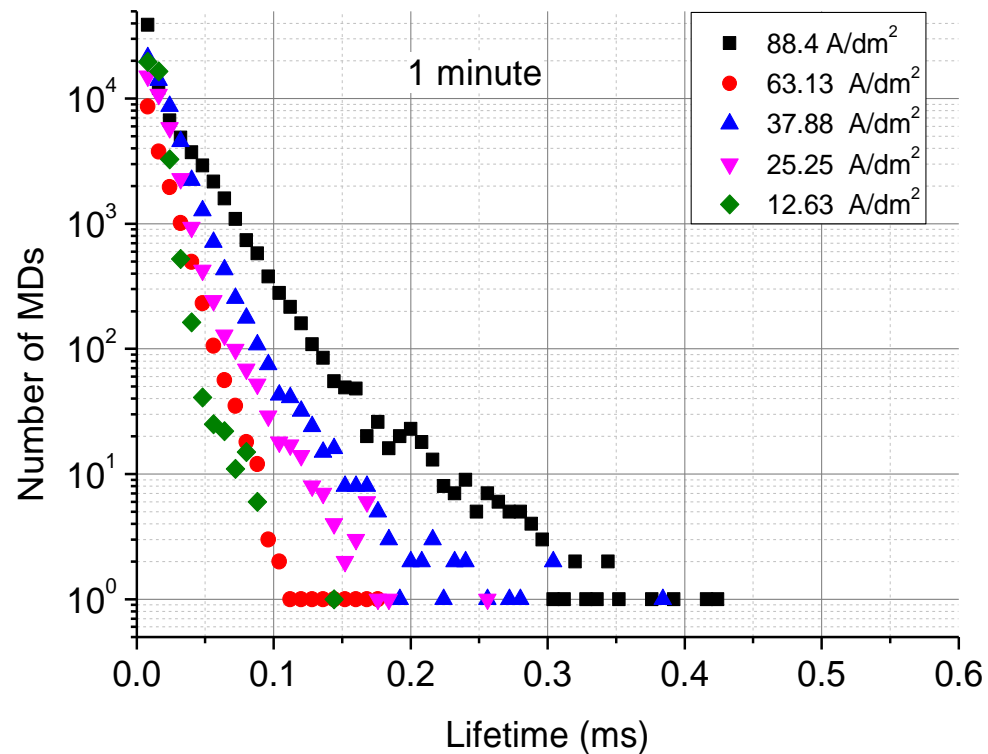


$t_0 + 8 \mu\text{s}$



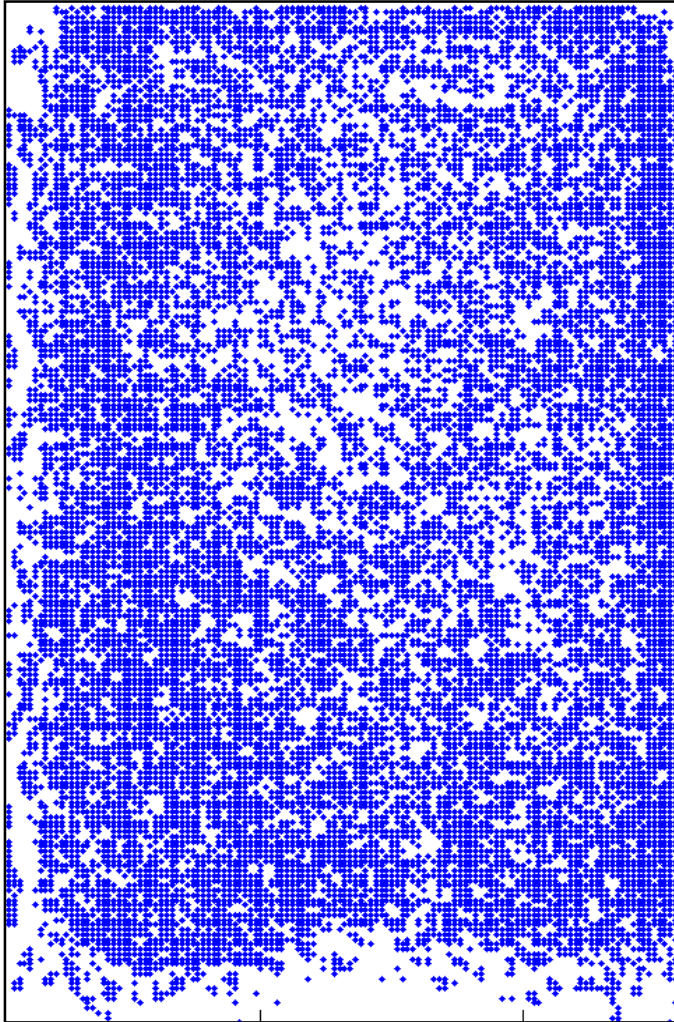
$t_0 + 16 \mu\text{s}$

# Vidéo ultra-rapide (> 100 000 images/s)

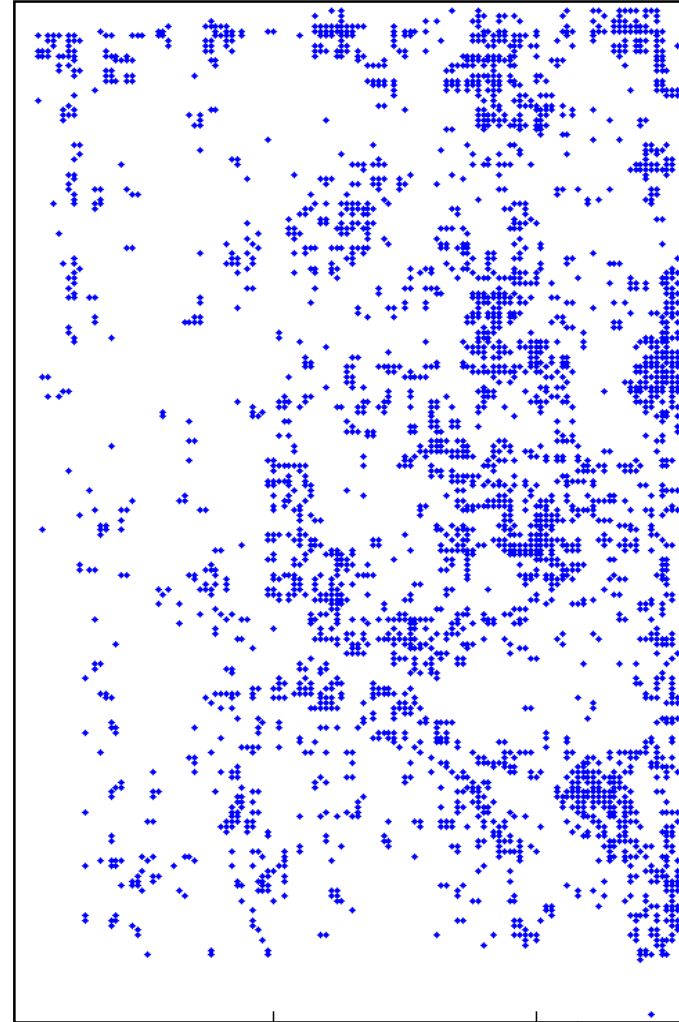


# Vidéo ultra-rapide (> 100 000 images/s)

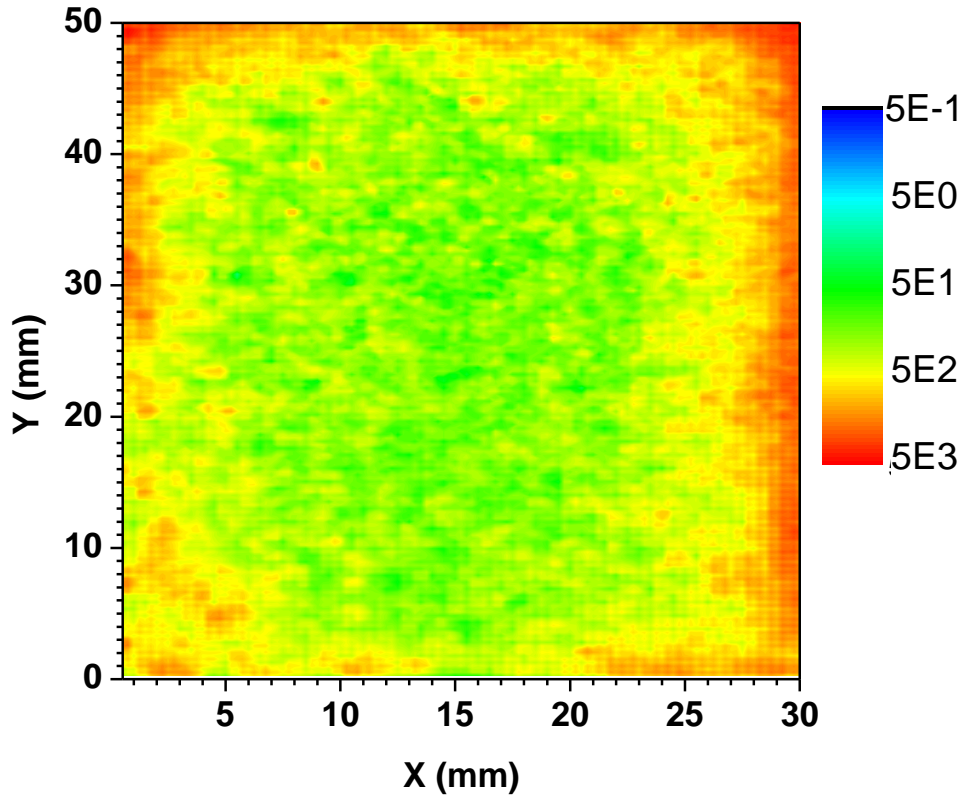
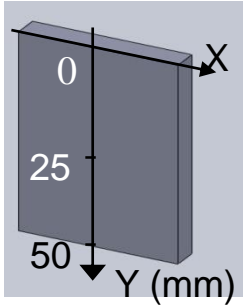
1 minute



30 minutes



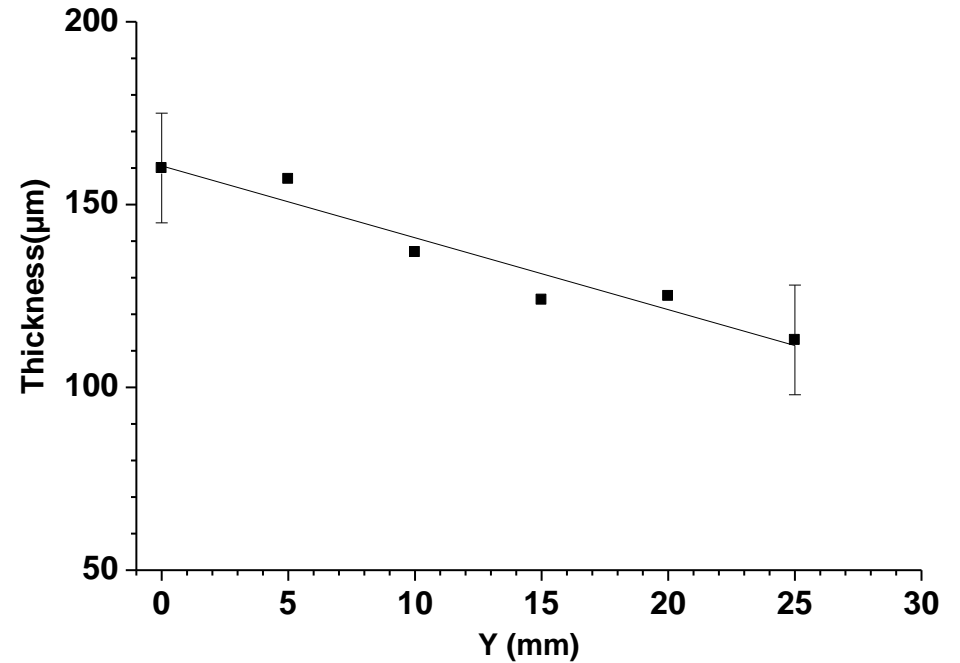
# Vidéo ultra-rapide (> 100 000 images/s)



*Distribution des MDs en surface de l'échantillon, intégrée sur 20 min de traitement (Notez l'échelle log)*

Effets de bord

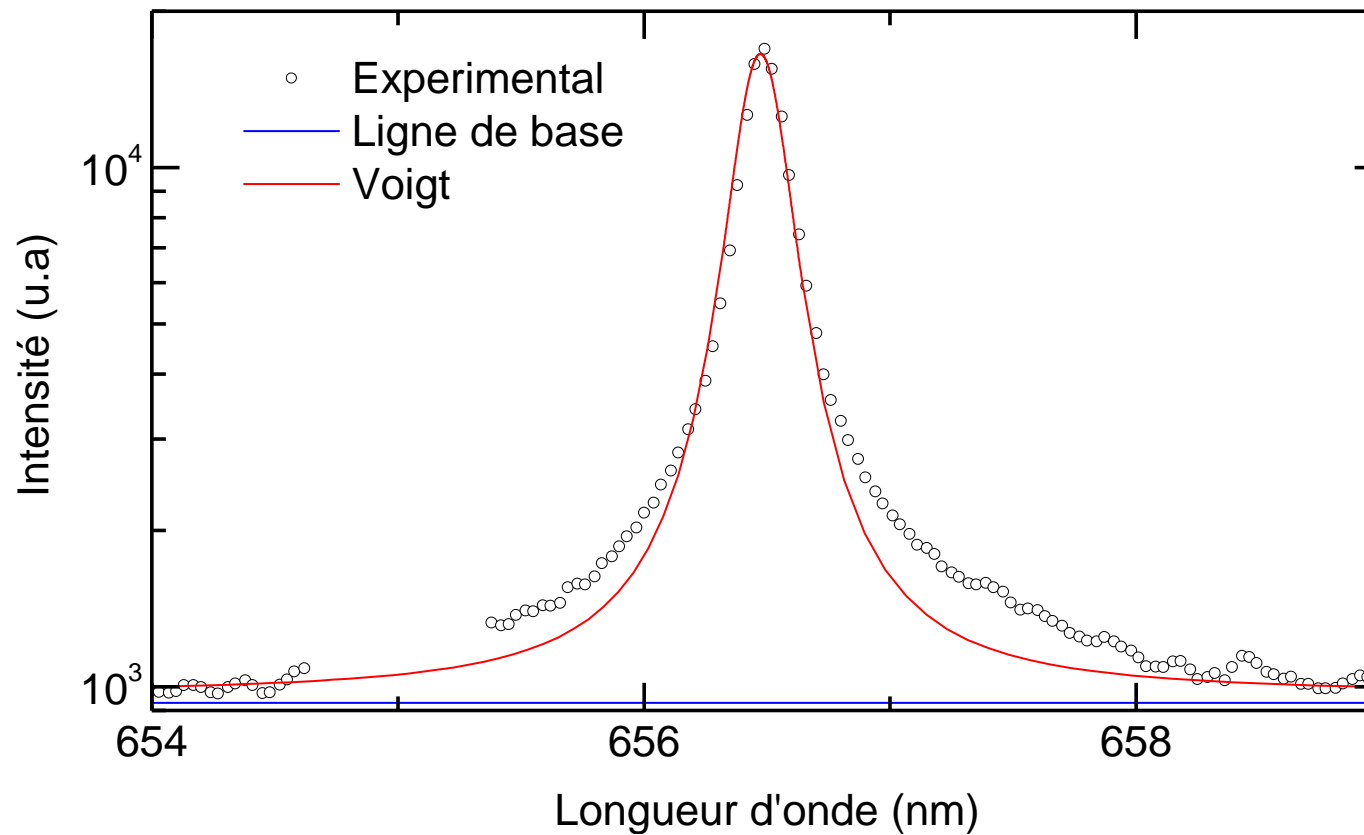
Inhomogénéité en épaisseur de la couche



# OES – Profils de raies

- Profil des raies spectrales

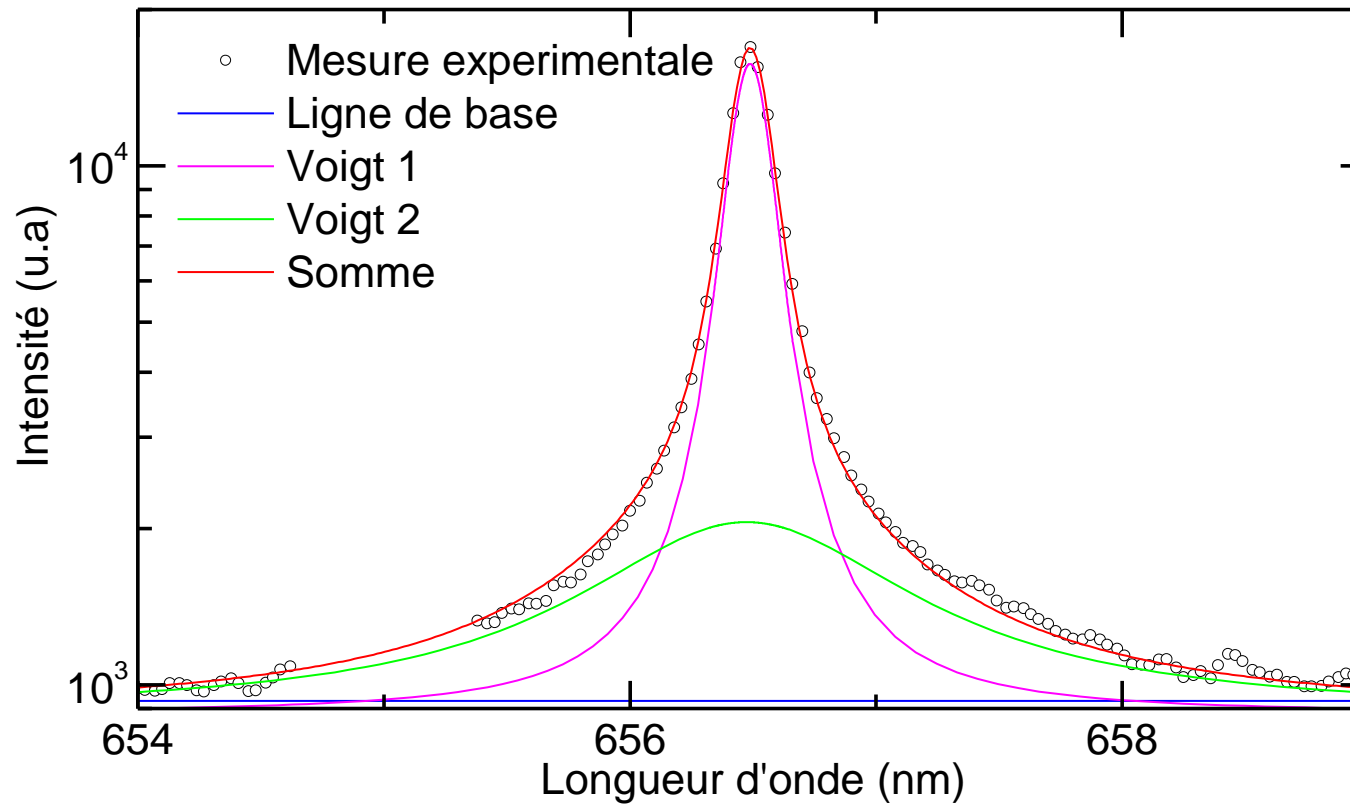
- ✓ Densité électronique (effet stark)
- ✓ Température des neutres (Doppler, résonance)



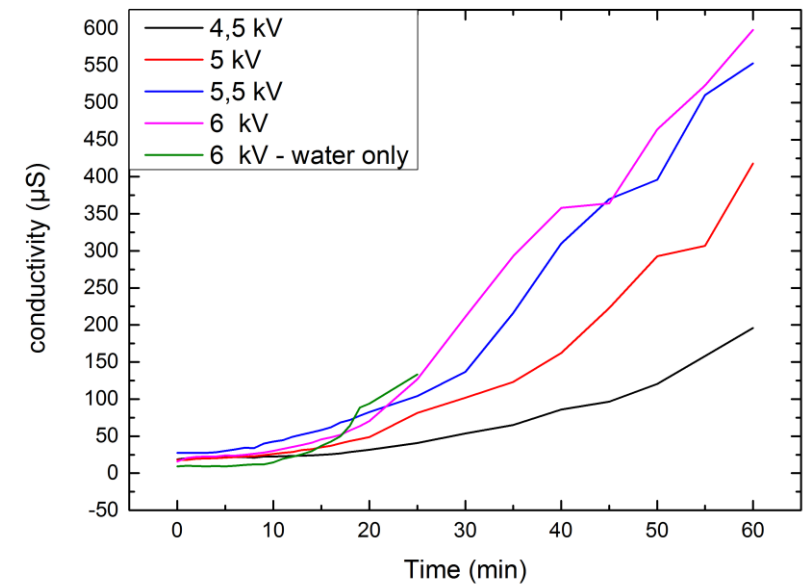
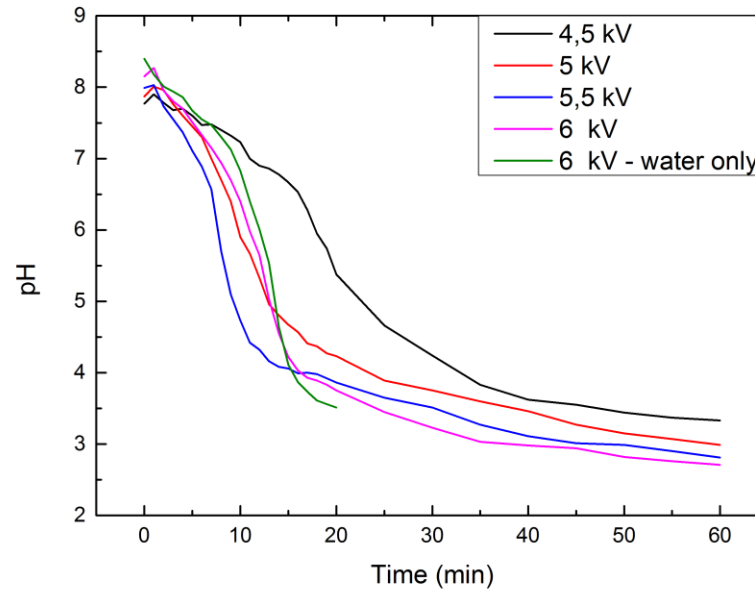
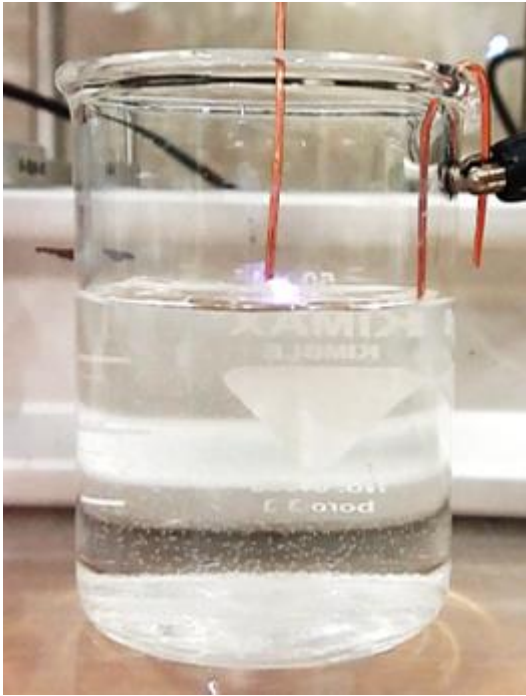
# OES – Profils de raies

- Profil des raies spectrales

- ✓ Densité électronique (effet stark)
- ✓ Température des neutres (Doppler, résonance)



# Modification du liquide sous l'effet du plasma





# Modification du liquide sous l'effet du plasma

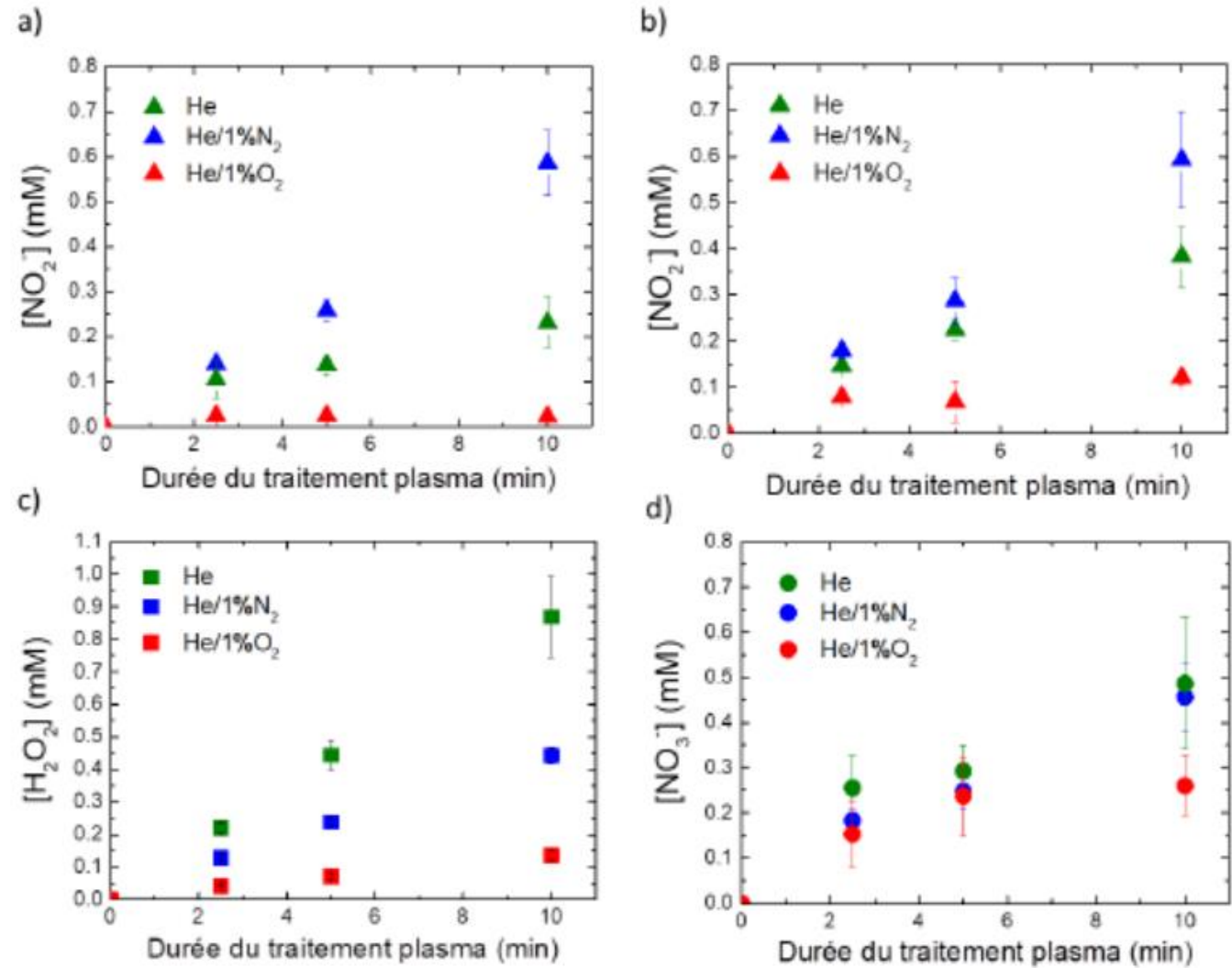


Figure 3.14 : Concentrations générées dans du PBS (pH 7,4 ; volume initial 2 mL), pour les plasmas He, He/1%N<sub>2</sub>, He/1%O<sub>2</sub> en fonction du temps de traitement. a) et b) ions nitrites NO<sub>2</sub><sup>-</sup> ; c) peroxyde d'hydrogène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ; d) ions nitrates NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. a) et d) sont issues de mesures de spectroscopie d'absorption UV. b) et c) sont issues de mesures d'électrochimie.

# Comportement du liquide sous l'effet du champ appliqué

Champ de claquage dépend de la durée d'impulsion

$$E_c = K.t^{-1/3}$$

$K = f(\text{géométrie de l'électrode})$

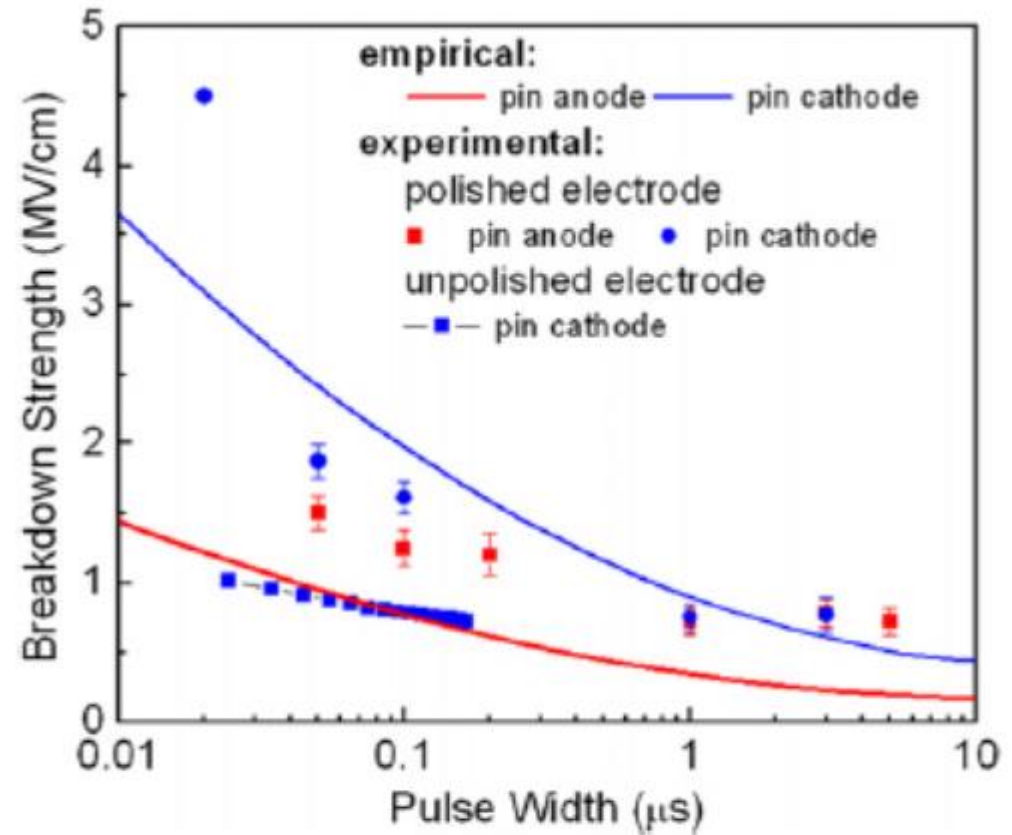


Figure 3. Breakdown electric field (dielectric strength) of distilled water versus pulse width (experimental results and scaling law curves) for polished electrodes and for electrodes with surface roughness determined by multiple electrical discharges [6].

K Schoenbach et al, PSST 17 (2008) 024010

# Conclusion

- Phénomènes aux interfaces sont extrêmement complexes
- Etude du plasma indissociable de l'étude des autres milieux (liquide, solide, gaz)
- Problème multiphasique
- Problème multi-physique (plasma, acoustique, fluide, thermique, ...) + chimie
- Problème multi-échelle (ns  $\rightarrow$  s)
- Moyens d'investigation limités (spectroscopie d'émission, imagerie, ombroscopie, mesures I/V)